Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Ciencias Físicas
Escuela Profesional de Física

Aplicación de la Técnica Óptica en 3D para Fluorescencia de Rayos-X dispersiva en energía

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Paolo Giovanni TATAJE BAZALAR

ASESOR

Dr. Jorge Aurelio BRAVO CABREJOS

Lima, Perú

2024



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Tataje, P. (2024). *Aplicación de la Técnica Óptica en 3D para Fluorescencia de Rayos-X dispersiva en energía*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Paolo Giovanni Tataje Bazalar
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	73449471
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-4980-394X
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Jorge Aurelio Bravo Cabrejos
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	06646670
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-5231-0903
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Whualkuer Enrique Lozano Bartra
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08212392
Miembro del jurado I	
Nombres y apellidos	Moisés Humberto García Santiváñez
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09426075
Datos de investigación	
Línea de investigación	A.2.1.2. Arqueometría
Grupo de investigación	No aplica.

Agencia de financiamiento	Proyectos de Programa de Promoción de Tesis de Pregrado Año 2017 Cod: B17130564b Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Ubicación geográfica de la investigación	Universidad Nacional Mayor de San Marcos Facultad de Ciencias Físicas 12°03'36.5"S 77°04'53.9"W de longitud y -12.060126, -77.081642 de latitud.
Año o rango de años en que realizó la investigación	2017-2024
URL de disciplinas OCDE	1.03.04 -- Física nuclear https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.04 1.03.01 – Física atómica, molecular y química https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.01

UNMSM
Firmado digitalmente por SANCHEZ ORTIZ Jesus Felix FAU 20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 18.03.2025 16:12:03 -05:00

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 16:00 horas del Viernes 20 de diciembre de 2024, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra (Presidente), Mg. Moisés Humberto García Santiváñez (Miembro Titular), Dr. Jorge Aurelio Bravo Cabrejos (Asesor) y Mg. Julio Mariano Chicana López (Miembro Suplente), se dió inicio a la Sesión Pública de Sustentación de la Tesis para optar el Título Profesional de Licenciado en Física (Art. 45.2 de la Ley N° 30220), del bachiller:

PAOLO GIOVANNI TATAJE BAZALAR

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó al bachiller Paolo Giovanni Tataje Bazalar a realizar una exposición de la Tesis titulada: **"Aplicación de la Técnica Óptica en 3D para Fluorescencia de Rayos-X dispersiva en energía"**.

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente, invitó al bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado el Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra, invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al resultado de la deliberación. Ha obtenido la calificación de:

18	DIECIOCHO	APROBADO CON HONORES
(NÚMERO)	(LETRAS)	(MENCIÓN)

Finalmente, el Presidente del Jurado, propone al consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al bachiller Paolo Giovanni Tataje Bazalar. Siendo las 17:20 horas, se levanta la sesión.

Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra
Presidente

Mg. Moisés Humberto García Santiváñez
Miembro Titular

Dr. Jorge Aurelio Bravo Cabrejos
Asesor

Mg. Julio Mariano Chicana López
Miembro Suplente

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú, Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

CALIFICACIÓN DEL JURADO

Paolo Giovanni Tataje Bazalar

SUSTENTACIÓN DE TESIS

"Aplicación de la Técnica Óptica en 3D para Fluorescencia de Rayos-X dispersiva en energía"

JURADO CALIFICADOR	NOTA	FIRMA
Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra PRESIDENTE	18	
Mg. Moisés Humberto García Santiváñez MIEMBRO TITULAR	18	
Dr. Jorge Aurelio Bravo Cabrejos ASESOR	18	
Mg. Julio Mariano Chicana López MIEMBRO SUPLENTE		
PROMEDIO FINAL	18	

CONDICIÓN :

HORA : 16:00 horas

FECHA : Viernes 20 de diciembre de 2024

Dirección: Calle Germán Amézaga N.º 375 - Lima
Facultad de Ciencias Físicas
Apartado Postal: 14-0149 – Lima 14 Perú

Escuela Profesional de Física
6197000 Anexo 3805
E-mail eapfis@unmsm.edu.pe

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, Jorge Aurelio Bravo Cabrejos en mi condición de asesor acreditado con el Acuerdo de Gestión N° 124-EPF-FCF-24 de fecha 15/octubre/2024 de la tesis, cuyo título es **"Aplicación de la técnica óptica en 3D para fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía",**

presentado por el bachiller Paolo Giovanni Tataje Bazalar para optar el título de Licenciado en Física CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante el software de similitud textual, el documento evaluado cuenta con el porcentaje de 5% de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del grado/ título/ especialidad correspondiente.

Firma del Asesor
DNI: 06646670
Nombres y apellidos del asesor:
Jorge A. Bravo Cabrejos



A mi querido abuelo, que en paz descanse, Fredy Bazalar
A mi querida hija, que en paz descanse, Angelymar Tataje

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que colaboraron directa o indirectamente con el desarrollo de este trabajo:

Principalmente a mis padres, Liliana Bazalar y Luis Tataje; por su ayuda incondicional.

A mi asesor y gran amigo, el Dr. Jorge Bravo Cabrejos por el apoyo y paciencia brindada hacia mi persona durante mis años como estudiante y mientras se desarrolló este trabajo de tesis.

Al Programa de Promoción de Tesis de Pregrado de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM) por el apoyo financiero otorgado al presente trabajo.

Al Laboratorio de Arqueometría del Instituto de Investigación de Física de la UNMSM por brindarme su apoyo en el desarrollo de este trabajo, sustancialmente en el desarrollo teórico y experimental.

Al Laboratorio de Análisis por Activación Neutrónica del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), en especial al Mg. Pablo Mendoza por su invaluable aporte y colaboración en el desarrollo experimental. A mis profesores Ramón Soto y Oscar Baltuano, por su constante ayuda durante mi estadía universitaria.

Lista de abreviaturas

FRX: Fluorescencia de Rayos-X

SDD: Detector de Deriva de Silicio

NIST: Instituto Nacional de Normas y Tecnología

FWHM: Ancho a Media Altura.

IPEN: Instituto Peruano de Energía Nuclear.

UNMSM: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Índice de contenidos

Agradecimientos ii

Lista de abreviaturas iii

Índice de contenidos iv

Índice de figuras vii

Índice de tablas ix

Resumen x

Abstract xi

1. Introducción 1
- 1.1. Antecedentes . . . 2
- 1.2. Justificación . . . 2
- 1.3. Objetivos . . . 2
- 1.4. Planteamiento del Problema . . . 2

2. Conceptos Matemáticos 3
- 2.1. Introducción . . . 3
- 2.2. Mínimos cuadrados lineales (Método de matriz inversa) . . . 3
- 2.3. Interpolación líneal . . . 5
- 2.4. Función de distribución Gaussiana . . . 5
- 2.5. Función de distribución Lorentziana . . . 5
- 2.6. Función de distribución PseudoVoigt . . . 6
- 2.7. Chi-cuadrado (χ^2) . . . 6

3. Conceptos Físicos 7
- 3.1. Introducción . . . 7
- 3.2. Interacción de la radiación electromagnética con la materia . . . 7
  - 3.2.1. Efecto fotoeléctrico . . . 7
  - 3.2.2. Dispersión . . . 8
- 3.3. Sección eficaz microscópica o por átomo . . . 9
- 3.4. Coeficiente de atenuación lineal y másico . . . 9
- 3.5. Ecuación de transferencia radiativa . . . 10
  - 3.5.1. Atenuación de la radiación . . . 11
- 3.6. Producción de rayos-X . . . 11

3.6.1. Producción de rayos-X característicos . . . 11
3.6.2. Producción continua de rayos-X o bremsstrahlung . . . 12
3.7. Polarización de la materia . . . 13
3.7.1. Dipolos inducidos . . . 13
3.7.2. Polarización . . . 13
3.8. Polarización de la radiación electromagnética . . . 13

4. Técnica de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía 15
4.1. Introducción . . . 15
4.2. Conformación de la técnica . . . 15
4.2.1. Fuente de alta tensión . . . 15
4.2.2. Tubo de rayos-X . . . 15
4.2.3. Detector de radiación . . . 16
4.2.4. Preamplificador . . . 16
4.2.5. Amplificador . . . 16
4.2.6. Analizador de altura de pulso . . . 16
4.2.7. Analizador multicanal . . . 16
4.2.8. Interfaz del sistema . . . 17
4.2.9. Espectro de fluorescencia de rayos-X . . . 17
4.3. Caracterización en fluorescencia de rayos-X . . . 18
4.3.1. Análisis cualitativo . . . 18
4.3.2. Análisis cuantitativo . . . 18

5. Técnica óptica en 3D para fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía 21
5.1. Introducción . . . 21
5.2. Portamuestra . . . 21
5.3. Caracterización de materiales . . . 24
5.3.1. Espectro del portamuestra . . . 25
5.3.2. Espectro del blanco de Ag . . . 25
5.3.3. Espectro del colimador del detector . . . 26
5.4. Modelamiento de la técnica . . . 27
5.4.1. Calibración de los canales en energía . . . 28
5.4.2. Calibración del FWHM por energía . . . 30
5.4.3. Interpolación de los coeficientes de atenuación . . . 32
5.4.4. Función de distribución energética . . . 34
5.4.5. Densidad de la muestra . . . 35
5.4.6. Picos de rayos-X característicos . . . 35
5.4.7. Picos de escape . . . 36
5.4.8. Picos suma . . . 36
5.4.9. Conformación de los picos . . . 37
5.4.10. Estimación del Chi-cuadrado χ^2 . . . 39

6. Resultados y Análisis 40
6.1. Introducción . . . 40
6.2. Resultados para el modelo convencional . . . 40
6.3. Resultados para el modelo polarizado . . . 42
6.4. Análisis de los resultados . . . 44

7. Conclusiones **50**
7.1. Recomendaciones 50
7.2. Trabajos futuros 51

A. Demostración de la ecuación de dispersión Compton **52**

B. Solución a la ecuación de producción de rayos-X característicos por el método de parámetros fundamentales **54**

C. Deducción de la densidad de una muestra **55**

D. Demostración del patrón de emisión de radiación por un electrón acelerado. **57**

E. Solución a la ecuación de producción de rayos-X de escape **59**

F. Modelo de la distribución de picos suma en FRX **62**
F.0.1. Caso de máxima eficiencia 63
F.0.2. Caso de eficiencia reducida 63
F.0.3. Caso de máxima eficiencia multienergética 63
F.0.4. Caso de eficiencia reducida multienergética 64
F.0.5. Obtención experimental del ω 64

G. Deducción de la desviación estándar dependiente de la energía del rayo-X **66**

H. Planos y dimensiones de los componentes del portamuestra **68**

Bibliografía **73**

Índice de figuras

3.1. Descripción gráfica del efecto fotoeléctrico. 8
3.2. Descripción gráfica de la dispersión coherente. 8
3.3. Descripción gráfica de la dispersión incoherente. 9
3.4. Radiación incidente sobre una muestra de grosor x. 11
3.5. Transiciones electromagnéticas permitidas para un átomo ionizado. . . 12
3.6. Componentes de la radiación electromagnética no polarizada. 13
3.7. Componentes de la radiación electromagnética polarizada. 14

4.1. Espectro de una muestra de acrílico. 17
4.2. Análisis cualitativo de una muestra de acrílico. 18
4.3. Representación geométrica del método de parámetros fundamentales. . 19

5.1. Esquema geométrico para polarizar la radiación. 21
5.2. Dirección de polarización y ubicación del detector. 22
5.3. Patrón de dispersión de la radiación polarizada. 22
5.4. Arreglo geométrico del portamuestra. 23
5.5. Portamuestra de acrílico. 23
5.6. Distribución de los componentes en el portamuestra, primera vista. . . 24
5.7. Distribución de los componentes en el portamuestra, segunda vista. . . 24
5.8. Espectro experimental y modelado del portamuestra de acrílico. 25
5.9. Espectro experimental y modelado del blanco de Ag. 26
5.10. Espectro experimental y modelado del colimador del detector. 27
5.11. Interfaz gráfica de usuario para el modelamiento. 28
5.12. Aplicación del módulo mínimos en calibración canales-energía. 30
5.13. Aplicación del módulo mínimos en calibración energía-FWHM. 32
5.14. Coeficientes de atenuación másico del Al. 34
5.15. Representación geométrica del modelo de producción de rayos-X de escape. 36
5.16. Representación del pico de Fe. 38

6.1. Espectro experimental y modelado de la muestra 2709a - San Joaquin Soil. 41
6.2. Espectro experimental y modelado de la muestra 2710a - Montana I Soil. 42
6.3. Espectro experimental y modelado de la muestra 2709a - San Joaquin Soil con técnica de polarizado. 43
6.4. Espectro experimental y modelado de la muestra 2710a - Montana I Soil con técnica de polarizado. 44
6.5. Comparación del análisis 2709a San Joaquin en porcentaje (técnica convencional). 45

6.6. Comparación del análisis 2709a San Joaquin en mug/g (técnica convencional). 45
6.7. Comparación del análisis 2709a San Joaquin en porcentaje (técnica polarizada). 46
6.8. Comparación del análisis 2709a San Joaquin en mug/g (técnica polarizadal). 46
6.9. Comparación del análisis 2710a Montana I Soil en porcentaje (técnica convencional). 47
6.10. Comparación del análisis 2710a Montana I Soil en mug/g (técnica convencional). 47
6.11. Comparación del análisis 2710a Montana I Soil en porcentaje (técnica polarizada). 48
6.12. Comparación del análisis 2710a Montana I Soil en mug/g (técnica polarizadal). 48

D.1. Patrón de emisión de radiación por un electrón acelerado. 58

G.1. Representación del FWHM en la distribución Gaussiana. 66

H.1. Dimensiones del detector "X-123SDD". 68
H.2. Dimensiones del tubo de rayos-X "Mini X-Ray". 69
H.3. Plano del armazón del detector. 69
H.4. Plano de la base del tubo de rayos-X. 70
H.5. Plano del componente estabilizador del tubo de rayos-X. 70
H.6. Plano del contenedor del blanco de Ag. 70
H.7. Plano del contenedor de la muestra. 71
H.8. Gráfica en 2D del recorrido de la radiación entre el blanco y la muestra. 71
H.9. Base del portamuestra. 72

Índice de tablas

5.1. Modelado del espectro de fluorescencia de rayos-X del portamuestra de acrílico 25
5.2. Modelado del espectro de fluorescencia de rayos-X del blanco de plata . 26
5.3. Modelado del espectro de fluorescencia de rayos-X del colimador del detector 27
5.4. Relación de Canales - Energía 29
5.5. Relación de FWHM - Energía 31
5.6. Coeficientes de atenuación para el Al (Aluminio) 33

6.1. Comparación de resultados para 2709a - San Joaquin Soil 41
6.2. Comparación de resultados para 2710a - Montana I Soil 42
6.3. Comparación de resultados para 2709a - San Joaquin Soil con técnica de polarizado 43
6.4. Comparación de resultados para 2710a - Montana I Soil con técnica de polarizado 44
6.5. Límites de detección estimados 49

F.1. Datos de entrada para análisis comparativo en la determinación de ω . 64
F.2. Resultados del análisis comparativo para la determinación de ω 65

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo principal aplicar la técnica de polarizado de la radiación o también llamada técnica óptica en 3D, con la finalidad de eliminar el conteo de fondo en los espectros de fluorescencia de rayos-X.

Para ello, se utilizó un portamuestra construído con un material que no contribuya con el fondo del espectro (acrílico); un arreglo geométrico que permita salvaguardar el polarizado de la radiación proveniente del tubo de rayos-X y finalmente una pastilla de Ag que cumplirá la función de blanco secundario, comportándose en nuestro modelo como una fuente radiactiva.

De forma paralela al trabajo experimental, se desarrolló un software en el lenguaje de programación python que nos permite realizar la calibración de los canales en energía; la calibración del FWHM en energía; la interpolación entre datos para la estimación de los coeficientes de atenuación; conformar los picos de rayos-X característicos; los picos de escape y los picos suma. Todo ello con la finalidad de aplicar el modelo propuesto de manera automática (tanto para la técnica convencional como para la técnica de polarizado).

Finalmente, se realiza la validación de los modelos mediante dos muestras de referencia trazables al NIST, obteniendo los resultados esperados.

Palabras clave: FLUORESCENCIA DE RAYOS-X, POLARIZACIÓN DE LA RADIACIÓN, VALIDACIÓN, PYTHON.

Abstract

The primary objective of this work is to apply the radiation polarization technique, also known as the 3D optical technique, in order to eliminate background counts in X-ray fluorescence spectra.

For this, a sample holder made from a material that does not contribute to the spectrum background (acrylic) was used; a geometric arrangement that safeguards the polarization of radiation from the X-ray tube; and an Ag pellet that serves as a secondary target, acting as a radioactive source in our model.

Parallel to the experimental work, software was developed in the Python programming language to perform channel energy calibration, FWHM energy calibration, data interpolation for attenuation coefficient estimation, characterization of characteristic X-ray peaks, escape peaks, and sum peaks. All of this is aimed at automatically applying the proposed model (for both conventional and polarization techniques).

Finally, the models were validated using two reference samples traceable to NIST, yielding the expected results

Keywords: X-RAY FLUORESCENCE, RADIATION POLARIZATION, VALIDATION, PYTHON

Capítulo 1

Introducción

Los rayos-X son fotones relativamente de gran energía considerados como parte de las radiaciones ionizantes de característica similar a la radiación gamma pero con una especial diferencia en el origen de su producción dado que estos últimos son originados en la estructura nuclear, mientras que los otros en la estructura electrónica de los átomos. Muchas de sus aplicaciones en el ámbito de la caracterización atómica se debe al orden de magnitud en el que se encuentran sus longitudes de onda, la cual es cercana al tamaño de los átomos ($\dot{A}$).

Las aplicaciones de los rayos-X tradicionalmente van desde la medicina, como el radiodiagnóstico; hasta la caracterización de muestras a nivel atómico o molecular, siendo estas la difracción de rayos-X (DRX) y la fluorescencia de rayos-X (FRX) las técnicas más conocidas.

Es de nuestro especial interés la técnica de fluorescencia de rayos-X, la cual consiste en hacer incidir radiación X o gamma sobre una muestra, excitándola y dando lugar a que esta sea capaz de emitir rayos-X caracteríticos cuyas energías dependerán de los elementos que posea dicha muestra. Todos los elementos emiten rayos-X característicos de diferentes energías lo cual permite que esta técnica sea eficaz al momento de analizar la composición química de una muestra determinada.

Convencionalmente, posee un intervalo de sensibilidad que está en el orden de varias partes por millón (ppm). Sin embargo, mediante el presente trabajo se busca ampliar dicho intervalo de sensibilidad aplicando las propiedades de polarización de la radiación electromagnética [1], [2] y como consecuencia de esto eliminar el conteo de fondo que se produce por Bremsstrahlung, observado en los espectros de fluorescencia de rayos-X dispersivo en energía convencional.

Entre las cualidades más relevantes de esta técnica están:

- permite analizar una gran variedad de elementos.
- la muestra no requiere una preparación especial lo cual deriva en uno de sus puntos fuertes pues es considerada una técnica no destructiva [3].

La fluorescencia de rayos-X actualmente es ampliamente utilizada en la biología [4], geología [5], medicina [6], arqueología [7], [8]; etc.

1.1. Antecedentes

- El Laboratorio de Arqueometría cuenta con un equipo de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía de la marca Amptek, el cual posee una fuente con un ánodo de oro (Au) y opera a una energía nominal de 50 keV.
- La reciente modernización del Instituto de Investigación de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

1.2. Justificación

- Estimar la concentración con buena exactitud de los elementos presentes en una muestra analizada es de suma importancia para el reporte seguro de estos.
- Cuantificar elementos de baja concentración o trazas nos permitirá realizar un análisis elemental con mayor exactitud.
- El Laboratorio de Arqueometría contará con su propio programa de estimación de concentraciones elementales por fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía aplicando la técnica de polarización (óptica en tres dimensiones) mediante blanco secundario de plata (Ag).

1.3. Objetivos

- Eliminar el conteo de fondo en los espectros de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía mediante la aplicación de la técnica óptica en tres dimensiones.
- Elaborar un programa de cuantificación mediante el método de parámetros fundamentales para la estimación precisa de los elementos.
- Analizar dos muestras certificas del NIST (National Institute of Standards and Technology) para la validación del programa de cuantificación.

1.4. Planteamiento del Problema

Cada vez que se desee observar y cuantificar elementos con buena exactitud o elementos en bajas concentraciones para muestras de suelos se debe aplicar la presente técnica debido a que ésta posee una mayor sensibilidad con respecto a la técnica convencional.

Por otro lado, el Laboratorio de Arqueometría cuenta con un algoritmo para cuantificar los elementos presentes en una muestra mediante el método de parámetros fundamentales aplicado en la técnica convencional. Sin embargo, mediante este trabajo se busca implementar una interfaz gráfica que permita automatizar el proceso de cuantificación tanto como para la técnica convencional, así como en la técnica de óptica en tres dimensiones.

Capítulo 2

Conceptos Matemáticos

2.1. Introducción

Se describirán, a continuación, los conceptos matemáticos usados para dar desarrollo al modelamiento propuesto en el presente trabajo. Tales como: el ajuste polinómico usado, la interpolación de datos, la conformación de picos, etc.

2.2. Mínimos cuadrados lineales (Método de matriz inversa)

Definimos un arreglo matemático [9]:

$$y = a_0x_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + ... + a_mx_m + e \tag{2.1}$$

Donde tenemos que: $x_0, x_1, ..., x_m$ representan a $m + 1$ variadas funciones. Mientras que por otro lado, $a_0, a_1, ..., a_m$ representan a los coeficientes lineales que ajustan a la funciones anteriores a una función "y" con la condición de que la suma de los errores sea la mínima posible, es decir $\sum_{i=1}^{n} {e_i}^2 = min$ [9], [10].
Podemos representar la -Ecuación 2.1- en forma matricial:

$$\{Y\} = [X]\{A\} + \{E\} \tag{2.2}$$

Con:

$$\{Y\}^T = [y_1\ y_2\ ...\ y_n]$$

$$\{A\}^T = [a_0\ a_1\ ...\ a_m]$$

$$\{E\}^T = [e_1\ e_2\ ...\ e_n]$$

$$[X] = \begin{bmatrix} x_{01} & x_{11} & ... & x_{m1} \\ x_{02} & x_{12} & ... & x_{m2} \\ . & . & ... & . \\ . & . & ... & . \\ . & . & ... & . \\ x_{0n} & x_{1n} & ... & x_{mn} \end{bmatrix}$$

Donde los valores de los coeficientes $\{A\}$ se obtuvieron mediante el siguiente arreglo [9] :

$$\{A\} = [[X]^T[X]]^{-1}\{[X]^T\{Y\}\} \tag{2.3}$$

Si los valores de "y" presentan desviaciones estándar, éstas deben ser incorporadas en el cálculo mediante las ponderaciones de sus respectivas mediciones, caso contrario la ponderación será la misma para todos los valores de "y". La nueva ecuación a minimizar queda como [10], [11] :

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{{e_i}^2}{{\sigma_i}^2} = min \tag{2.4}$$

O también puede mostrarse de la siguiente forma, reemplazando el error por: [9], [10], [11]

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\left(y_i - \sum_{j=0}^{m} a_j x_{ji}\right)^2}{{\sigma_i}^2} = min \tag{2.5}$$

Por simplicidad utilizamos en el presente módulo:

$$\sum_{i=1}^{n} {g_i}^2 \left(y_i - \sum_{j=0}^{m} a_j x_{ji}\right)^2 = min \tag{2.6}$$

Se define la suma de los cuadrados de los residuos como S_r [9] :

$$S_r = \sum_{i=1}^{n} \left(y_i - \sum_{j=0}^{m} a_j x_{ji}\right)^2 \tag{2.7}$$

De la misma manera, se define el error estándar estimado como $S_{y/x}$ [9] :

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{S_r}{n-2}} \tag{2.8}$$

Con n como el número de mediciones de la variable "y".

Por otro lado, se define la suma total de los cuadrados de las diferencias entre los datos y la media como S_t [9] :

$$S_t = \sum \left(y_i - \bar{y}\right)^2 \tag{2.9}$$

Siendo $\bar{y}$ la media de las mediciones.

Con los valores hallados podemos dar forma al coeficiente de determinación mediante r^2 [9]:

$$r^2 = \frac{S_t - S_r}{S_t} \tag{2.10}$$

Para la estimación de las desviaciones estándar asociadas al ajuste, donde se han involucrado las ponderaciones por las desviaciones estándar asociadas a la medición, se define la matriz covariante de la siguiente forma $[{\sigma_{a_{ij}}}^2]$ [9], [10] :

$$[{\sigma_{a_{ij}}}^2] = [[X]^T[X]]^{-1}{S_{y/x}}^2 \tag{2.11}$$

Se sabe que la raiz cuadrada de los elementos de la diagonal de la matriz covariante expresa la desviación estándar asociada al ajuste de los diferentes coeficientes respectivamente [9], [10], [11].

2.3. Interpolación líneal

Definimos dos puntos en un plano bidimensional:

$$P_1 = (x_1, y_1) \tag{2.12}$$

$$P_2 = (x_2, y_2) \tag{2.13}$$

Para hallar el valor de un "y" perteneciente a un "x" cualquiera dentro del intervalo de dominio $[x_1, x_2]$, hacemos:

$$y = y_1 + \left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right) \times (x - x_1) \tag{2.14}$$

La interpolación lineal puede ser de mucha utilidad si se reduce el tamaño del intervalo en el que se busca el valor de "y". Esto es lo que se denomina como parámetro de paso. Es decir, si el intervalo del dominio es lo más pequeño posible.

2.4. Función de distribución Gaussiana

Para mediciones con errores aleatorios, la función probabilística se denomina distribución normal o Gaussiana. Matemáticamente presenta la siguiente forma [12]:

$$G(x : \bar{x}, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right] \tag{2.15}$$

La -Ecuación 2.15- describe la distribución de los datos sobre la media $\bar{x}$, con desviación estándar σ.

2.5. Función de distribución Lorentziana

También llamada distribución de Cauchy. Algunos fenómenos físicos pueden ser descritos mediante la distribución Lorentziana, Cuya expresión matemática presenta

la siguiente forma [13]:

$$L(x : x_0, \sigma) = \frac{1}{\pi}\left[\frac{\sigma}{\sigma^2 + (x - x_0)^2}\right] \tag{2.16}$$

Usualmente la -Ecuación 2.16- describe la forma de los picos en espectroscopía con x_0 con el centro del pico y σ como su desviación estándar.

2.6. Función de distribución PseudoVoigt

Esta función de distribución es una combinación lineal de una función de distribución Gaussiana y una Lorenziana que comparten los mismos valores de ancho a media altura (FWHM). La forma matemática se expresa de la siguiente forma [14]:

$$V(x : x_0 = \bar{x}, \sigma) = \eta L(x : x_0, \sigma) + (1 - \eta)G(x : x_0, \sigma) \tag{2.17}$$

Donde $\eta < 1$.

2.7. Chi-cuadrado (χ^2)

Prueba estadística que nos da un indicativo si una hipótesis nula debe recharze o aceptarse. Para nuestro caso en específico usaremos esta prueba estadística para evaluar la bondad del ajuste de los espectros modelados. La expresión matemática usada es [12]:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i} \tag{2.18}$$

Donde: O_i es la variable observada i-ésima y E_i es la variable estimada i-ésima.

Una coincidencia adecuada entre la variable observada y la variable estimada ocurre cuando $\chi^2 \approx 1$. Sin embargo, en la práctica este valor puede diferir, donde un valor concluyente debe ser dado por el investigador.

Capítulo 3

Conceptos Físicos

3.1. Introducción

En este apartado se definirán los conceptos físicos fundamentales que involucra la aplicación de esta técnica. Concretamente se explica las formas en cómo la radiación electromagnética interactúa con la materia.

3.2. Interacción de la radiación electromagnética con la materia

Existen diversos tipos de interacción de la radiación electromagnética con la materia. Sin embargo, para el caso de fluorescencia se tomarán en cuenta solo tres de ellas debido al intervalo de energía en la que es viable esta técnica [15]. Estas interacciones son: efecto fotoeléctrico, dispersión coherente y dispersión incoherente [16], [17].

3.2.1. Efecto fotoeléctrico

Se da cuando el fotón que incide en el átomo es relativamente energético, superando el potencial de ionización de la capa donde se encuentra el electrón, siendo capaz de arrancarlo del átomo cumpliéndose:

$$T = E - I_n \tag{3.1}$$

Siendo T la energía cinética del electrón arrancado, mientras que E es la energía incidida sobre él e I_n la energía del potencial de ionización asociado a la capa n (ver -Figura 3.1-).

Esto genera una vacancia en dicha capa dejando al átomo excitado. El átomo regresará luego a su estado fundamental ocupando la vacancia, con otro electrón de una capa superior, mediante la emisión de energía o por el reacomodo de sus electrones [15]. Esto da paso a dos tipos de procesos:

Efecto Auger

Proceso no radiativo por el cual un átomo excitado reacomoda sus electrones y expulsa uno de ellos para liberar energía [16], [17]. El electrón emitido mediante este

proceso se llama electrón Auger. Este efecto predomina en elementos de número atómico bajo [15]; por ejemplo, para el caso del Silicio ($Z = 14$) la probabilidad del efecto Auger es del 95 % mientras que para el Bario ($Z = 56$) es de solo 10 % [18].

Emisión de rayos-X

Sucede cuando el átomo excitado emite energía en forma de rayos-X característicos. Esto se da mediante transiciones electrónicas de una capa ocupada a otra con vacancia de menor energía. Existe un conjunto de reglas que regulan las posibles transiciones electrónicas y energías de emisión [15], [16], [17]. Este fenómeno es más probable en elementos de mediano número atómico, por ejemplo para el caso del Bario ($Z = 56$) la probabilidad de emisión de rayos-X es del 90 % mientras que para el Silicio ($Z = 14$) la probabilidad es del 5 % [18].

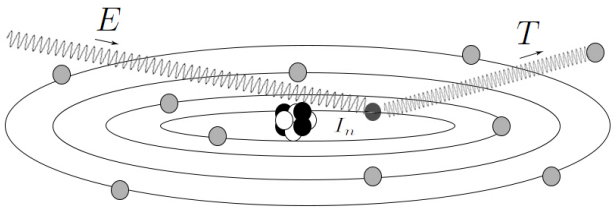

Figura 3.1: Descripción gráfica del efecto fotoeléctrico.

3.2.2. Dispersión

Dispersión coherente o elástica

También llamada dispersión Rayleigh, proceso por el cual los electrones del átomo dispersan los fotones incidentes sin variar su energía y por tal sin ionizar ni excitar el átomo. Este efecto predomina a bajas energías y en elementos de número atómico elevado [16], [17], [3] (ver -Figura 3.2-).

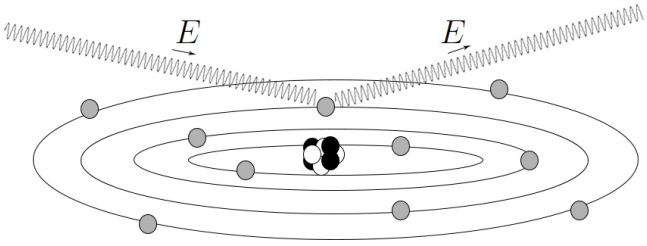

Figura 3.2: Descripción gráfica de la dispersión coherente.

Dispersión incoherente o inelástica

Conocida también como efecto Compton. Mediante este proceso el fotón colisiona con los electrones débilmente ligados al átomo y pierde energía en función del ángulo de dispersión. Debido a la conservación de la energía y del momento lineal, la energía

del fotón dispersado se puede calcular mediante la siguiente ecuación (ver -Apéndice A-):

$$\frac{1}{E_D} - \frac{1}{E_i} = \frac{1}{m_e.c^2}\left(1 - \cos\theta\right) \tag{3.2}$$

Donde: E_D es la energía del fotón dispersado, E_i es la energía del fotón incidente, m_e es la masa del electrón en reposo, θ es el ángulo de dispersión, mientras que c es la rapidez de la luz en el vacío (ver -Figura 3.3-).

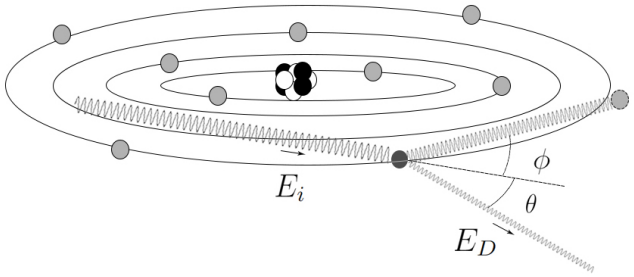

Figura 3.3: Descripción gráfica de la dispersión incoherente.

3.3. Sección eficaz microscópica o por átomo

Todas las interacciones anteriormente mencionadas tienen cierta probabilidad de ocurrecencia según sea la energía del fotón incidente y el número atómico del átomo interaccionante. La sección eficaz representa esta probabilidad y puede ser descrita matemáticamente de la siguiente manera:

$$\sigma_T = \sigma_R + \sigma_C + \sigma_{EF} \tag{3.3}$$

Donde la sección eficaz total, cuyas unidades son $cm^2/átomo$, está conformada por la suma de las secciones eficaces de las diferentes interacciones ya mencionadas. [16]

3.4. Coeficiente de atenuación lineal y másico

Representan la interacción de la radiación electromagnética con un material en su totalidad y como es de esperarse, para el caso en que el material esté constituido por un solo elemento, depende de la sección eficaz microscópica de la siguiente forma:

$$\mu = n.\sigma \tag{3.4}$$

Donde n representa la densidad atómica del elemento ($átomos/cm^3$) con lo que las unidades del coeficiente de atenuación lineal están dadas en cm^{-1}.

Dada la unidad en la que se expresa el coeficiente de atenuación lineal, este puede interpretarse como la fracción de intensidad atenuada por centímetro del elemento atravesado [3]. Sin embargo, por las condiciones del material estudiado y sus características físicas, muchas veces resulta conveniente trabajar con el coeficiente de atenuación másí-

co cuya representación matemática es [16], [17]:

$$\mu^m = \frac{\mu}{\rho} \tag{3.5}$$

Para este caso, basta solo con dividir el coeficiente de atenuación lineal por su densidad (ρ) para obtener el coeficiente de atenuación másico cuyas unidades son cm^2/g, interpretándose como la atenuación por gramo [3]. Cuando el material está constituido por más de un elemento, el coeficiente de atenuación másico del material es de la siguiente forma [16], [17]:

$$\mu_T{}^m = \sum_{i=1}^{N} c_i.\mu_i^m \tag{3.6}$$

Donde: $\mu_i{}^m$ es el coeficiente de atenuación másica del elemento i-ésimo, $\mu_T{}^m$ es el coeficiente de atenuación másica total del material, ambos coeficientes están dados en cm^2/g, mientras que c_i es la concentración másica del elemento i-ésimo.

3.5. Ecuación de transferencia radiativa

En fluorescencia de rayos-X se trabaja con fotones incidiendo sobre una muestra; dado que éstos se comportan como partículas neutras es que pueden ser modelados a partir de la ecuación de transferencia radiativa, obtenida de la ecuación de transporte de Boltzmann [19].

Esta ecuación establece la conservación de fotones en un elemento de volumen ubicado en $\vec{r} = (x, y, z)$ con fotones de energías entre (E, dE) y propagación en $(\Omega, d\Omega)$; su representación es de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\upsilon}\frac{\partial I}{\partial t} + \hat{\Omega}.\nabla I + \mu_T I = S + \int_{\Omega} d\Omega \int_0^{\infty} \mu_D I dE' \tag{3.7}$$

Donde:

$$I = I_{(r,E,\hat{\Omega},t)}$$

$$\mu_T = \mu_{T(r,E,\hat{\Omega},t)}$$

$$\mu_D = \mu_{D(r,E'\to E,\hat{\Omega},t)}$$

I es la intensidad de la radiación, dada en $fotones/s - cm^2 - erg$, μ_T es el coeficiente de atenuación lineal total, μ_D es el coeficiente de atenuación lineal de dispersión, $S_{(r,E,\hat{\Omega},t)}$ es una o más fuentes de fotones dentro del medio, E es la energía, $\vec{r} = (x, y, z)$ es la posición, $\hat{\Omega}$ es la dirección de la radiación, mientras que t es el tiempo.

La -Ecuación 3.7- representa el transporte de la radiación en la materia, donde para un medio infinito y una geometría cartesiana unidimensional, considerando un medio isotrópico con simetría azimutal, sin fuentes de fotones al interior, una intensidad constante en el tiempo y dado el caso que el medio fuera muy absorbente ($\mu_D \to 0$) se tiene [19]:

$$(\cos\theta)\frac{\partial I}{\partial x} + \mu_T I = 0 \tag{3.8}$$

Donde θ es el ángulo que se forma entre la dirección de propagación de la radiación (Ω) y el eje de referencia, ver -Figura 3.4-.

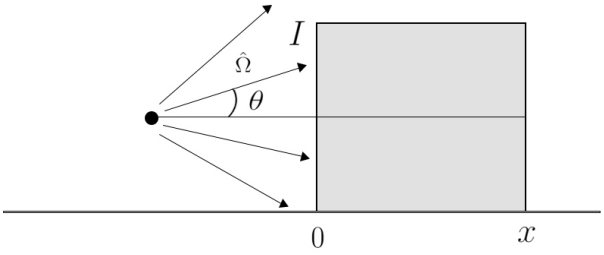

Figura 3.4: Radiación incidente sobre una muestra de grosor x.

Para hallar la intensidad en cualquier punto del material debemos resolver la -Ecuación 3.8-, obteniendo como resultado:

$$I_{(x,\Omega,E)} = I_{(0,\Omega,E)} e^{-\mu_T x/(\cos\theta)} \tag{3.9}$$

Donde el término exponencial representa la atenuación sufrida por la radiación al atravesar el medio hasta llegar a la profundidad x.

3.5.1. Atenuación de la radiación

La ecuación mostrada anteriormente expresa la atenuación de la radiación producto de su interacción con un medio material. Puede entenderse como la fracción de intensidad que llega a la distancia $x/(\cos\theta)$ sin sufrir pérdidas.

Mientras que por otro lado, la intensidad que se perdió fue debido a procesos de dispersión (coherente o incoherente) y de absorción respectivamente [3].

3.6. Producción de rayos-X

3.6.1. Producción de rayos-X característicos

Para producir rayos-X característicos primero se debe generar una vacancia en una de las capas del átomo de interés. Ello se logra mediante la incidencia de un fotón cuya energía sea mayor que el potencial de ionización de dicha capa; una vez generada la vacancia, este átomo queda excitado. El átomo es capaz de liberar esta energía de excitación llenando la vacancia con un electrón de una capa superior y para ello tiene que darse una transición electrónica que culmine con la emisión de un fotón cuya energía sea la diferencia de las energías de las capas involucradas.

Sin embargo, no todas las transiciones electrónicas son permitidas, siendo las más probables las transiciones del tipo dipolar eléctrico (ver -Figura 3.5-). Existe una regla que permite predecir estas transiciones y por consiguiente las energías de éstas. La regla depende del momento angular orbital (l) y del momento angular total (j),

expresándose de la siguiente forma [3], [15], [16], [17]:

$$\Delta l = \pm 1 \ \wedge \ \Delta j = 0, \pm 1 \tag{3.10}$$

Las líneas rojas y azules representan las transiciones asociadas a los rayos-X característicos K_α y K_β respectivamente, los cuales son los más energéticos e intensos, mientras que las líneas verdes representan a los rayos-X característicos tipo L, llevan ese nombre en referencia a la capa de dónde ha sido vacado el electrón. Cada uno de estos rayos-X tiene cierta probabilidad de ocurrencia siendo los rayos-X tipo K los más probables según sea la distribución energética de la radiación indicente.

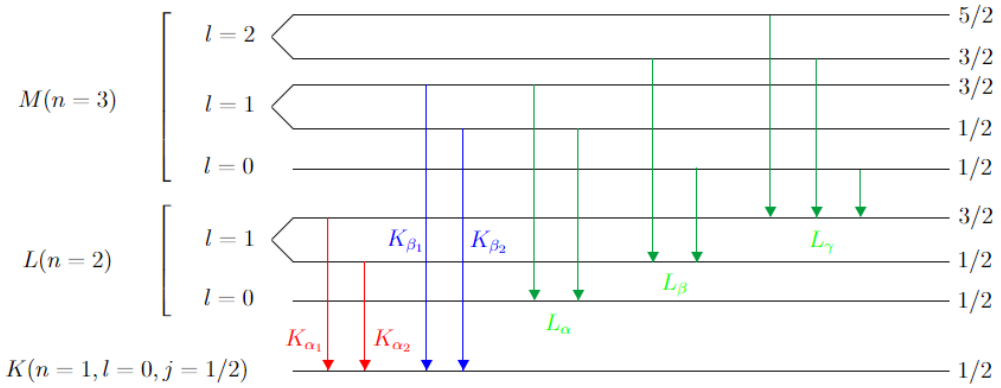

Figura 3.5: Transiciones electromagnéticas permitidas para un átomo ionizado.

3.6.2. Producción continua de rayos-X o bremsstrahlung

Los rayos-X primarios continuos o bremsstrahlung se producen mediante la incidencia de partículas cargadas sobre ánodos generalmente metálicos. Estas partículas cargadas interaccionan con los campos coulombianos de los núcleos presentes en el ánodo produciéndose un movimiento desacelerado o también llamado frenado y como consecuencia transformando la energía cinética de las partículas cargadas en radiación electromagnética [3], [17].

El espectro de esta radiación continua está caracterizada por su energía nominal o máxima energía, la cual está determinada por la diferencia de potencial (ΔV) que aceleró a las partículas cargadas. Matemáticamente se entiende de la siguiente manera:

$$E_{max} = e\Delta V \tag{3.11}$$

Si a un tubo de rayos-X se le aplica una diferencia de potencial de 30 kV, éste generará radiación continua de hasta 30 keV.

3.7. Polarización de la materia

Para definidir la polarización comenzaremos con el estudio de los campos eléctricos en la materia, donde para ello discretizaremos la materia en dos grupos: aislantes (dieléctricos) y conductores [20].

3.7.1. Dipolos inducidos

Se da cuando un átomo neutro se somete a un campo eléctrico $\bar{E}$, debido a que el núcleo del átomo (con carga positiva) es atraído en la dirección del campo eléctrico, mientras que los electrones del átomo son repelidos hacia la dirección contraria. Este proceso es posible cuando el campo eléctrico no es lo suficientemente grandre como para ionizar el átomo [20].

Luego de esta interacción, el átomo presenta una preferencia eléctrica llamada momento dipolar $\bar{p}$ cuya dirección es la misma que el campo eléctrico $\bar{E}$.

$$\bar{p} = \alpha \bar{E}$$

Donde, α es la constante de polarizabilidad atómica.

3.7.2. Polarización

Como una extensión de los dipolos inducidos, cuando un campo eléctrico $\bar{E}$ interacciona con un material, este inducirá en cada átomo un pequeño momento dipolar cuya dirección será la misma que el campo eléctrico. A esto se le conoce como polarización ($\bar{P} = momento\ dipolar\ por\ unidad\ de\ volumen$) [20].

3.8. Polarización de la radiación electromagnética

Las ondas electromagnéticas no polarizadas se encuentran constituidas por dos componentes eléctricas, cada una con su respectivo campo magnético asociado perpendicular a ellas [15], la forma de representarlas es como se muestra a continuación (ver -Figura 3.6-).

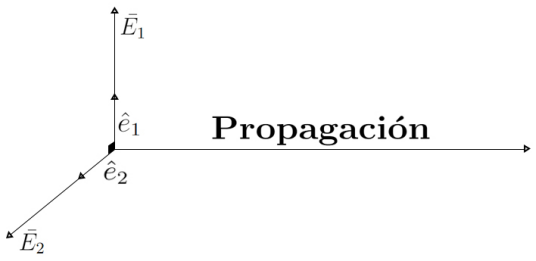

Figura 3.6: Componentes de la radiación electromagnética no polarizada.

Si la resultante de la superposición de los campos eléctricos no tiene una dirección preferida, la onda se denomina no polarizada.

Sin embargo, mediante determinados arreglos geométricos se puede polarizar la radiación electromagnética siendo de nuestro interés una polarización perpendicular a la dirección de propagación de la radiación dispersada, es decir una polarización lineal (ver -Figura 3.7-) [1], [2], [15], [16].

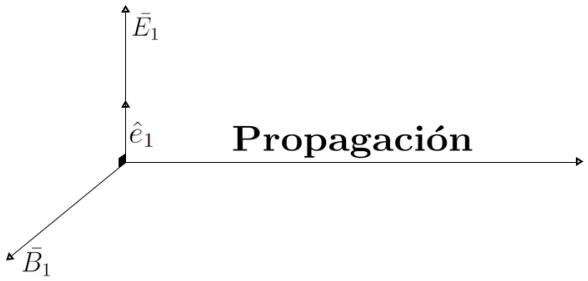

Figura 3.7: Componentes de la radiación electromagnética polarizada.

Notamos en la figura mostrada anteriormente que uno de los campos eléctricos ha desaparecido, esto se debe casualmente a que se ha polarizado completamente la radiación electromagnética en la dirección $\hat{e}_1$.

Por otro lado, para estimar el valor del grado de polarización se usa la siguiente ecuación [1], [2]:

$$P = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \tag{3.12}$$

Donde: I_1 es la intensidad asociada al campo eléctrico $\bar{E}_1$ e I_2 es la intensidad asociada al campo eléctrico $\bar{E}_2$.

Si al calcular la ecuación anterior obtenemos cero, esto nos indica que la radiación no está polarizada, mientras que por el contrario, si obtenemos uno, sabremos que está totalmente polarizada.

Es importante indicar que la intensidad de la radiación dependerá de la amplitud de la onda asociada [15].

Capítulo 4

Técnica de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía

4.1. Introducción

La técnica de fluorescencia de rayos-X se inicia con la irradiación de una muestra mediante radiación X o gamma, dando paso a las diferentes interacciones de la radiación electromagnética con la materia. Entre las interacciones con mayor probabilidad se encuentran la dispersión coherente (Rayleigh), incoherente (Compton) y el efecto fotoeléctrico [3], [16], [17]. Donde de todas las mencionadas anteriomente se busca que la que presente mayor probabilidad sea el efecto fotoeléctrico, por tal motivo el orden de magnitud de la energía de la radiación ionizante se encuentra en el nivel de los keV.

4.2. Conformación de la técnica

4.2.1. Fuente de alta tensión

Se utiliza una fuente de alta tensión para alimentar el tubo de rayos-X en donde se generarán y acelerarán los electrones que impactarán con el ánodo produciendo rayos-X continuos y rayos-X característicos propios del ánodo por medio del frenado de los electrones. La diferencia de potencial que se le aplique al tubo denotará la energía máxima de la distribución continua de rayos-X. Para nuestro caso, la fuente de alta tensión presenta hasta un máximo de $50\ kV$.

4.2.2. Tubo de rayos-X

Debido a la gran diferencia de potencial aplicado al tubo de rayos-X es que desde el cátodo se emiten electrones como consecuencia del efecto termoiónico, los cuales son acelerados por el campo eléctrico presente colisionando con el blanco ubicado en el lugar del ánodo. Esta colisión frena los electrones abruptamente y como consecuencia de ello irradian (bremsstrahlung) la energía mecánica que llevan consigo. Para el presente trabajo de investigación se utilizó un tubo de rayos-X que dispone de un ánodo de Oro ($Z = 79$).

4.2.3. Detector de radiación

Existe una variedad de detectores de radiación, cada uno de ellos hechos para mediciones específicas. Entre los más conocidos tenemos: los gaseosos, los de centello y los de estado sólido. Debido al tipo y al orden de magnitud de la energía de la radiación medida en el presente trabajo es que se usará un detector de estado sólido, exactamente un *detector derivado de Silicio (SDD).*

Los SDD son de alta pureza y se enfría mediante el efecto Peltier, es decir que no utilizan nitrógeno líquido. Tienen un gran parecido con los detectores tipo diodo PIN, los cuales se colocan en inversa y se someten a diferencia de potenciales determinados para generar una zona de deplexión que será la barrera energética a superar por el fotón incidente [21]. Una vez impactada la radiación en el detector, este generará un pulso de corriente con muy baja intensidad pero que es proporcional a la energía del rayo-X incidente; por ello para hacerla medible requerirá de una serie de componentes electrónicos que permitan recopilar la mayor información posible.

4.2.4. Preamplificador

Utilizado para convertir el pulso de corriente, proveniente del detector de radiación, en un pulso de voltaje por medio de la descarga de un condensador y para amplificar dichos pulsos. Al mismo tiempo el esquema electrónico que presenta el preamplificador le permite funcionar como un filtro pasa alto y reducir el ruido electrónico. La señal de voltaje presenta la forma de una distribución exponencial con exponente negativo [21].

4.2.5. Amplificador

Conforma el pulso en una señal con distribución gaussiana por medio de una configuración que funciona como filtro pasa bajo y como su nombre lo indica, se utiliza también para amplificar los pulsos provenientes del preamplificador y obtener una señal lo suficientemente medible y trabajable para la siguiente etapa de la cadena de medición [21].

4.2.6. Analizador de altura de pulso

Su función principal consta en discriminar los pulsos de tensión según sean su amplitud dado que éstos son proporcionales a la energía de la radiación incidente. Este sistema permite diferenciar entre las variadas energías que inciden en el detector y con ello pasar a la siguiente etapa [21].

4.2.7. Analizador multicanal

Permite distribuir, según sus energías, las intensidades de los diferentes fotones que han llegado al detector de radiación en sus diferentes canales que representan cada uno de estos diferentes intervalos de energía. Generalmente estos equipos electrónicos proporcionan al menos dos mil canales, donde cada uno posee la capacidad de almacenar decenas de miles de cuentas [21].

4.2.8. Interfaz del sistema

Nos proporciona el histograma, proveniente de la recopilación de los datos a causa de los sistemas electrónicos, llamado espectro de radiación. Para nuestro caso, se utilizó el software Amptek debido a que hacemos uso de un tubo de rayos-X y cadena de detección de la misma compañía.

4.2.9. Espectro de fluorescencia de rayos-X

Los espectros de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía presentan en el eje X la energía de los rayos-X incidentes en el detector; mientras que en el eje Y el número de fotones que se llegó a detectar para cada canal de energía o también llamada intensidad. Lo indicado puede apreciarse de mejor manera en la siguiente imagen (ver -Figura 4.1-).

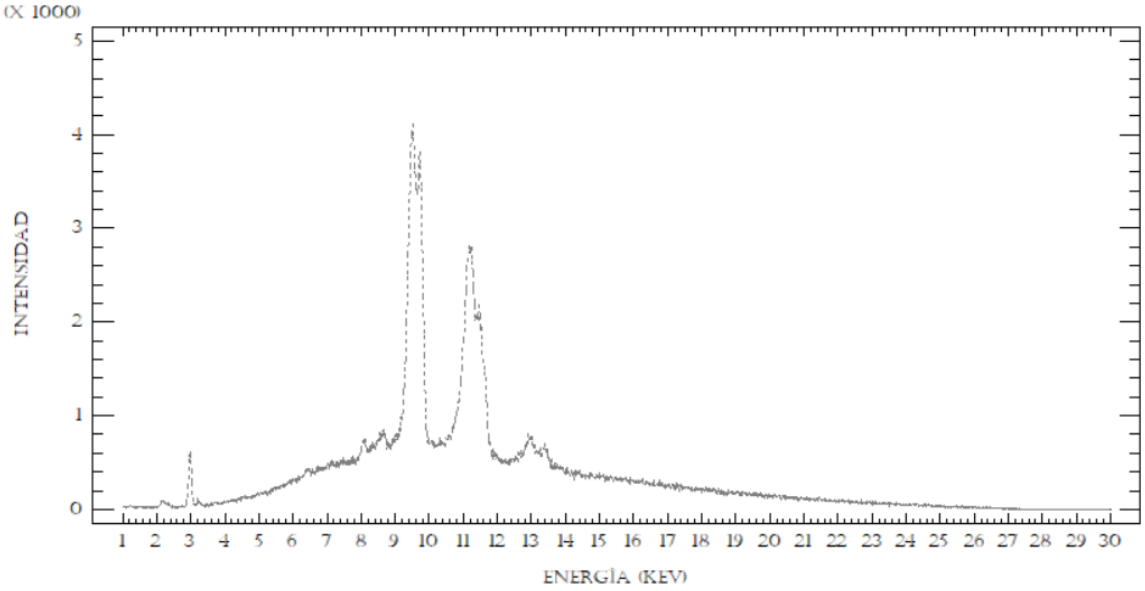

Figura 4.1: Espectro de una muestra de acrílico.

En los espectros de fluorescencia de rayos-X se observan cinco componentes que conforman el espectro:

- **Background**, radiación primaria continua emitida por el tubo de rayos-X y dispersada por la muestra que llega al detector.
- **Rayos-X del ánodo**, producidos por la ionización del ánodo al impactar los electrones y dispersados por la muestra. Para nuestro caso, son rayos-X de Au.
- **Rayos-X característicos**, radiación X que pertenece a los elementos ionizados presentes en la muestra analizada.
- **Picos de escape**, producidos debido al material del cual está compuesto el detector de rayos-X. Estos picos de escape presentan energía igual a los rayos-X característicos incidentes menos la energía de los rayos-X característicos del material del detector. Para nuestro caso, el detector está conformado por Si.

- **Picos suma**, generados debido al tiempo de detección de la cadena electrónica, pues al coincidir dos o más rayos-X en un tiempo menor al tiempo de detección, estos se suman en el espectro, dando lugar a un pico cuya energía es la suma de los dos o más rayos-X incididos..

4.3. Caracterización en fluorescencia de rayos-X

4.3.1. Análisis cualitativo

Consiste en analizar el espectro de rayos-X mediante la posición de los picos presentes, dado que ésta es dependiente de las energías. Analizando la posición y sabiendo a que energía corresponde podemos identificar la mayoría de elementos presentes en la muestra irradiada (ver -Figura 4.2-).

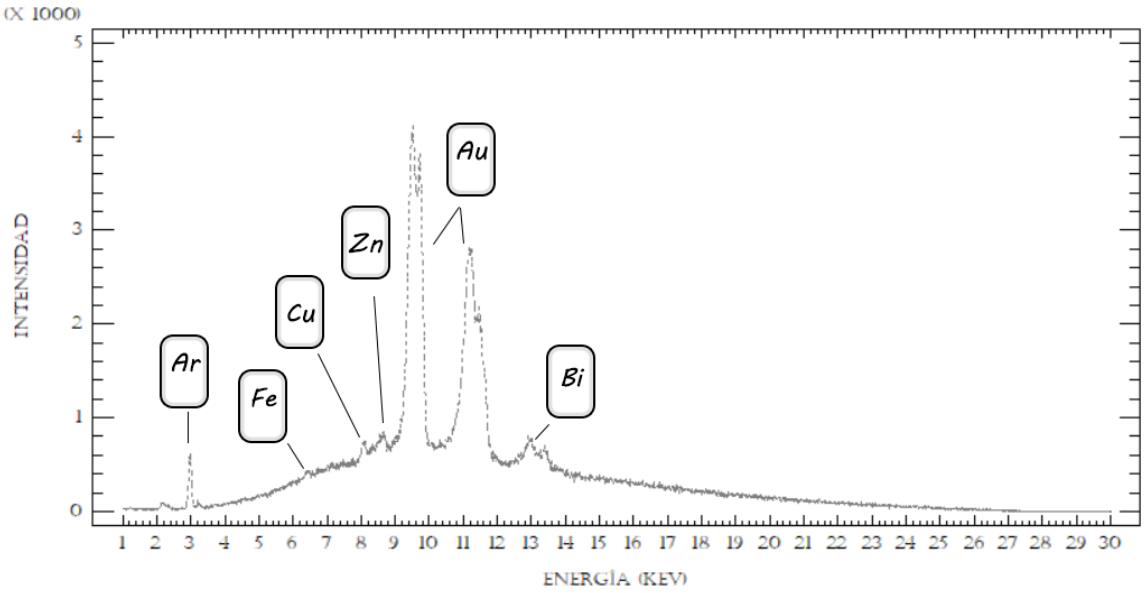

Figura 4.2: Análisis cualitativo de una muestra de acrílico.

Sin embargo, el análisis cualitativo no basta, dado que no tenemos información de la concentración de los elementos, así como tampoco de que si estos elementos pertecenen a la muestra o al sistema de análisis. Por mencionar un ejemplo, en la imagen anterior, podemos notar la presencia de un pico de Ar que pertenece al aire presente en el ambiente; la presencia de Fe, Cu y Zn que pertecen al colimador del detector; así como la presencia del Au que pertenece al blanco del tubo de rayos-X.

4.3.2. Análisis cuantitativo

La cuantificación consiste en dar valor a las medidas cualitativas de los elementos existentes en una muestra. Existen diversos métodos de cuantificación en fluorescencia de rayos-X. Sin embargo, en este presente trabajo se expondrán dos de ellos.

Método de comparación directa por tasa de conteo

Este método está basado en establecer una relación polinómica entre las tasas de conteo de los elementos presentes en una muestra de referencia con sus concentraciones. Para llevar a cabo este método se debe poseer varias muestras de referencia cuya matriz sea de similar composición, es decir que los elementos presentes en la muestra de referencia deben ser en su mayoría los mismos presentes en la muestra analizada.

Método de parámetros fundamentales

Para llevar a cabo este método se asume que la muestra es homogénea, pulida y de profundida infinita [3], [16], [22]. Donde la radiación incidente o primaria con energía E ingresa a la muestra en un ángulo promedio θ_1. Esta radiación se dispersa (coherente o incoherentemente) o se absorbe por los átomos presentes, Esto da lugar a dos procesos, el efecto Auger o la emisión de rayos-X característicos, dónde solo los fotones emitidos en la dirección del detector (θ_2) pueden contribuir a la intensidad medida [17]. La siguiente imagen representa geométricamente el método de parámetros fundamentales (ver - Figura 4.3-).

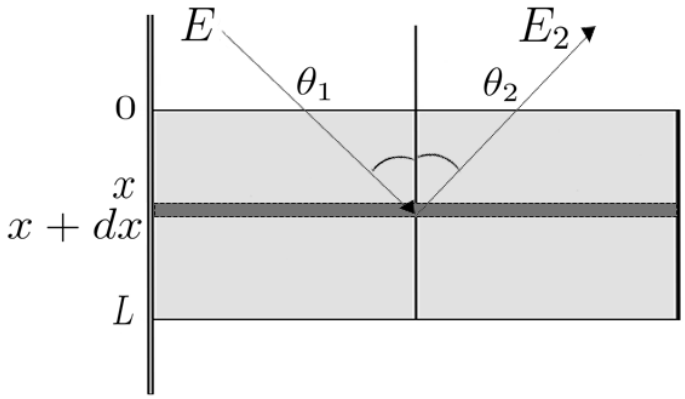

Figura 4.3: Representación geométrica del método de parámetros fundamentales.

Físicamente podemos representar el proceso que toma lugar en la producción de rayos-X característicos mediante la física de radiaciones. Este proceso es decrito por la siguente fórmula (-Ecuación 4.1-).

$$\int_{I_{n,i}}^{E_{max}} \int_{\Omega} \int_{0}^{L\to\infty} f_{(E)} e^{-\mu_{T(E)} x/\cos\theta_1} \left(\mu^{m}_{Ef,i(E)}\right) \left\{ c_i \rho_i \left(\frac{S_{n,i}-1}{S_{n,i}} \right) \omega_{n,i} p_{n-j,i} \right\} e^{-\mu_{T(E_i)} x/\cos\theta_2} \frac{dx}{\cos\theta} \frac{d\Omega}{4\pi} dE \tag{4.1}$$

Donde:

- $I_{n,i}$, es la energía del potencial de ionización de la capa n del elemento i-ésimo.
- Ω, ángulo sólido que subtiende al detector.
- $f_{(E)}$, es la intensidad de la radiación incidente sobre la muestra con energía E
- $e^{-\mu_{T(E)} x/\cos\theta_1}$, es la probabilidad de que la radiación con energía E recorra la distancia $x/\cos\theta_1$ dentro de la muestra sin sufrir ninguna interacción.

- $\mu^m_{Ef,i(E)}$, es la probabilidad de que la radiación interaccione por efecto fotoeléctrico a la energía E en el elemento i-ésimo.
- c_i, es la concentración del elemento i-ésimo
- ρ_i, es la densidad del elemento i-ésimo.
- $\left(\frac{S_{n,i}-1}{S_{n,i}}\right)$, es la probabilidad de ionización de la capa n del elemento i-ésimo.
- $\omega_{n,i}$, es la producción de rayos-X característicos de la capa n del elemento i-ésimo.
- $e^{-\mu_{T(E_i)}x/\cos\theta_2}$, es la probabilidad de que los rayos-X característicos de energía E_i (perteneciente al elemento i-ésimo) salgan de la muestra sin sufrir ninguna interacción.
- $p_{n-j,i}$, probabilidad de emitir un rayo-X característico tipo j proveniente de la capa n del elemento i-ésimo.

La solución a la -Ecuación 4.1- es la que se muestra a continuación. Mientras que el proceso a su obtención es mostrado en el -Apéndice B-.

$$\#Cuentas/s = \left(\frac{A}{4\pi d^2}\right)\int_{I_{n,i}}^{E_{max}} f_{(E)}\left(\frac{\mu^m_{Ef,i(E)}}{\mu^m_{T\,(E)}+\mu^m_{T\,(E_i)}}\right)\left(\frac{\rho_i}{\rho_T}\right)c_i\left(\frac{S_{n,i}-1}{S_{n,i}}\right)\omega_{n,i}p_{n-j,i}dE \tag{4.2}$$

Con:

- A, área eficaz del cristal detector.
- d, distancia de la muestra al detector.
- ρ_T, densidad de la muestra. (ver -Apéndice C-)

Capítulo 5

Técnica óptica en 3D para fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía

5.1. Introducción

Para poder aplicar la técnica óptica en 3D se requiere polarizar la radiación proveniente del tubo de rayos-X; para ello se cuenta con un arreglo geométrico que prioriza el trayecto óptimo de la radiación en dirección a la muestra. Tomando en consideración:

- Aprovechar la polarización de la radiación dispersada para eliminar la componente continua.
- Reducir la contribución del material con el que está elaborado el arreglo geométrico, llamado desde ahora portamuestra.

En el presente capitulo se da paso a la explicación del diseño experimenal así como del blanco secundario usado.

5.2. Portamuestra

Para describir las especificaciones geométricas del portamuestra comenzamos con un esquema gráfico que permita dar a conocer los ángulos necesarios que debemos asumir para polarizar la radiación [23] (ver -Figura 5.1-).

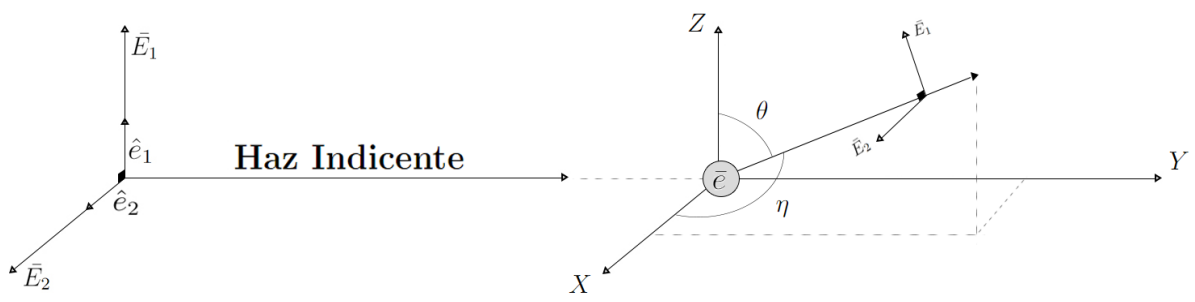

Figura 5.1: Esquema geométrico para polarizar la radiación.

Donde, para un haz de radiación no polarizado tenemos [23]:

$$I_1 \propto \frac{I_0}{2} \sin^2 \theta \tag{5.1}$$

$$I_2 \propto \frac{I_0}{2} \sin^2 \eta \tag{5.2}$$

Con I_1 e I_2 como las intensidades de los campos eléctricos que conforman la radiación no polarizada. Si tomamos en consideración la -Ecuación 3.12- y asumiendo los ángulos $\theta = \frac{\pi}{2}$ y $\eta = 0$, tenemos [1], [2], [23]:

$$P = \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{2}\right) - \sin^2(0)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{2}\right) + \sin^2(0)} \tag{5.3}$$

Resultando:

$$P = 1 \tag{5.4}$$

Este valor obtenido para P indica que con aquel arreglo angular la radiación dispersada por el electrón de la -Figura 5.1- se encuentra completamente polarizada.

De forma consecutiva, para sacarle el máximo provecho a la radiación polarizada con los ángulos hallados anteriormente, debemos orientar el detector de radiación en dirección de la polarización (ver -Figura 5.2-).

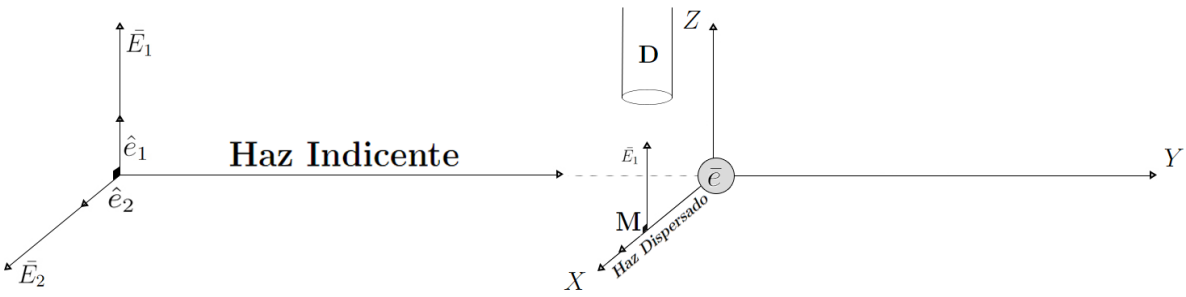

Figura 5.2: Dirección de polarización y ubicación del detector.

Se utiliza este arreglo para que al momento en que incida la radiación polarizada sobre la muestra, ubicada en el punto **M** (según -Figura 5.2-), esta se disperse por segunda vez con un patrón determinado (ver -Figura 5.3- y -Apéndice D-) que le impida llegar al detector debido a que está ubicado en la dirección de polarización.

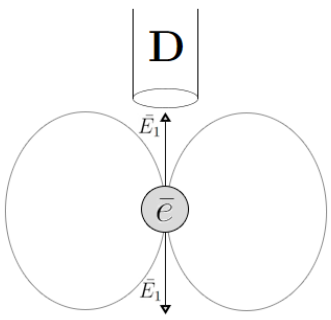

Figura 5.3: Patrón de dispersión de la radiación polarizada.

El siguiente paso consistió en desarrollar el portamuestra cuya composición no contribuya significativamente al fondo del espectro. Para ello se eligió el acrílico como material constructor; y que salvaguarde la geometría de la distribución de componentes en cada análisis de muestra. Con lo descrito y asumiento [1], [2], se propuso el siguiente arreglo (ver -Figura 5.4-).

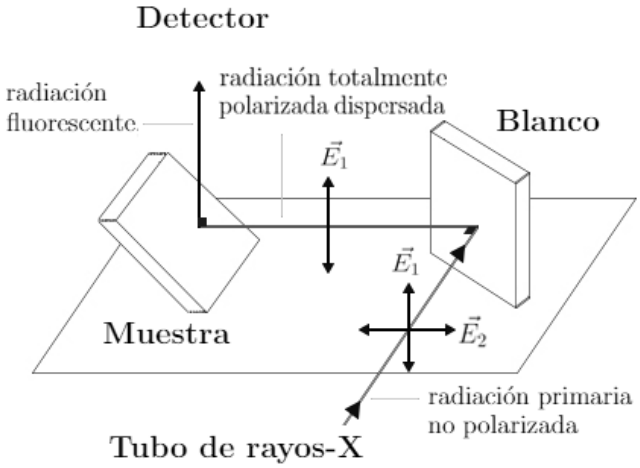

Figura 5.4: Arreglo geométrico del portamuestra [1], [2].

El blanco que se decidió usar fue una pastilla de Ag, debido a que presenta rayos-X característicos tipo K entre los 22 y 25 keV; energías suficientes para ionizar una gran cantidad de elementos intermedios. A continuación se muestra el portamuestra como tal (ver -Figura 5.5-) y el portamuestra con todos los componentes actuantes colocados (ver -Figuras 5.6 y 5.7-).



Figura 5.5: Portamuestra de acrílico.

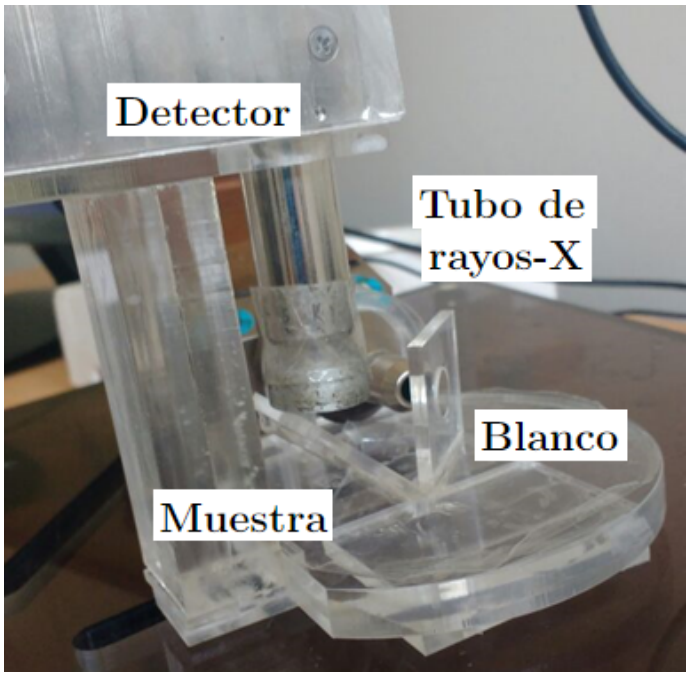

Figura 5.6: Distribución de los componentes en el portamuestra, primera vista.



Figura 5.7: Distribución de los componentes en el portamuestra, segunda vista.

Se pueden visualizar las dimensiones del detector y tubo de rayos-X, así como los planos del portamuestra al final del documento (ver -Apéndice H-).

5.3. Caracterización de materiales

Se analizaron mediante FRX convencional el portamuestra de acrílico, así como el blanco usado y el colimador del detector.

5.3.1. Espectro del portamuestra

El espectro obtenido en conjunto con su modelamiento se muestra en la siguiente imagen en la escala semilogarítmica (ver -Figura 5.8-).

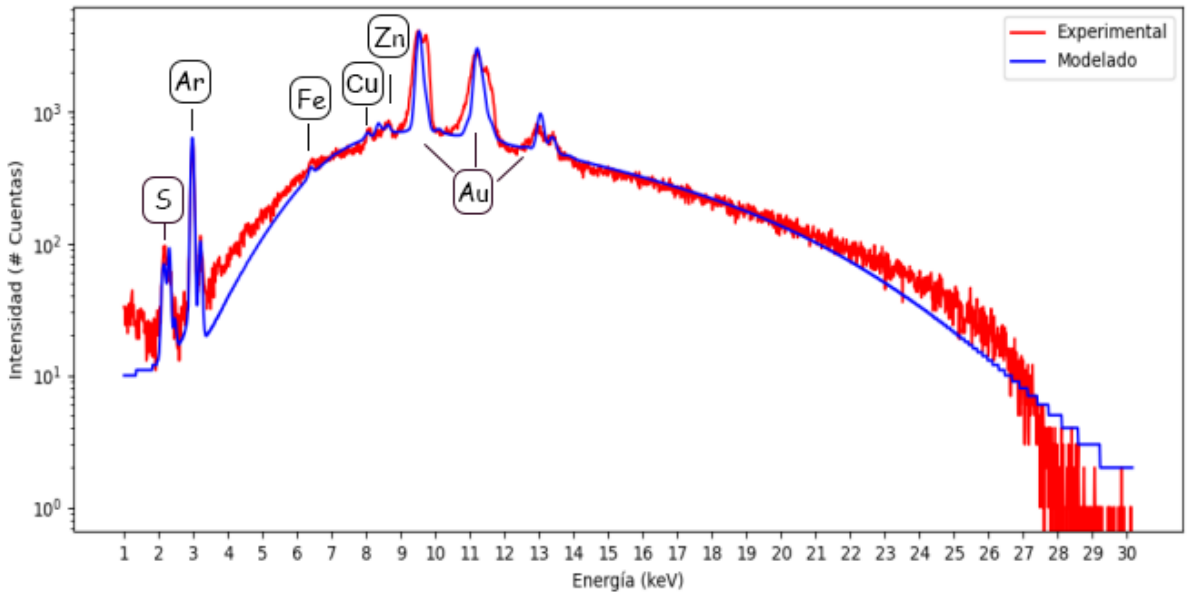

Figura 5.8: Espectro experimental y modelado del portamuestra de acrílico.

Los resultados del modelado se muestran a continuación (ver -Tabla 5.1-), esto se obtuvo para un valor de χ^2 (chi cuadrado) igual a $47,55$.

Tabla 5.1: Modelado del espectro de fluorescencia de rayos-X del portamuestra de acrílico

Elementos	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	Rayos-X modelados
S	5.0	0,4	571
Fe	0,050	0,004	564
Cu	0,050	0,004	818
Zn	0,100	0,005	1359

El espectro observado en la imagen anterior (ver -Figura 5.8-) muestra un background representativo; esto es debido a que el portamuestro de acrílico presenta elementos orgánicos en gran porcentaje (mayor al 90 %) que elementos inorgánicos, por tal motivo no contribuye de forma significativa en al análisis de las futuras muestras.

5.3.2. Espectro del blanco de Ag

El espectro experimental obtenido se muestra en la siguiente imagen con su modelamiento (ver -Figura 5.9-).

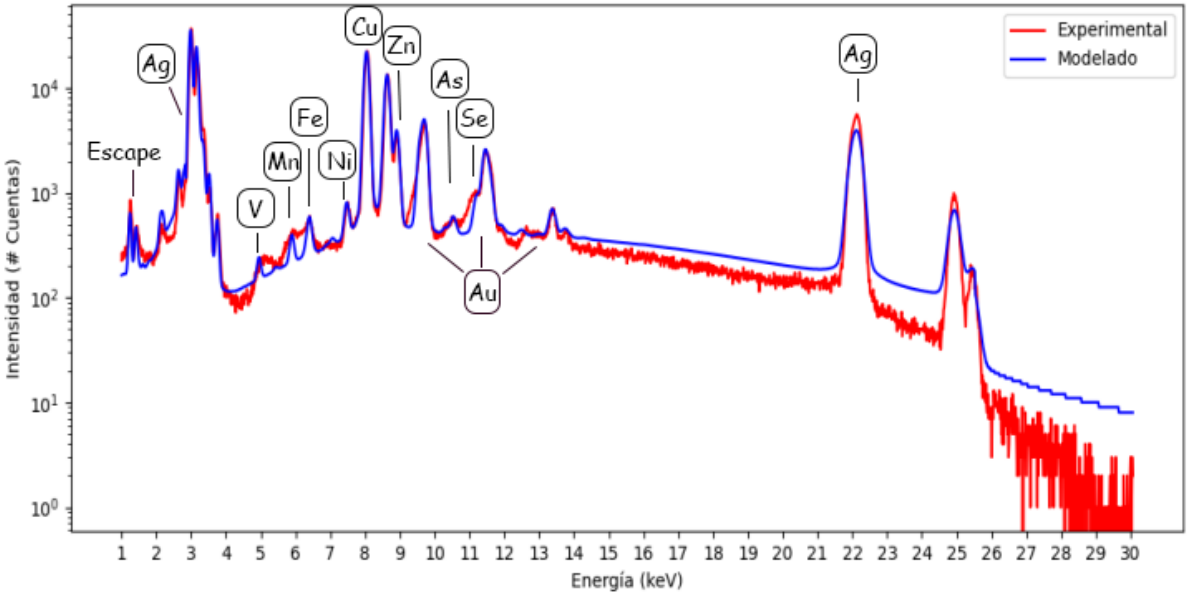

Figura 5.9: Espectro experimental y modelado del blanco de Ag.

Los resultados modelados son mostrados a continuación (ver -Tabla 5.2-), este modelado se obtuvo para un valor χ^2 igual a $64,69$.

Tabla 5.2: Modelado del espectro de fluorescencia de rayos-X del blanco de plata

Elementos	Concentración (%)	Incertidumbre (%)	Rayos-X modelados
Ag	89.46	0,22	670075
Cu	6,030	0,022	310707
Zn	3.829	0,018	189752
Se	0,177	0,005	5256
Fe	0,177	0,006	4040
Mn	0,104	0,004	2235
As*	886	31	3329
Ni*	684	18	4040
V*	630	39	1032

*: µg/g

El modelado del espectro del blanco de Ag arrojó una densidad calculada de 10,165 g/cm^3

5.3.3. Espectro del colimador del detector

La siguiente imagen muestra el espectro experimental obtenido, así como con su modelamiento. (ver -Figura 5.10-).

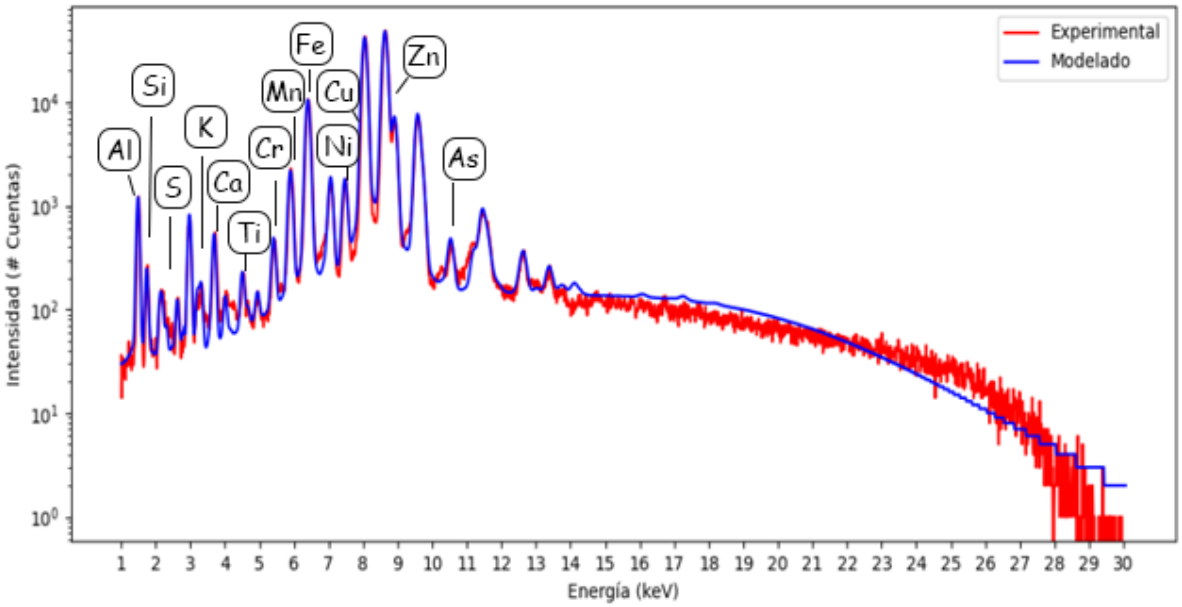

Figura 5.10: Espectro experimental y modelado del colimador del detector.

Los resultados modelados son enunciados a continuación (ver -Tabla 5.3-), este modelado se obtuvo para un valor χ^2 igual a $34,29$.

Tabla 5.3: Modelado del espectro de fluorescencia de rayos-X del colimador del detector

Elementos	Concentración (%)	Incertidumbre (%)	Rayos-X modelados
Al	76.00	1.75	7579
Si	14.30	0.74	1504
Zn	3.312	0.008	691379
Cu	2.727	0.007	583434
Fe	1.360	0.008	126784
Cl	0.710	0.054	703
S	0,470	0.057	269
Ca	0.415	0.012	4707
Mn	0.273	0,004	23767
K	0.200	0.011	1265
Ni*	590	8	20754
Ti*	569	27	1719
Cr*	410	13	4283
As*	350	10	5412
Se*	119	6	1505
V*	71	7	458

*: µg/g

El modelado del espectro del colimador del detector arrojó una densidad calculada de $2,756\ g/cm^3$

5.4. Modelamiento de la técnica

Para el modelamiento se utilizó el lenguaje de programación **Python** en su versión 3.10 en donde se realizó una interfaz de usuario que permita la aplicación de la técnica

convencional y en 3D. El diseño del software se muestra en la siguiente imagen (ver -Figura 5.11-), se puede acceder al mismo a través de: `https://gitlab.com/paolo.tataje.b/model-x-ray`

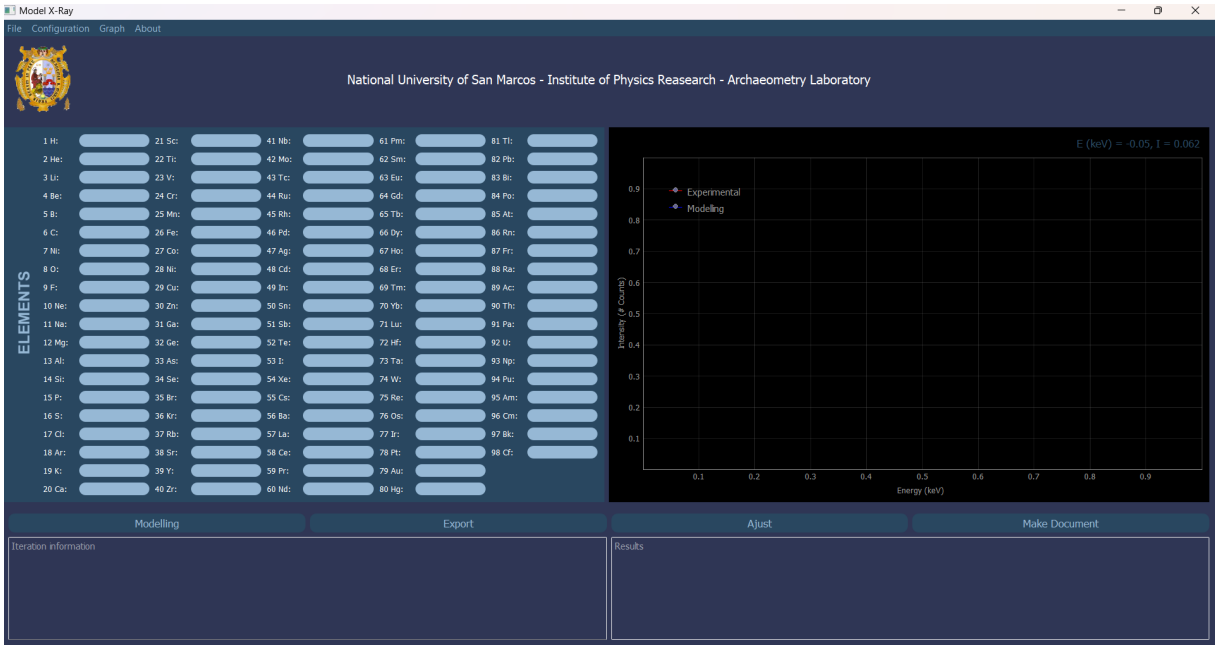

Figura 5.11: Interfaz gráfica de usuario para el modelamiento.

La solución obtenida a partir de la fórmula (-Ecuación 4.1-) que da paso al modelado es la -Ecuación 4.2-.

$$\#Cuentas/s = \left(\frac{A}{4\pi d^2}\right) \int_{I_{n,i}}^{E_{max}} f_{(E)} \left(\frac{\mu^m_{Ef,i(E)}}{\mu^m_{T\,(E)} + \mu^m_{T\,(E_i)}}\right) \left(\frac{\rho_i}{\rho_T}\right) c_i \left(\frac{S_{n,i} - 1}{S_{n,i}}\right) \omega_{n,i} p_{n-j,i} dE$$

Donde las únicas variables estáticas son: A y d, pues son: el área eficaz del cristal detector y la distancia de la muestra al detector respectivamente. Todas las demás variables son dínamicas pues dependen de varios factores como: el elemento, la energía y la muestra como matriz.

5.4.1. Calibración de los canales en energía

El primer paso consiste en calibrar los canales en energía. Para ello se debe encontrar la ecuación que relacione el correspondiente valor en energía de los canales. El software elaborado hace uso del método de mínimos cuadrados lineales (ver -Capítulo 2.2-) para poder estimar la ecuación pertinente.

El módulo elaborado en python se llama **Minimos** y se muestra a continuación:

```
import numpy as np

def Cuadrados(X, Y, numexpo, x):
    X = np.array(X) #------------ Eje x
    Y = np.array(Y) #------------ Eje y
```

```
    x = np.array(x) #------------ Punto "x" evaluado
    numexpo = int(numexpo) #----- Exponente de la Ec.
    sigma = np.ones(len(Y)) #---- Ponderacion
    YProm = sum(Y) / len(Y)
    w = 1 / sigma
    g = w
    St = 0 #--------------------- Cuadrado de los residuos
    Sr = 0 #--------------------- Cuadrado de las diferencias
    for i in range(0, len(Y)):
        St = St + (Y[i] - YProm)**2 #--- Suma de St

    Bcal = np.array([np.ones(len(X))*g] +
                    [(X**n)*g for n in range(1, numexpo+1)]).T

    BtB = np.dot(np.transpose(Bcal),Bcal)
    BtQ = np.dot(np.transpose(Bcal),Y*g)
    a = np.dot(np.linalg.inv(BtB),BtQ)

    func = a[0]
    for n in range(1, numexpo+1):
        func += a[n] * x**n

    try:
        func1 = a[0]
        for n in range(1, numexpo+1):
            func1 += a[n] * X**n

        Sr = sum(( Y - (func1))**2)
        Syx = Sr / (len(Y) - 2)
        R = (St - Sr) / St

        cov = np.linalg.inv(BtB)*Syx
    except:
        pass
    return func
```

La relación de canales con energía se muestra a continuación (ver -Tabla 5.4-).

Tabla 5.4: Relación de Canales - Energía

Canales	Energía (keV)
119	1,739
436	6,398
1072	15,744
1507	22,101

La aplicación del módulo desarrollado arrojó lo que se muestra en la siguiente imagen (ver -Figura 5.12-).

```
import Minimos
import numpy as np
```

```
Cal = np.loadtxt('Calibracion.txt')
eje_x = Cal[:,0] #---- Eje X (Canales)
eje_y = Cal[:,1] #---- Eje Y (Energias)
#-----------------------------------------------#
# Grado de la ecuacion: 1
# Canal evaluado: 250
#-----------------------------------------------#
func = Minimos.Cuadrados(eje_x, eje_y, 1, 250)
print(func)
```

```
>>> #---------- Coeficientes Lineales ----------#
>>> [-0.00119451  0.01467351]
>>> #------ Coeficiente de Determinacion -------#
>>> 0.9999984706695464
>>> #------------ Matriz Covariante ------------#
>>> [[ 1.49185598e-04 -1.28996815e-07]
    [-1.28996815e-07  1.64641755e-10]]
>>> #----------- Evaluacion Funcion ------------#
>>> 3.6671828090822833 keV
```

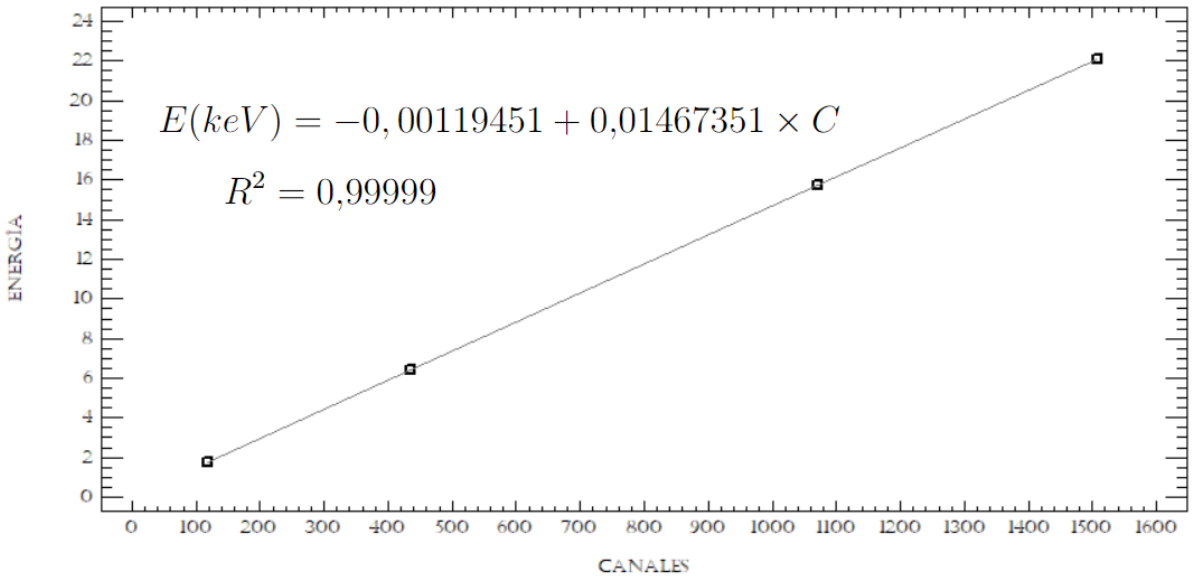

Figura 5.12: Aplicación del módulo mínimos en calibración canales-energía.

Con la ecuación que relaciona los canales y las energías ya se puede proseguir con la calibración del FWHM.

5.4.2. Calibración del FWHM por energía

De manera análoga que en la sección anterior, usaremos el módulo ya desarollado para poder estimar la ecuación lineal que ajuste los datos de forma correcta. Para ello la relación de FWHM con respecto a la energía se muestra a continuación (ver -Tabla 5.5-).

Tabla 5.5: Relación de FWHM - Energía

Energía (keV)	FWHM (keV)
6.40	0.140
7.47	0.149
8.63	0.161
10.54	0.182
22.10	0.305

Se aplicó el módulo desarrollado y arrojó lo que se muestra en la siguiente imagen (ver -Figura 5.13-).

```
import Minimos
import numpy as np
FWHM = np.loadtxt('Ancho.txt')
eje_x = FWHM[:,0] #---- Eje X (Energias)
eje_y = FWHM[:,1] #---- Eje Y (FWHM)
#-------------------------------------------#
# Grado de la ecuacion: 1
# Energia evaluada: 8.05 keV
#-------------------------------------------#
func = Minimos.Cuadrados(eje_x, eje_y, 1, 8.05)
print(func)
```

```
>>> #---------- Coeficientes Lineales ----------#
>>> [0.07051297 0.01059911]
>>> #------ Coeficiente de Determinacion -------#
>>> 0.9997655655592782
>>> #------------ Matriz Covariante ------------#
>>> [[ 1.35356364e-06 -9.68362318e-08]
    [-9.68362318e-08  8.78094231e-09]]
>>> #----------- Evaluacion Funcion ------------#
>>> 0.156 keV
```

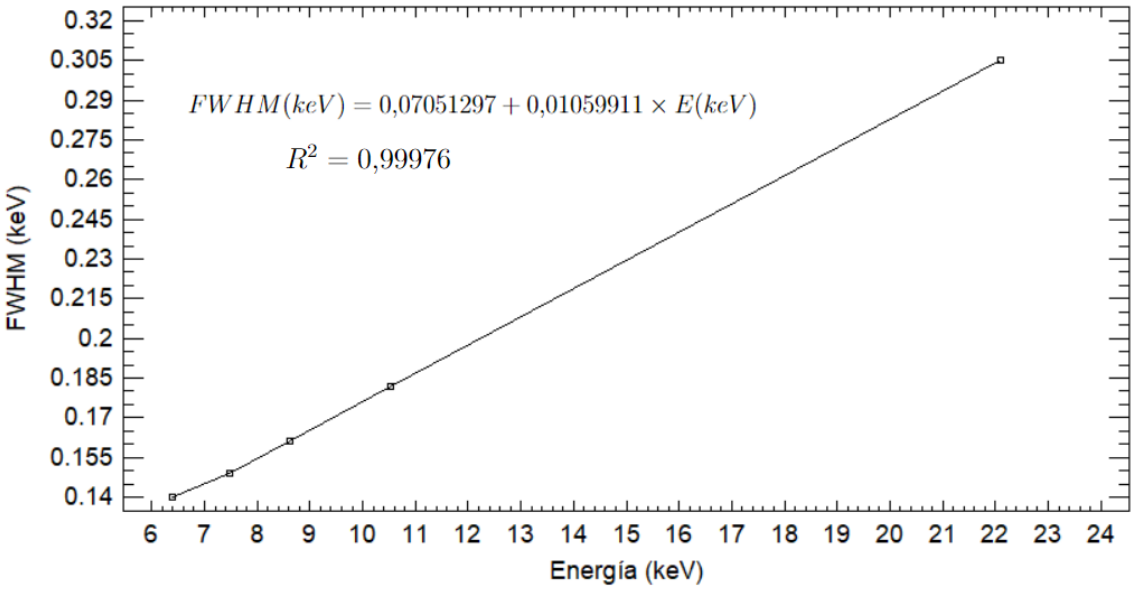

Figura 5.13: Aplicación del módulo mínimos en calibración energía-FWHM.

5.4.3. Interpolación de los coeficientes de atenuación

De forma análoga que en la sección anterior se hallan los coeficientes de atenuación para cada valor de energía correspondiente a cada canal. El método usado es una simple interpolación lineal, donde para ello se toma un parámetro de paso de $0,5$ keV.

Esto se realiza a cada uno de los elementos considerados a cuantificar, tomando como referencia un archivo previo de datos de atenuación extraídos del NIST [18]. Por ejemplo los datos de los coeficientes de atenuación de Al se muestran a la brevedad (ver -Tabla 5.6-)

El módulo elaborado para esta sección se llama **Interpolacion**, y se muestra a continuación:

```
import numpy as np

def Lineal(X,Y,x):
    X=np.array(X)
    Y=np.array(Y)
    x=float(x)
    filas=len(X)
    try:
        for i in range(0,filas):
            if (x >= X[i] and x <= X[i+1]):
                y = Y[i]+((Y[i+1] - Y[i]) /
                          (X[i+1] - X[i]))*(x - X[i])
    except Exception as e:
        print(e)

    return y
```

El módulo en cuestión se aplica con los siguientes datos (ver -Tabla 5.6-).

Tabla 5.6: Coeficientes de atenuación para el Al (Aluminio)

Energía (MeV)	Disp. Coherente (cm^2/g)	Disp. Incoherente (cm^2/g)	Ef. Fotoeléctrico (cm^2/g)	Coef. Total (cm^2/g)
0,00100	2,256	0,01427	1183	1185
0,00120	2,167	0,01851	726,6	728,8
0,00150	2,040	0,02477	400,2	402,3
0,00156	2,015	0,02594	360,0	362,1
0,00156	2,015	0,02594	3955	3957
0,00200	1,838	0,03375	2261	2263
0,00250	1,666	0,04109	1285	1286
0,00300	1,523	0,04732	786,5	788,1
0,00350	1,401	0,05290	517,8	519,2
0,00400	1,295	0,05810	359,1	360,5
0,00450	1,201	0,06308	258,7	260,0
0,00500	1,116	0,06787	192,2	193,4
0,00550	1,037	0,07250	146,6	147,7

La aplicación del módulo **Interpolacion** se muestra en el siguiente código:

```
import Minimos
import Interpolacion as It
import numpy as np

datos = np.loadtxt("Al.txt") #--- Datos de Aluminio
datos = datos[:][0:13] #--- de 1 keV a 5,5 keV

cantiCana = 2049 #--- Cantidad de canales (2048)
x = np.array(list(range(1,cantiCana))) #--- Eje X
Calibracion = np.loadtxt("Calibracion.txt") #--- Calibracion
# Vector de Energia
E = Minimos.Cuadrados(Calibracion[:,0], Calibracion[:,1], 1, x)
#-----------------------------------------------#
# Para interpolacion efectiva (debido a que se
# dispone de datos de los coef. posteriores a
# 1 keV)
#-----------------------------------------------#
Posi = np.array(np.where(E > 1))
# Posicion posterior a 1 keV
Posici1kev = np.array(Posi[0])

#-----------------------------------------------#
# Para interpolacion efectiva (debido a que se
# dispone de datos de los coef. anteriores
# hasta 5,5 keV)
#-----------------------------------------------#
Posi = np.array(np.where(E > 5.5))
# Posicion posterior a 5.5 keV

Posici5_5kev = np.array(Posi[0])

umaD = np.zeros(len(E[Posici1kev[0]:Posici5_5kev[0]]))
umaI = np.zeros(len(E[Posici1kev[0]:Posici5_5kev[0]]))
umaEF = np.zeros(len(E[Posici1kev[0]:Posici5_5kev[0]]))
umaT = np.zeros(len(E[Posici1kev[0]:Posici5_5kev[0]]))
```

```
for j in range(Posici1kev[0], Posici5_5kev[0]):

    umaD[j-Posici1kev[0]] = It.Lineal(datos[:,0]*10**3,
                                      datos[:,1], E[j])

    umaI[j-Posici1kev[0]] = It.Lineal(datos[:,0]*10**3,
                                      datos[:,2], E[j])

    umaEF[j-Posici1kev[0]] = It.Lineal(datos[:,0]*10**3,
                                       datos[:,3], E[j])

    umaT[j-Posici1kev[0]] = It.Lineal(datos[:,0]*10**3,
                                      datos[:,4], E[j])
```

Los resultados para los coeficientes de dispersión coherente, dispersión incoherente y efecto fotoeléctrico son mostrados en la siguiente imagen (ver -Figura 5.14-).

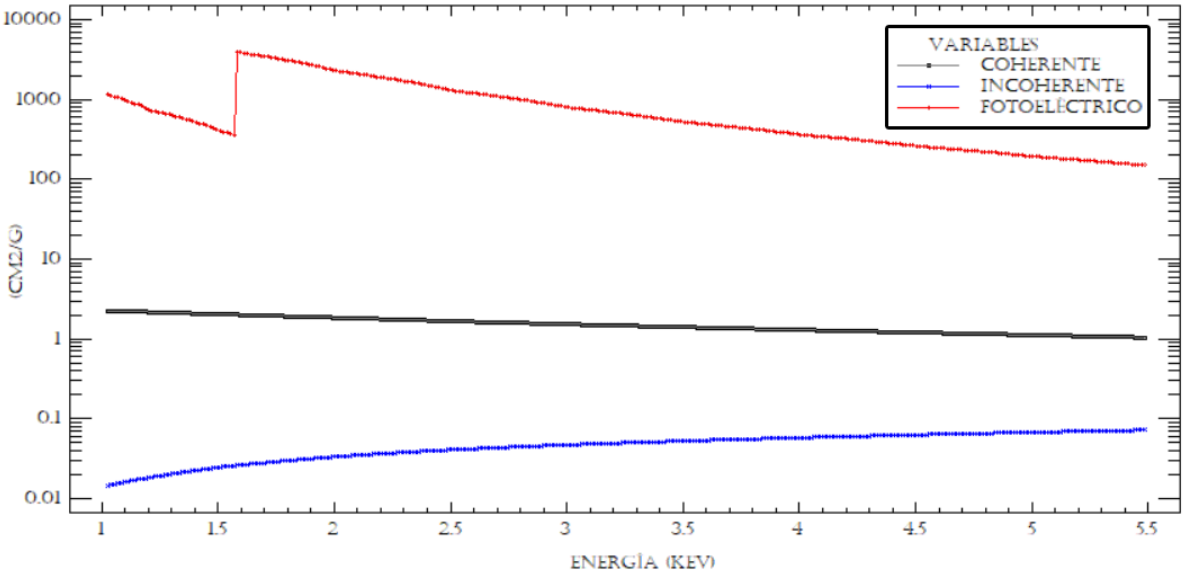

Figura 5.14: Coeficientes de atenuación másico del Al.

5.4.4. Función de distribución energética

Esta función va a depender de la metodología de medición empleada. Tanto para la aplicación de la técnica convencional como para la técnica de polarizado.

FRX convencional

La función de distribución energética propuesta es la que se muestra en la -Ecuación 5.5-

$$f_C(E) = \frac{{\alpha_1}^{p+1} E^p e^{-\alpha_1 E} \left[1 + r\left(\frac{e^{-\frac{(E-E_1)}{2\nu^2}}}{\sqrt{2\pi\nu^2}}\right)\right]}{\left[1 + e^{E_3 - E}\right]\left[1 + e^{\alpha_2(E-E_2)}\right]} \tag{5.5}$$

Con: $E_1 \sim 8\,\text{keV}$, $E_2 \sim [30 - 3{,}5]\,\text{keV}$, $E_3 \sim 0{,}25\,\text{keV}$, $r \sim [0 - 10]$, $\alpha_1 \sim 0{,}15$, $\alpha_2 \sim 0{,}92$,

$\nu \sim 2-4$ y $p \sim 0-5$.

Para este modelamiento, también es necesario tomar en consideración los rayos-X característicos producidos por el ánodo, para nuestro caso estos rayos-X son de Au. Se considera la siguiente sumaria de intensidades.

$$\sum_{k=1}^{n} f_D(E_k) \tag{5.6}$$

Donde la función de distribución energética total viene a estar conformada por la -Ecuación 5.5- y la -Ecuación 5.6-, de la siguiente forma:

$$f(E) = f_C(E) + \sum_{k=1}^{n} f_D(E_k) \tag{5.7}$$

FRX polarizada (3D)

Para este caso se usa como función de distribución energética el espectro experimental del blanco de Ag, mostrado en la -Figura 5.9-

5.4.5. Densidad de la muestra

La ecuación usada para estimar la densidad total de una muestra depende de las concentraciones de los elementos presentes en ella. Tal como se muestra en la -Ecuación 5.8-.

$$\frac{1}{\rho_T} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{c_i}{\rho_i} \right) \tag{5.8}$$

Para mayor información acerca de la deducción de la ecuación mostrada anteriormente puede revisar el -Apéndice C-

5.4.6. Picos de rayos-X característicos

Sabemos que la -Ecuación 4.2- representa la solución para la cuantificación de la producción de rayos-X característicos de cierto elemento. Sin embargo, es necesario agregar a esta solución la probabilidad de atenuacion debido a su trayecto desde la muestra hacia el detector y la eficiencia del detector para la energía involucrada.

Matemáticamente podemos representar la atenuación del trayecto y la eficiencia del detector con:

$$\#Cuentas_D = [\#Cuentas_M] \, .exp\big(-\mu^m_{aire(E_i)} \rho_{aire} . d\big) \varepsilon_{(E_i)} \tag{5.9}$$

Donde: $\#Cuentas_D$ es el número de cuentas de rayos-X de energía E_i que llegan al detector, $\#Cuentas_M$ es el número de cuentas de rayos-X de energía E_i que salen de la muestra, $\mu^m_{aire(E_i)}$ es el coeficiente de atenuación másico asociado al aire para la energía E_i, ρ_{aire} es la densidad del aire, d es la distancia de la muestra hacia el detector y $\varepsilon_{(E_i)}$ es la eficiencia del detector para la energía E_i

5.4.7. Picos de escape

El modelo para cuantificar la producción de rayos-X de escape, producto de la ionización del cristal detector (Si), está basado en el arreglo geométrico propuesto a continuación (ver -Figura 5.15-). [24]

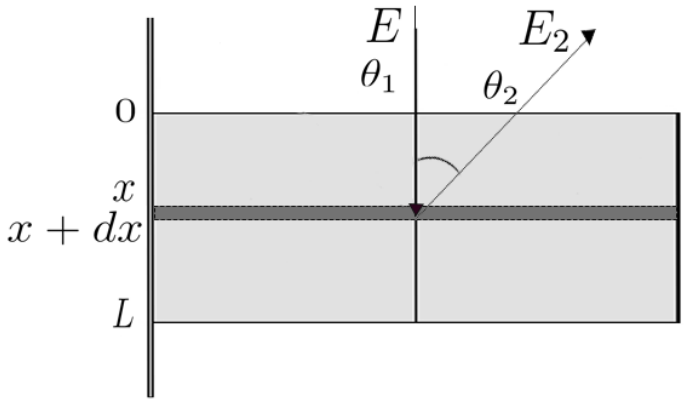

Figura 5.15: Representación geométrica del modelo de producción de rayos-X de escape.

Donde el resultado matemático parte de la -Ecuación 4.1- con las siguientes condiciones: $\theta_1 = 0, 0 \leq \theta_2 = \theta \leq \pi/2$ y $f_{(E)} = f_{(E_1)}$ (siendo esta última variable la intensidad de los rayos-X asociados a E_1), obteniendo:

$$\int_0^{\pi/2} \int_0^{L\to\infty} f_{(E_1)} e^{-\mu_{T(E_1)}x} \left(\mu_{Ef_{(E_1)}}\right) \left\{ \left(\frac{S_n - 1}{S_n}\right) \omega_n p_{n-j} \right\} e^{-\mu_{T(E_2)}x/\cos\theta} dx \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (5.10)$$

Finalmente, la solución para la -Ecuación 5.10- es: (ver -Apéndice E-)

$$f_{(E_1)} \left(\frac{\mu_{Ef_{(E_1)}}}{2\mu_{T(E_1)}}\right) \left[1 - \frac{\mu_{T(E_2)}}{\mu_{T(E_1)}} \ln\left(1 + \frac{\mu_{T(E_1)}}{\mu_{T(E_2)}}\right)\right] \left\{ \left(\frac{S_n - 1}{S_n}\right) \omega_n p_{n-j} \right\} \quad (5.11)$$

Todas las variables usadas en la -Ecuación 5.11- están asociadas al elemento Si. Mientras que E_1 es el valor de la energía que interacciona con el cristal detector y E_2 es la energía del rayo-X de Si.

5.4.8. Picos suma

Considerando el tiempo muerto del detector (τ), la tasa de acumulación o conteo de rayos-X a la energía E_1 de primer orden representada por $C_{1,1}$, la tasa de acumulación a la energía E_2 de primer orden representada por $C_{2,1}$ tendremos las siguientes relaciones matemáticas.

$$S_{11} = \frac{C_{s11}}{2} = \frac{\tau\omega C_{1,1}^2}{2} \quad (5.12)$$

$$S_{12} = \frac{C_{s12}}{2} = C_{1,1}(\tau\omega C_{2,1}) \quad (5.13)$$

$$S_{22} = \frac{C_{s_{22}}}{2} = \frac{\tau\omega C_{2,2}^2}{2} \tag{5.14}$$

Donde S_{11} es la tasa de conteo de los picos suma producidos por la llegada simultánea de dos rayos-X con energía E_1, S_{12} es la tasa de conteo de los picos suma producidos por la llegada simultánea de un rayo-X con energía E_1 y un rayo-X con energía E_2, mientras que, S_{22} es la tasa de conteo de los picos suma producidos por la llegada simultánea de dos rayos-X con energía E_2. Por otro lado, el factor ω representa la eficiencia para registrar un segundo rayo-X.

El presente trabajo determinó experimentalmente que un valor aproximado para ω (según las características del detector) es 0,0123. Para mayor detalle ver -Apéndice F-.

5.4.9. Conformación de los picos

La conformación de los picos utilizados para el modelamiento de la técnica parten de la función de distribución PseudoVoigt (ver -Capítulo 2.6-). Donde se consideró a $\eta = 0{,}1$, priorizando el aporte de la componente normal. La -Ecuación 2.17- queda de la siguiente forma:

$$V(x : x_0 = \bar{x}, \sigma) = 0{,}1 \times L(x : x_0, \sigma) + 0{,}9 \times G(x : x_0, \sigma) \tag{5.15}$$

El módulo elaborado para este apartado lleva el nombre de **Distribucion**, y se muestra a continuación:

```
import numpy as np

def GaussLorentz(X, sig, a):

    X = np.array(X)

    #---------- Distribucion Gaussiana ----------#
    FG = np.exp(- (X - a) ** 2 / (2 * sig ** 2)) /
                np.sqrt(2 * np.pi * sig ** 2)
    NG = 1 / sum(FG)
    fg = FG * NG

    #---------- Distribucion Gaussiana ----------#
    FWHM = 2 * np.sqrt(2 * np.log(2)) * sig
    FL = 1 / (np.pi * FWHM * (1 + ((X - a) / FWHM) ** 2))
    NL = 1 / sum(FL)
    fl = FL * NL

    ff = 0.9 * fg + 0.1 * fl

    return ff
```

La aplicación del mismo se denota con las líneas de código descritas abajo y gráficamente con la -Figura 5.16-.

```
import Distribucion
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
E = np.loadtxt("Energy.txt")

#-----------------------------------------------#
# Evaluacion para el pico de Fe
# Sigma              : 0.05876869 keV
# Energia evaluada   : 6.404      keV
#-----------------------------------------------#

Func = Distribucion.GaussLorentz(E, 0.05876869, 6.404)
plt.plot(E, Func, '-r')
plt.grid()
plt.show()
```

Notamos que la función descrita en el código necesita como argumento el valor del σ. Para hallar este valor (dependiente de la energía del rayo-X) se utiliza la siguiente relación matemática (ver -Ecuación 5.16-).

$$\sigma = \frac{FWHM_{(E)}}{2} \frac{1}{\sqrt{2\ln 2}} \tag{5.16}$$

Se puede encontrar más detalles de su deducción en el -Apéndice G-.

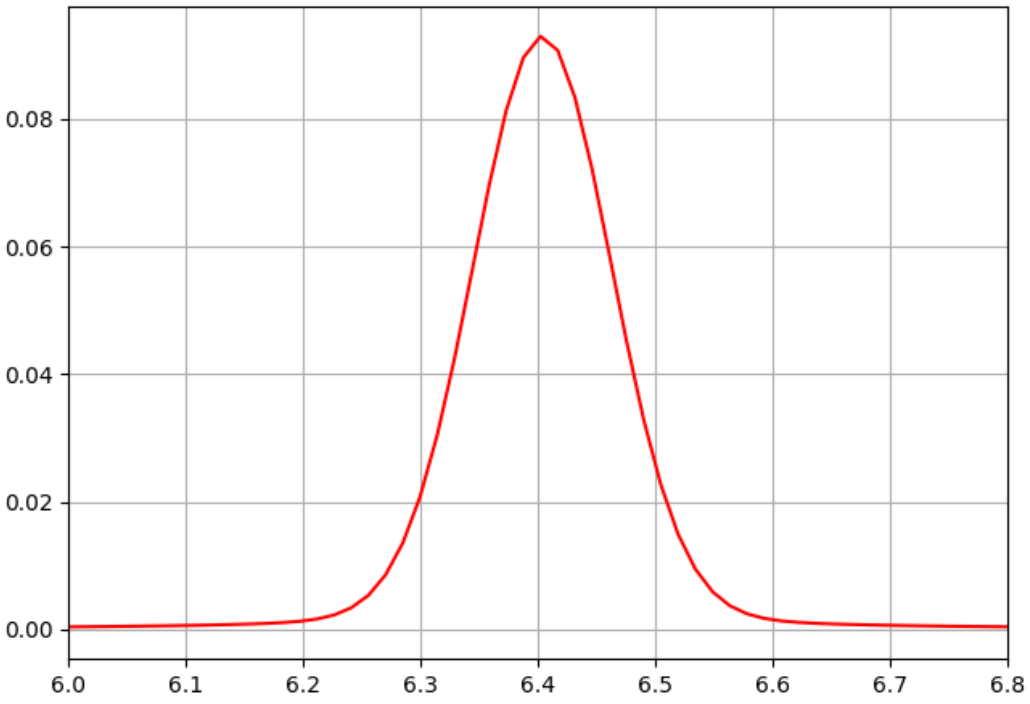

Figura 5.16: Representación del pico de Fe.

5.4.10. Estimación del Chi-cuadrado χ^2

Utilizaremos la -Ecuación 2.18-:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i}$$

Considerando que: O_i es el espectro experimental; mientras que, E_i es el espectro modelado. El índice $i - esimo$ está relacionado con la energía, es decir, que se aplicará a las intensidades obtenidas por cada energía $i - esima$.

Finalmente, este valor obtenido se normalizará con respecto al número canales. Es decir que la -Ecuación 2.18- quedará de la forma [22]:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^{N} \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i} \tag{5.17}$$

Capítulo 6

Resultados y Análisis

6.1. Introducción

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la aplicación tanto del modelo convencional como del modelo 3D. Se realiza una validación de los modelos mediante dos muestras de referecias del NIST, Por último se hace una comparación entre los límites de detección obtenidos para concluir o no en una posible mejora.

6.2. Resultados para el modelo convencional

La fuente de radiación usada fue un tubo de rayos-X de la marca AMPTEK, que usa un ánodo de Au con una energía nominal de hasta 50 keV. El detector usado es del tipo SDD (deriva de silicio) en su modelo 123 SDD X-Ray Spectrometer [25].

Como se mencionó, se analizaron dos muestras de referencia. Donde la primera es la llamada "2709a - San Joaquin Soil"que pertenece al Laboratorio de Arqueometría de la UNMSM.

El espectro obtenido se muestra en la -Figura 6.1-, mientras que tanto los resultados obtenidos como los resultados del certificado se muestran en la -Tabla 6.2-. El χ^2 resultante para este modelado fue de $55,03$.

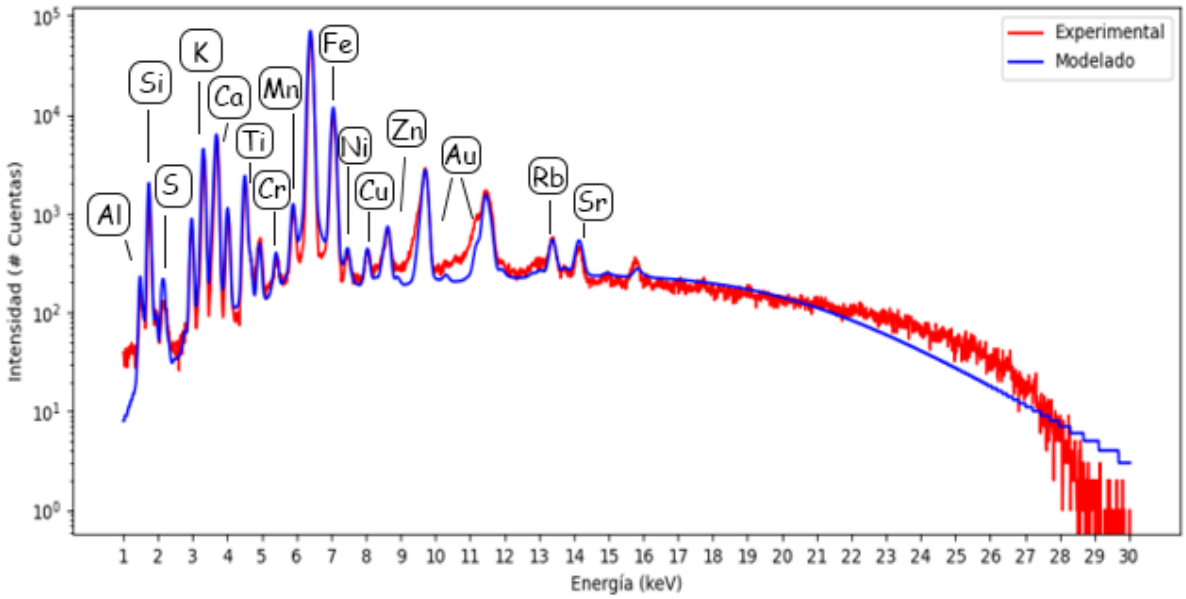

Figura 6.1: Espectro experimental y modelado de la muestra 2709a - San Joaquin Soil.

Tabla 6.1: Comparación de resultados para 2709a - San Joaquin Soil

Elemento	Certificado (%)	Software (%)
Al	$7{,}37 \pm 0{,}16$	$7{,}20 \pm 0{,}39$
Si	$30{,}3 \pm 0{,}4$	$29{,}0 \pm 0{,}5$
S	–	$800 \pm 120^*$
K	$2{,}11 \pm 0{,}06$	$2{,}00 \pm 0{,}02$
Ca	$1{,}91 \pm 0{,}09$	$1{,}70 \pm 0{,}02$
Ti	$0{,}336 \pm 0{,}007$	$0{,}270 \pm 0{,}004$
Cr	$130 \pm 9^*$	$85 \pm 4^*$
Mn	$529 \pm 18^*$	$420 \pm 9^*$
Fe	$3{,}36 \pm 0{,}07$	$3{,}10 \pm 0{,}01$
Ni	$85 \pm 2^*$	$30 \pm 1^*$
Cu	$33{,}9 \pm 0{,}5^*$	$60 \pm 2^*$
Zn	$103 \pm 4^*$	$130 \pm 3^*$
Rb	$99 \pm 3^*$	$200 \pm 9^*$
Sr	$239 \pm 6^*$	$200 \pm 5^*$

Factor de cobertura (k) aproximadamente igual a 2.
*: µg/g

La segunda muestra analizada lleva como nombre "2710a - Montana I Soil" y le pertenece al Laboratorio de Análisis por Activación Neutrónica del IPEN.

El espectro obtenido se muestra en la -Figura 6.2-, y sus resultados en la -Tabla-. Para este modelado se obtuvo un χ^2 de 35,51.

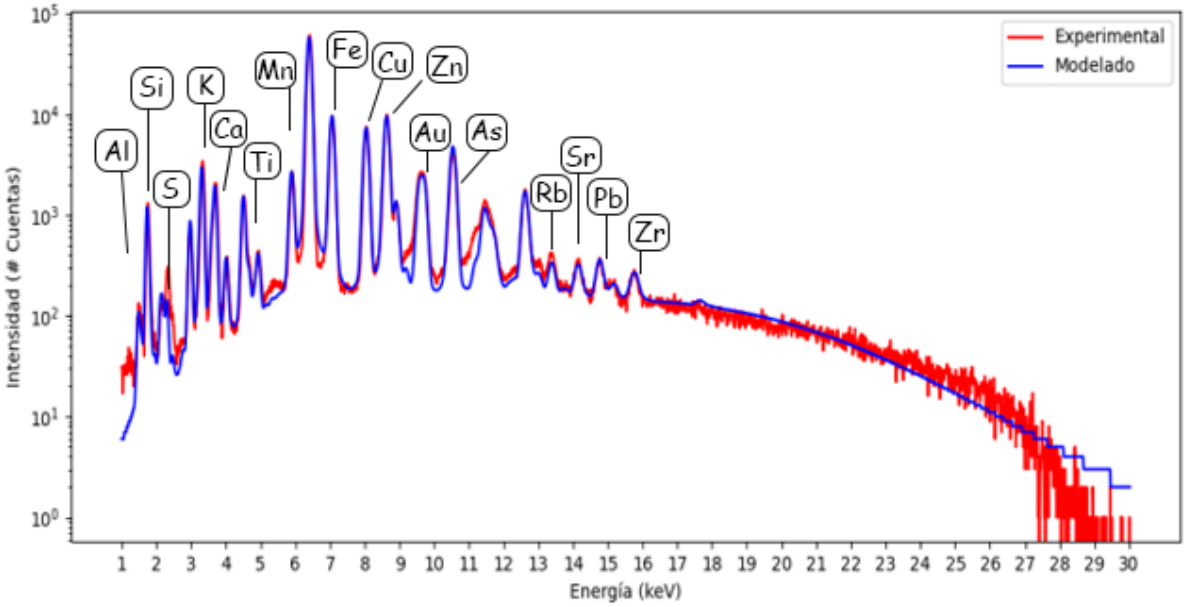

Figura 6.2: Espectro experimental y modelado de la muestra 2710a - Montana I Soil.

Tabla 6.2: Comparación de resultados para 2710a - Montana I Soil

Elemento	Certificado (%)	Software (%)
Al	$5{,}95 \pm 0{,}05$	$6{,}05 \pm 0{,}49$
Si	$31{,}1 \pm 0{,}4$	$31{,}5 \pm 0{,}7$
P	$0{,}105 \pm 0{,}004$	$0{,}105 \pm 0{,}035$
S	–	$1{,}01 \pm 0{,}07$
K	$2{,}17 \pm 0{,}13$	$2{,}50 \pm 0{,}03$
Ca	$0{,}964 \pm 0{,}045$	$0{,}964 \pm 0{,}015$
Ti	$0{,}311 \pm 0{,}007$	$0{,}300 \pm 0{,}005$
V	$82 \pm 9^*$	$82 \pm 6^*$
Mn	$0{,}214 \pm 0{,}006$	$0{,}207 \pm 0{,}003$
Fe	$4{,}32 \pm 0{,}08$	$4{,}71 \pm 0{,}01$
Cu	$0{,}342 \pm 0{,}005$	$0{,}320 \pm 0{,}002$
Zn	$0{,}418 \pm 0{,}015$	$0{,}440 \pm 0{,}003$
As	$0{,}154 \pm 0{,}010$	$0{,}154 \pm 0{,}002$
Rb	$117 \pm 3^*$	$117 \pm 11^*$
Sr	$255 \pm 7^*$	$260 \pm 9^*$
Zr	–	$200 \pm 9^*$
Ba	$792 \pm 36^*$	$792 \pm 126^*$
Pb	$0{,}552 \pm 0{,}003$	$0{,}252 \pm 0{,}011$

Factor de cobertura (k) aproximadamente igual a 2.
*: µg/g

6.3. Resultados para el modelo polarizado

Para este caso la fuente de radiación usada es una pastilla de Ag (la cual es irradiada con el tubo de rayos-X) que se usa como blanco secundario para polarizar la radiación. El detector usado es exactamente el mismo, pero con la posición indicada en la -Figura 5.7-.

Se vuelve analizar la muestra "2709a - San Joaquin Soil"pero con la técnica de polarizado, donde el espectro obtenido se muestra en la -Figura 6.3-, mientras que los resultados hallados en la -Tabla 6.3-. Todo esto para un χ^2 de 10,01.

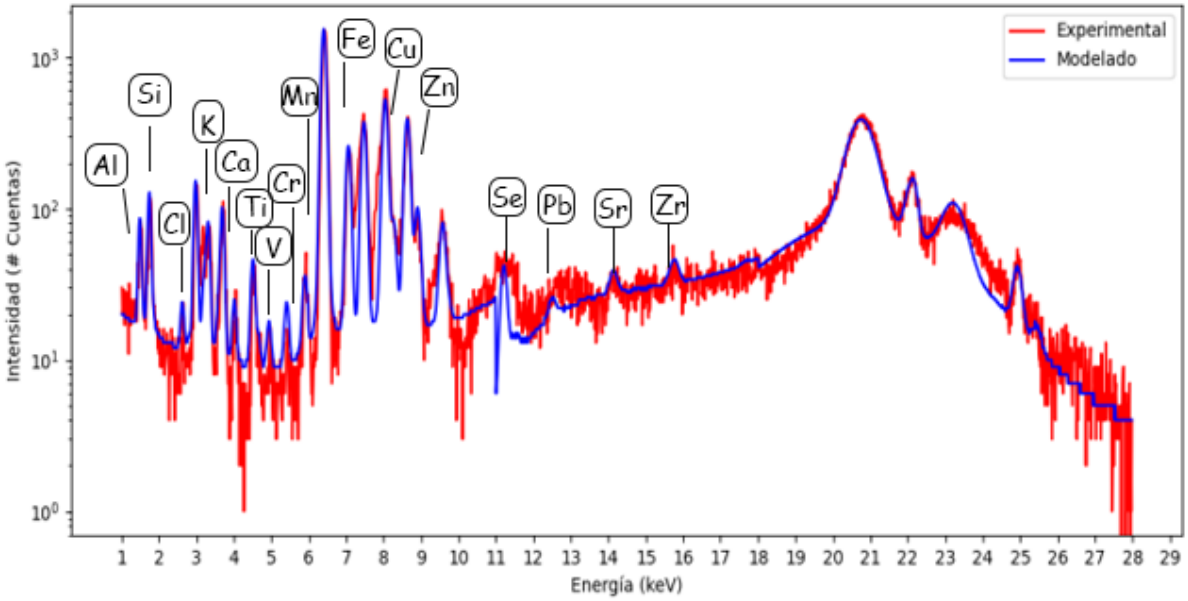

Figura 6.3: Espectro experimental y modelado de la muestra 2709a - San Joaquin Soil con técnica de polarizado.

Tabla 6.3: Comparación de resultados para 2709a - San Joaquin Soil con técnica de polarizado

Elemento	Certificado (%)	Software (%)
Al	$7{,}37 \pm 0{,}16$	$7{,}37 \pm 0{,}67$
Si	$30{,}3 \pm 0{,}4$	$27{,}0 \pm 1{,}9$
Cl	-	$0{,}9 \pm 0{,}2$
K	$2{,}11 \pm 0{,}06$	$1{,}95 \pm 0{,}15$
Ca	$1{,}91 \pm 0{,}09$	$1{,}81 \pm 0{,}12$
Ti	$0{,}336 \pm 0{,}007$	$0{,}306 \pm 0{,}030$
V	-	$110 \pm 37^*$
Cr	$130 \pm 9^*$	$90 \pm 14^*$
Mn	$529 \pm 18^*$	$545 \pm 65^*$
Fe	$3{,}36 \pm 0{,}07$	$3{,}00 \pm 0{,}04$
Cu	$33{,}9 \pm 0{,}5^*$	$40 \pm 1^*$
Zn	$103 \pm 4^*$	$120 \pm 3^*$
Sr	$239 \pm 6^*$	$238 \pm 30^*$
Zr	-	$195 \pm 22^*$
Pb	-	$20 \pm 13^*$

Factor de cobertura (k) aproximadamente igual a 2.
*: µg/g

Proseguimos con el análisis de la muestra "2710a - Montana I Soil", considerando esta vez un mayor tiempo de conteo, donde el espectro resultante se muestra en la -Figura 6.4- y los resultados en la -Tabla-. Para este modelado se obtuvo un χ^2 de 36,71.

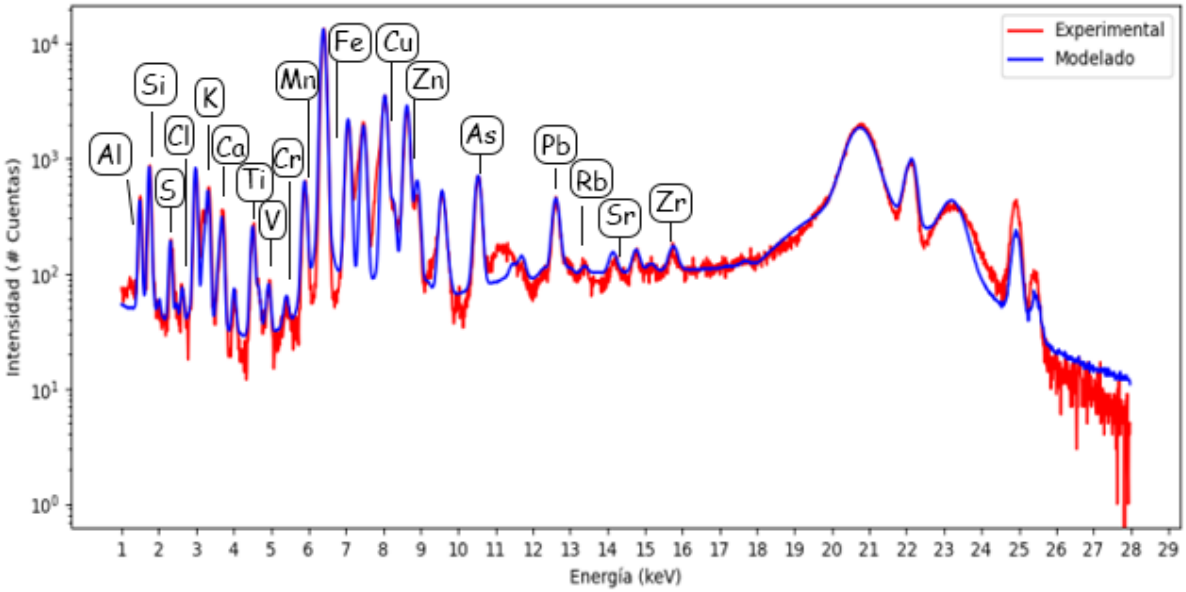

Figura 6.4: Espectro experimental y modelado de la muestra 2710a - Montana I Soil con técnica de polarizado.

Tabla 6.4: Comparación de resultados para 2710a - Montana I Soil con técnica de polarizado

Elemento	Certificado (%)	Software (%)
Al	$5{,}95 \pm 0{,}05$	$6{,}01 \pm 0{,}23$
Si	$31{,}1 \pm 0{,}4$	$32{,}2 \pm 0{,}8$
P	$0{,}105 \pm 0{,}004$	$0{,}110 \pm 0{,}018$
Cl	–	$0{,}550 \pm 0{,}060$
K	$2{,}17 \pm 0{,}13$	$2{,}45 \pm 0{,}07$
Ca	$0{,}964 \pm 0{,}045$	$1{,}01 \pm 0{,}04$
Ti	$0{,}311 \pm 0{,}007$	$0{,}330 \pm 0{,}013$
V	$82 \pm 9^*$	$96 \pm 15^*$
Mn	$0{,}214 \pm 0{,}006$	$0{,}250 \pm 0{,}006$
Fe	$4{,}32 \pm 0{,}08$	$4{,}80 \pm 0{,}02$
Cu	$0{,}342 \pm 0{,}005$	$0{,}310 \pm 0{,}003$
Zn	$0{,}418 \pm 0{,}015$	$0{,}400 \pm 0{,}004$
As	$0{,}154 \pm 0{,}010$	$0{,}154 \pm 0{,}004$
Rb	$117 \pm 3^*$	$118 \pm 19^*$
Sr	$255 \pm 7^*$	$235 \pm 14^*$
Zr	–	$200 \pm 11^*$
Ba	$792 \pm 36^*$	$792 \pm 115^*$
Pb	$0{,}552 \pm 0{,}003$	$0{,}545 \pm 0{,}009$

Factor de cobertura (k) aproximadamente igual a 2.
*: µg/g

6.4. Análisis de los resultados

Se compararon los resultados del análisis de la muestra "2709a San Joaquin Soil"tanto por el método convencional como por el método 3D. Las -Figuras 6.5, 6.6, 6.7, 6.8-, muestran lo indicado.

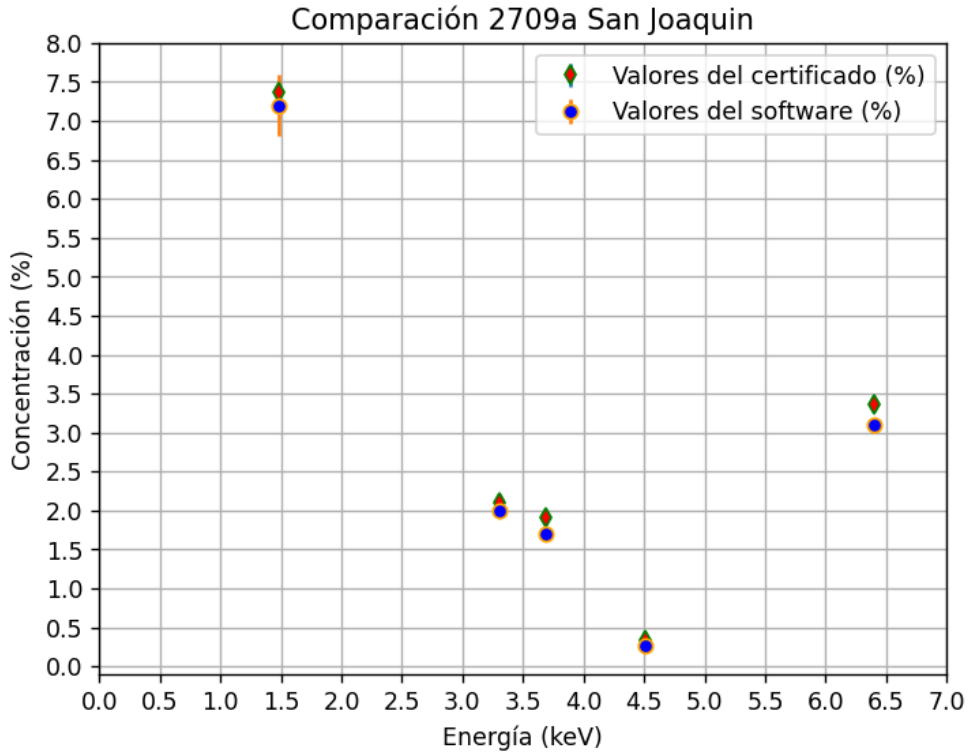

Figura 6.5: Comparación del análisis 2709a San Joaquin en porcentaje (técnica convencional).

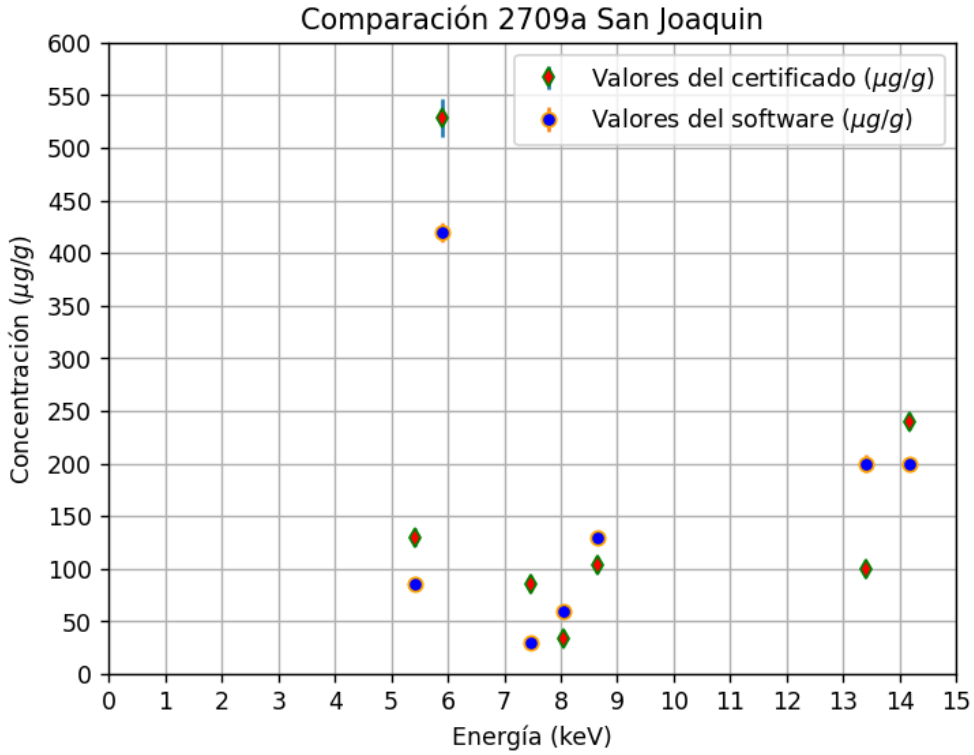

Figura 6.6: Comparación del análisis 2709a San Joaquin en $\mu g/g$ (técnica convencional).

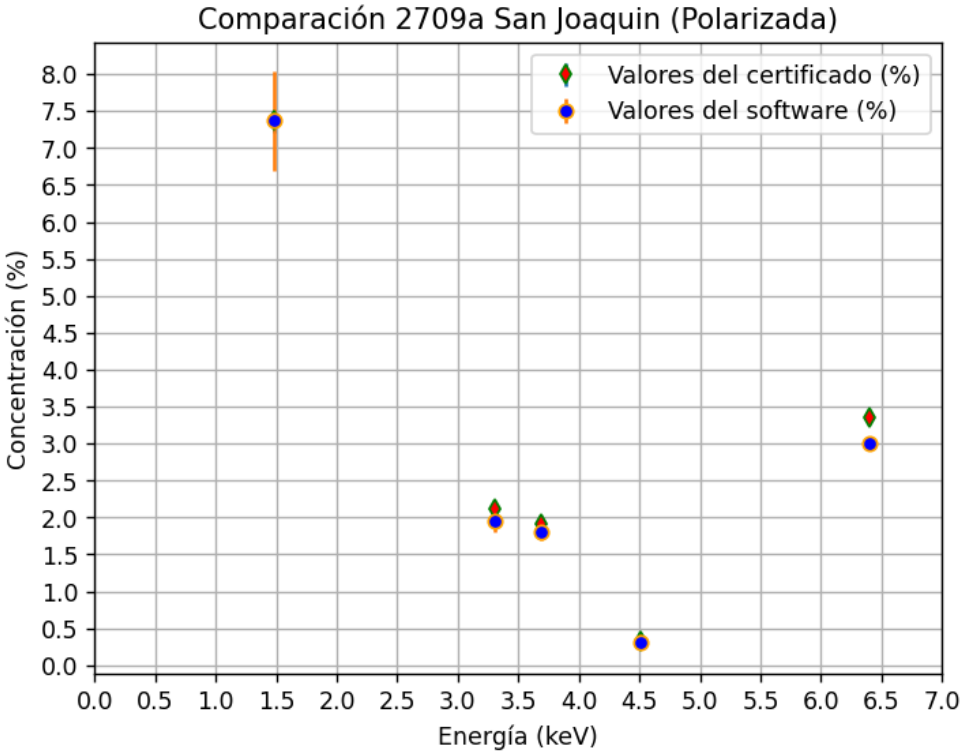

Figura 6.7: Comparación del análisis 2709a San Joaquin en porcentaje (técnica polarizada).

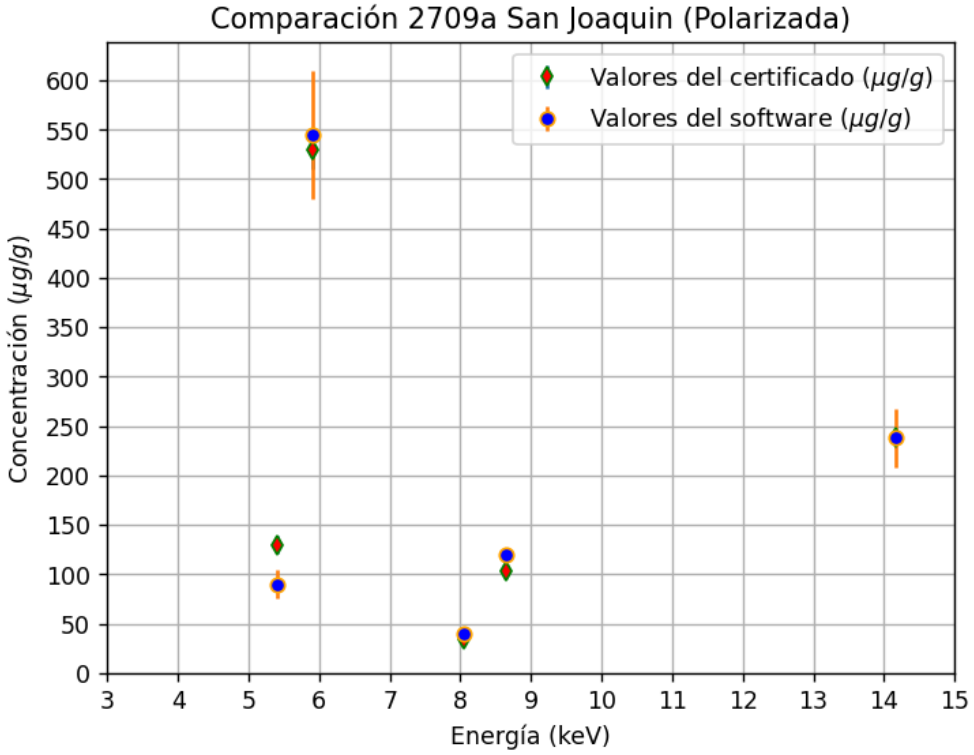

Figura 6.8: Comparación del análisis 2709a San Joaquin en $\mu g/g$ (técnica polarizada).

Del mismo modo se comporaron los resultados del análisis de la muestra "2710a

Montana I Soil"por ambos métodos. Ver -Figuras 6.9, 6.10, 6.11, 6.12-.

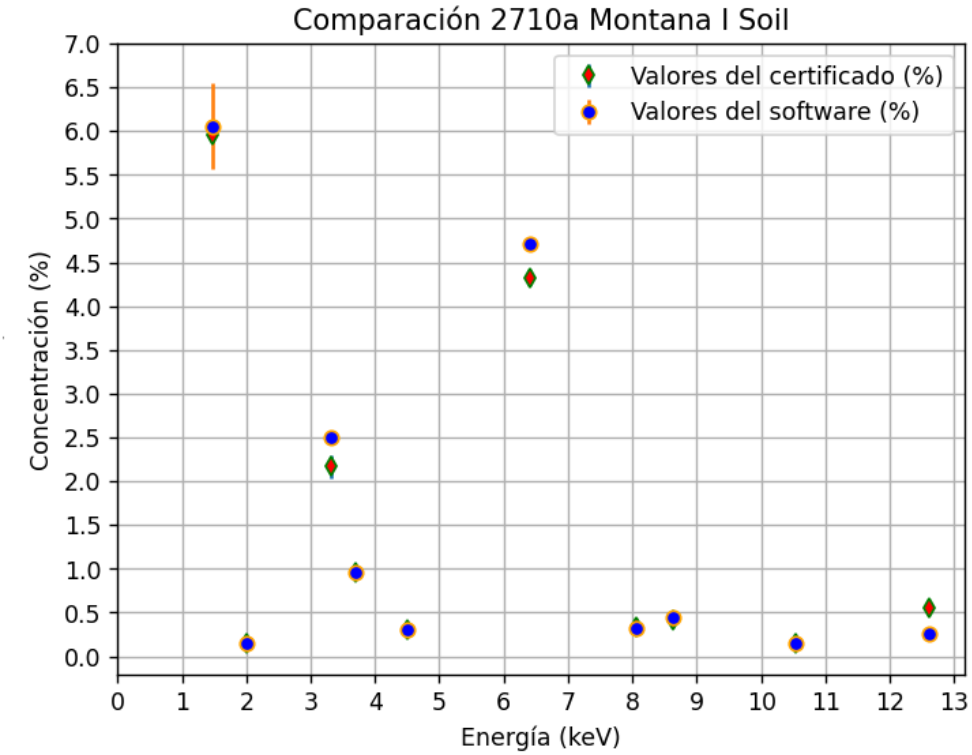

Figura 6.9: Comparación del análisis 2710a Montana I Soil en porcentaje (técnica convencional).

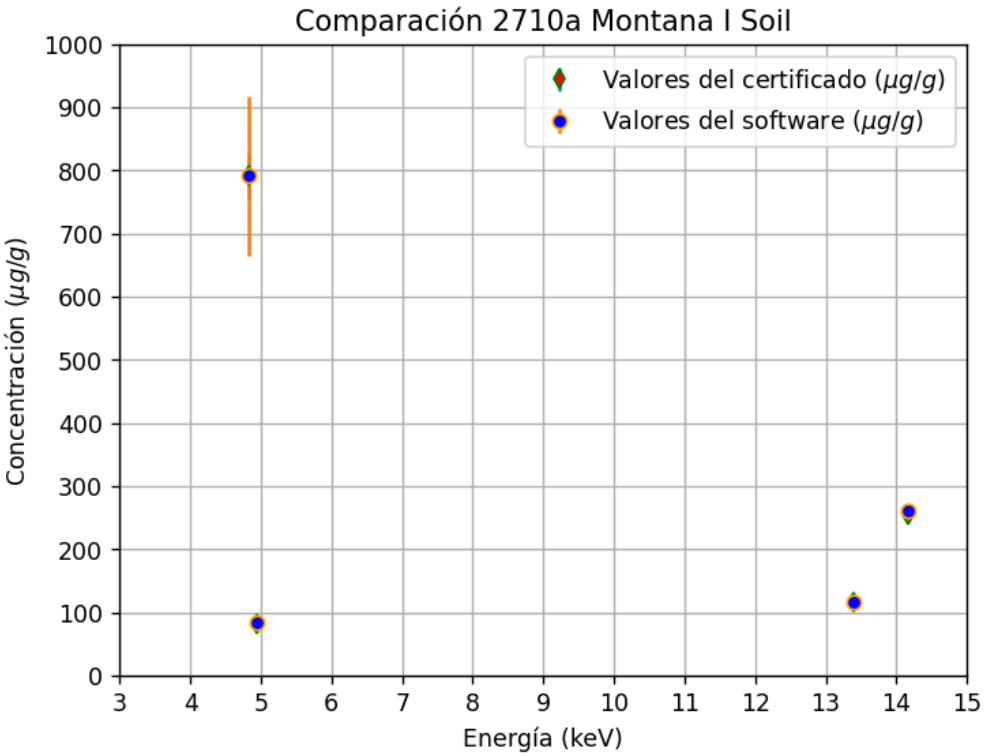

Figura 6.10: Comparación del análisis 2710a Montana I Soil en $\mu g/g$ (técnica convencional).

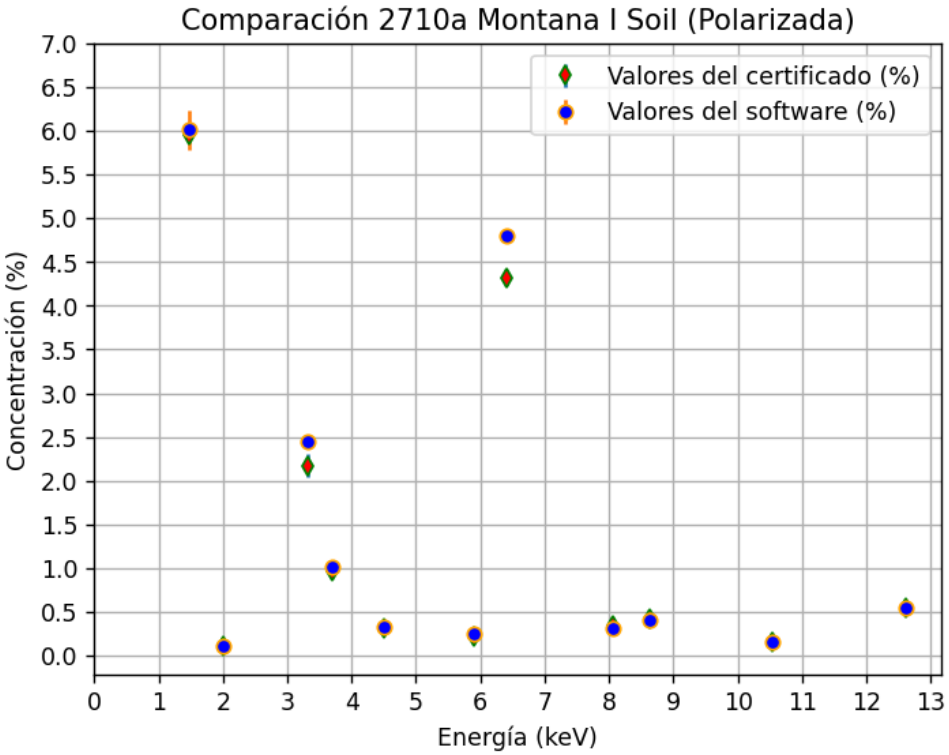

Figura 6.11: Comparación del análisis 2710a Montana I Soil en porcentaje (técnica polarizada).

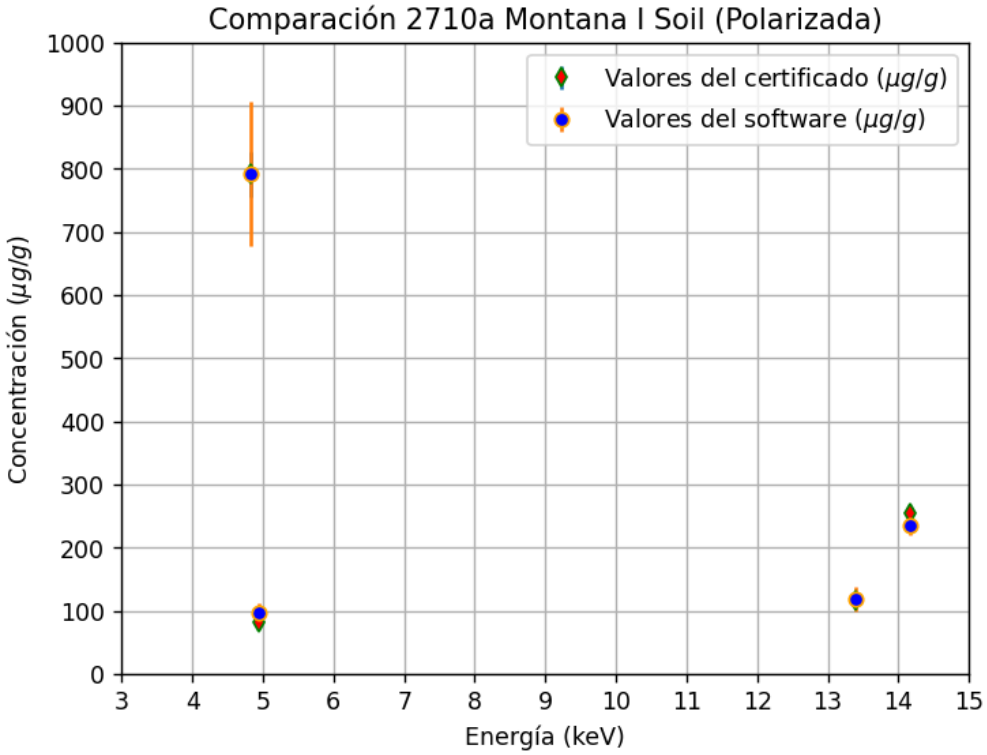

Figura 6.12: Comparación del análisis 2710a Montana I Soil en $\mu g/g$ (técnica polarizada).

En la -Tabla 6.5- se muestran los límites de detección [6] hallados para los elementos

que ampliaron este intervalo, según la -Ecuación 6.1-.

$$LD = \frac{3\sqrt{N_b}}{N_i} C_i \tag{6.1}$$

Donde: N_b es el número de cuentas del background bajo el pico analizado, N_i es el área neta del pico y C_i es la concentración de elemento.

Tabla 6.5: Límites de detección estimados

Elemento	Convencional (%)	Polarizada (%)
Al (2709a)	1,3271	0,7870
Al (2710a)	0,7439	0,2291
V (2710a)	5,35*	4,32*
Fe (2709a)	0,0020	0,0015
Fe (2710a)	0,0020	0,0014
Cu (2709a)	3,97*	0,58*
Cu (2710a)	0,0012	0,0009
Zn (2709a)	5,54*	3,32*
Zn (2710a)	0,0017	0,0003
Pb (2710a)	0,0078	0,0024

*: µg/g

De los resultados podemos notar que:

- Ambas técnicas dan como resultado valores de concentraciones relativamente cercanas a lo que muestran los certificados del NIST.
- El *Al* aumentó su exactitud cuando se aplicó la técnica de óptica en 3D acercádose al valor del certificado. Mientras que el *Si* mantuvo su exactitud entre valores aceptables.
- Elementos como el *Al, Fe, Cu y Zn* aumentaron su límite de detección con la técnica de óptica en 3D.
- Para el caso de la cuantificación del *Pb* considerando sus energías 10,55 y 12,61 keV. Notamos una mayor cercanía a su valor de referencia cuando se analiza mediante la técnica de polarización.
- Elementos como el Ni y Cr presentan problemas al ser analizados por la técnica de polarización cuando su concentración es menor a $130\mu g/g$.
- En la técnica de polarización para tiempos de acumulación de 500 segundos y tasa de conteo de 276 $cuentas/s$ se observó una baja estadística en el espectro resultante.
- Caso contrario, para tiempos de acumulación de 600 segundos y tasa de conteo de 1452 $cuentas/s$ se observó una buena estadística en el espectro resultante.

Capítulo 7

Conclusiones

Del presente trabajo se concluye lo siguiente:

- Elementos entre el Al y el Zn pueden ser reportados por la técnica convencional con un error relativo aproximadamente menor al 10 % para concentraciones mayores a $600\mu g/g$. Estos mismos elementos pueden ser rerportados con el mismo error relativo aproximado para concentraciones mayores a $300\mu g/g$ aplicando la técnica óptica en 3D.
- La aplicación de la técnica óptica en 3D generó un aumento en el Al tanto en su límite de detección como en su exactitud debido a la cercanía del potencia de ionización de su capa K (1,56 keV) con las energías de los rayos-X L del blanco secundario de Ag (2,98 keV, etc). Mientras que, el Si mantuvo su exactitud al rededor del 4 % de error relativo.
- Por la técnica óptica en 3D, la menor concentración detectable para el Fe es de 0,0014 %; para el Cu es de $1\mu g/g$ y para el Zn es de $4\mu g/g$.
- Del mismo modo, el Pb puede ser detectado en concentraciones mayores a 0,0024 %.
- Los elementos como el Cr y el Ni en concentraciones menores a $130\mu g/g$ se ven afectados por la superposición de rayos-X característicos de elementos con mayor concentración.
- Para una óptima cuantificación de los espectros obtenidos por la técnica de óptica en 3D se recomienda establecer tasas de conteo mayor a 1000 cuentas/s.
- El aumento en la exactitud de la medición genera una disminución en la precisión de la misma.

7.1. Recomendaciones

- El blanco secundario debe ser cambiado según sea el elemento que se desee analizar con exactitud.
- Si se desea cuantificar con buena exactitud y relativa buena precisión el Al, el blanco secundario a usar es Ag.
- Un colimador con mayor área hueca central sería de mayor prochevo para la técnica óptica en 3D.

7.2. Trabajos futuros

- El uso de algoritmos genéticos para la autocuantificación del software es un proyecto ambicioso y al alcance inmediato del presente trabajo.
- La validación del algoritmo para muestras certificadas diferentes a suelos.
- Comparación del software desarrollado con otros de mayor recorrido como PyMca.

Apéndice A

Demostración de la ecuación de dispersión Compton

Considerando la -Figura 3.3- donde: E_i es la energía del fotón incidente, E_D la energía del fotón dispersado, θ el ángulo de dispersión del fotón y ϕ el ángulo de dispersión del electrón débilmente enlazado o libre.

Partimos de la conservación de la energía donde tenemos:

$$E_i = E_D + T$$

Y utilizando la expresión relativista para la energía cinética tenemos [3]:

$$E_i - E_D + m_e c^2 = \sqrt{{m_e}^2 c^4 + {p_e}^2 c^2}$$

Considerando sus longidutes de onda tenemos:

$$\left[hc \left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_D} \right) + m_e c^2 \right]^2 = {m_e}^2 c^4 + {p_e}^2 c^2 \tag{A.1}$$

Tomaremos en cuenta ahora la conservación del momento lineal, tenemos:

$$\bar{p}_i = \bar{p}_D + \bar{p}_e$$

Donde según la -Figura 3.3- tenemos para el **eje Y**:

$$p_{iy} = p_{Dy} + p_{ey}$$

$$0 = \frac{h}{\lambda_D} \sin\theta - p_e \sin\phi$$

$$p_e \sin\phi = \frac{h}{\lambda_D} \sin\theta \tag{A.2}$$

De igual forma para el **eje X**:

$$p_{ix} = p_{Dx} + p_{ex}$$

$$\frac{h}{\lambda_i} = \frac{h}{\lambda_D} \cos\theta + p_e \cos\phi$$

$$p_e \cos\phi = \frac{h}{\lambda_i} - \frac{h}{\lambda_D}\cos\theta \tag{A.3}$$

Elevando al cuadrado las ecuaciones A.2, A.3 y sumando obtenemos:

$$p_e{}^2\left(\sin\phi^2 + \cos\phi^2\right) = \left(\frac{h}{\lambda_D}\sin\theta\right)^2 + \left(\frac{h}{\lambda_i} - \frac{h}{\lambda_D}\cos\theta\right)^2$$

$$p_e{}^2(1) = \left(\frac{h}{\lambda_D}\sin\theta\right)^2 + \left(\frac{h}{\lambda_i}\right)^2 - 2\left(\frac{h^2}{\lambda_i\lambda_D}\right)\cos\theta + \left(\frac{h}{\lambda_D}\cos\theta\right)^2$$

$$p_e{}^2 = \left(\frac{h}{\lambda_D}\right)^2\left(\sin\theta^2 + \cos\theta^2\right) + \left(\frac{h}{\lambda_i}\right)^2 - 2\left(\frac{h^2}{\lambda_i\lambda_D}\right)\cos\theta$$

$$p_e{}^2 = \left(\frac{h}{\lambda_D}\right)^2 + \left(\frac{h}{\lambda_i}\right)^2 - 2\left(\frac{h^2}{\lambda_i\lambda_D}\right)\cos\theta$$

$$p_e{}^2 = h^2\left[\left(\frac{1}{\lambda_D}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_i}\right)^2 - 2\left(\frac{1}{\lambda_i\lambda_D}\right)\cos\theta\right] \tag{A.4}$$

Reemplazando $p_e{}^2$ (A.4) en la ecuacion A.1, tenemos:

$$\left[hc\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_D}\right) + m_e c^2\right]^2 = m_e{}^2c^4 + h^2c^2\left[\left(\frac{1}{\lambda_D}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_i}\right)^2 - 2\left(\frac{1}{\lambda_i\lambda_D}\right)\cos\theta\right]$$

$$\left[hc\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_D}\right)\right]^2 + 2hc\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_D}\right)m_e c^2 = h^2c^2\left[\left(\frac{1}{\lambda_D}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_i}\right)^2 - \left(\frac{2}{\lambda_i\lambda_D}\right)\cos\theta\right]$$

$$hc\left[\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_D}\right)\right]^2 + 2\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_D}\right)m_e c^2 = hc\left[\left(\frac{1}{\lambda_D}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_i}\right)^2 - \left(\frac{2}{\lambda_i\lambda_D}\right)\cos\theta\right]$$

$$\frac{hc}{\lambda_i^2} - 2\frac{hc}{\lambda_i\lambda_D} + \frac{hc}{\lambda_D^2} + 2m_e c^2\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_D}\right) = \frac{hc}{\lambda_D^2} + \frac{hc}{\lambda_i^2} - \left(\frac{2hc}{\lambda_i\lambda_D}\right)\cos\theta$$

$$2m_e c^2\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_D}\right) = \left(\frac{2hc}{\lambda_i\lambda_D}\right) - \left(\frac{2hc}{\lambda_i\lambda_D}\right)\cos\theta$$

$$m_e c^2\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_D}\right) = \frac{hc}{\lambda_i\lambda_D}(1 - \cos\theta)$$

Obteniendo finalmente:

$$\frac{1}{E_D} - \frac{1}{E_i} = \frac{1}{m_e c^2}(1 - \cos\theta)$$

Apéndice B

Solución a la ecuación de producción de rayos-X característicos por el método de parámetros fundamentales

Partiendo de la -Figura 4.3- y de la fórmula perteneciente a la -Ecuación 4.1-, tenemos:

$$\int_{I_{n,i}}^{E_{max}} \int_{\Omega} \int_{0}^{L\to\infty} f_{(E)} e^{-\mu_{T(E)} x/\cos\theta_1} \left(\mu^m_{Ef,i(E)}\right) \left\{ c_i \rho_i \left(\frac{S_{n,i}-1}{S_{n,i}}\right) \omega_{n,i} p_{n-j,i} \right\} e^{-\mu_{T(E_i)} x/\cos\theta_2} \frac{dx}{\cos\theta} \frac{d\Omega}{4\pi} dE$$

Reordenando las variables de integración y dado que $\theta_1 = \theta_2 = \theta$:

$$\int_{I_{n,i}}^{E_{max}} \int_{\Omega} \frac{d\Omega}{4\pi} f_{(E)} \left\{ c_i \rho_i \left(\frac{S_{n,i}-1}{S_{n,i}}\right) \omega_{n,i} p_{n-j,i} \right\} \int_{0}^{L\to\infty} e^{-\mu_{T(E)} x/\cos\theta} \left(\mu^m_{Ef,i(E)}\right) e^{-\mu_{T(E_i)} x/\cos\theta} \frac{dx}{\cos\theta} dE$$

Haciendo: $\int_{\Omega} d\Omega = \frac{A}{d^2}$ y calculando la integral con respecto a x, tenemos:

$$\frac{A}{4\pi d^2} \int_{I_{n,i}}^{E_{max}} f_{(E)} \left\{ c_i \rho_i \left(\frac{S_{n,i}-1}{S_{n,i}}\right) \omega_{n,i} p_{n-j,i} \right\} \frac{\mu^m_{Ef,i(E)}}{\cos\theta} \left[\frac{e^{-\left(\frac{\mu_{T(E)}}{\cos\theta} + \frac{\mu_{T(E_i)}}{\cos\theta}\right)x}}{-\left(\frac{\mu_{T(E)}}{\cos\theta} + \frac{\mu_{T(E_i)}}{\cos\theta}\right)} \right] \Bigg|_0^{L\to\infty} dE$$

Tenemos:

$$\frac{A}{4\pi d^2} \int_{I_{n,i}}^{E_{max}} f_{(E)} \left\{ c_i \rho_i \left(\frac{S_{n,i}-1}{S_{n,i}}\right) \omega_{n,i} p_{n-j,i} \right\} \left(\frac{\mu^m_{Ef,i(E)}}{\cos\theta}\right) \left(\frac{\cos\theta}{\mu_{T(E)} + \mu_{T(E_i)}}\right) dE$$

Utilizando los coeficientes de atenuación másicos: $\mu_{T(E)} = \rho_T \mu^m_{T(E)}$ y $\mu_{T(E_i)} = \rho_T \mu^m_{T(E_i)}$.

$$\left(\frac{A}{4\pi d^2}\right) \int_{I_{n,i}}^{E_{max}} f_{(E)} \left(\frac{\mu^m_{Ef,i(E)}}{\mu^m_{T(E)} + \mu^m_{T(E_i)}}\right) \left(\frac{\rho_i}{\rho_T}\right) c_i \left(\frac{S_{n,i}-1}{S_{n,i}}\right) \omega_{n,i} p_{n-j,i} dE$$

Apéndice C

Deducción de la densidad de una muestra

Estableciendo las variables de concentración y densidad del elemento i-ésimo.

$$\{c_i, \rho_i, i = 1, N\} \rightarrow \rho_T$$

Por condición porcentual, sabemos que:

$$\sum_{i=1}^{N} c_i = 1 \tag{C.1}$$

A partir de lo indicado, supondremos que todo el material ocupa un volumen V y que la muestra no modifica la densidad de los elementos. Por tal motivo, el volumen que ocupa el i-ésimo elemento es:

$$\frac{m_i}{\rho_i} = v_i \tag{C.2}$$

De igual forma que con la concentración, establecemos la condición porcentual para el volumen de la muestra, donde la suma de los volúmenes de los elementos conforman la totalidad del volumen de la muestra.

$$\sum_{i=1}^{N} v_i = V_T \tag{C.3}$$

Por último, la masa del i-ésimo elemento la podemos expresar en función de su concentración y de la masa total de la muestra.

$$m_i = c_i M_T \tag{C.4}$$

Reemplazando C.4 en C.2, tenemos:

$$M_T \frac{c_i}{\rho_i} = v_i \tag{C.5}$$

Aplicando la condición C.3 en la ecuación C.5

$$\sum_{i=1}^{N} M_T \frac{c_i}{\rho_i} = \sum_{i=1}^{N} v_i = V_T \tag{C.6}$$

Considerando que M_T es una constante, hacemos:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{c_i}{\rho_i} = \frac{V_T}{M_T} \tag{C.7}$$

En la ecuación C.7 reemplazamos $\frac{M_T}{V_T} = \rho_T$, con lo que finalmente tenemos:

$$\frac{1}{\rho_T} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{c_i}{\rho_i} \right) \tag{C.8}$$

Apéndice D

Demostración del patrón de emisión de radiación por un electrón acelerado.

Si asumimos un electrón que se acelera en un sistema de referencia cuya velocidad es muy reducida en comparación con la velocidad de la luz, entonces el campo eléctrico de la radiación que emite este electrón está dado por [26]:

$$\vec{E_a} = \frac{e}{c}\left[\frac{\hat{n}\times\left\{(\hat{n}-\vec{\beta})\times\dot{\vec{\beta}}\right\}}{(1-\vec{\beta}.\hat{n})^3 R}\right] \tag{D.1}$$

Considerando la velocidad del sistema de referencia, tenemos:

$$\vec{\beta}\to 0$$

Resulta:

$$\vec{E_a} = \frac{e}{c}\left[\frac{\hat{n}\times(\hat{n}\times\dot{\vec{\beta}})}{R}\right]$$

$$\vec{E_a} = \frac{e}{c^2}\left[\frac{\hat{n}\times(\hat{n}\times\vec{a})}{R}\right] \tag{D.2}$$

Considerando el campo magnético como:

$$\vec{B_a} = \left[\hat{n}\times\vec{E_a}\right] \tag{D.3}$$

El flujo instantáneo de energía viene dado por el vector de Poynting, asumiendo D.2 y D.3:

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi}\vec{E_a}\times\vec{B_a} = \frac{c}{4\pi}\left|\vec{E_a}\right|^2\hat{n} \tag{D.4}$$

La forma general de la potencia de radiación por unidad de ángulo sólido es y considerando D.2:

$$\frac{dP(t)}{d\Omega} = \frac{c}{4\pi}\left|R\vec{E_a}\right|^2 = \frac{e^2}{4\pi c^3}|\hat{n}\times(\hat{n}\times\vec{a})|^2 \tag{D.5}$$

Resolviendo:

$$|\hat{n} \times (\hat{n} \times \vec{a})|^2$$

Aplicando la propiedad:

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A}.\vec{C}) - \vec{C}(\vec{A}.\vec{B})$$

Tenemos:

$$\hat{n} \times (\hat{n} \times \vec{a}) = \hat{n}(\hat{n}.\vec{a}) - \vec{a}(\hat{n}.\hat{n})$$
$$\hat{n}(|\hat{n}|\,|\vec{a}|\cos\theta) - \vec{a}(1)$$
$$\hat{n}(|\vec{a}|\cos\theta) - \vec{a}$$

Aplicando la norma al cuadrado resulta:

$$|\hat{n} \times (\hat{n} \times \vec{a})|^2 = |\hat{n}(|\vec{a}|\cos\theta) - \vec{a}|^2$$
$$|\hat{n}|^2|\vec{a}|^2\cos\theta^2 + |\vec{a}|^2 - 2\,|\vec{a}|\cos\theta(\hat{n}\vec{a})$$
$$|\vec{a}|^2\cos\theta^2 + |\vec{a}|^2 - 2\,|\vec{a}|\cos\theta(|\hat{n}|\,|\vec{a}|\cos\theta)$$
$$|\vec{a}|^2\cos\theta^2 + |\vec{a}|^2 - 2\,|\vec{a}|^2\cos\theta^2$$
$$|\vec{a}|^2 - |\vec{a}|^2\cos\theta^2$$
$$|\vec{a}|^2(1 - \cos\theta^2)$$
$$|\vec{a}|^2\sin\theta^2 \tag{D.6}$$

Reemplazando D.6 en D.5

$$\frac{dP(t)}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^3}|\vec{a}|^2\sin\theta^2 \tag{D.7}$$

Gráficamente se muestra:

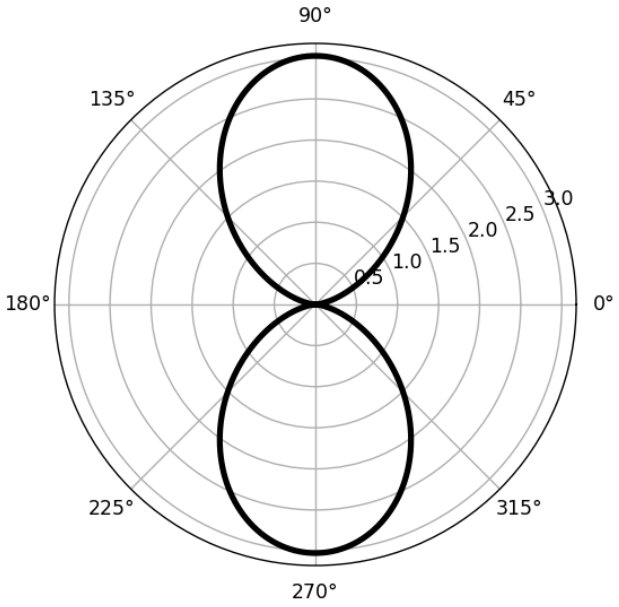

Figura D.1: Patrón de emisión de radiación por un electrón acelerado.

Apéndice E

Solución a la ecuación de producción de rayos-X de escape

Partimos de la -Ecuación 5.10-:

$$\int_0^{\pi/2}\int_0^{L\to\infty} f_{(E_1)}e^{-\mu_{T(E_1)}x}\left(\mu_{Ef_{(E_1)}}\right)\left\{\left(\frac{S_n-1}{S_n}\right)\omega_n p_{n-j}\right\}e^{-\mu_{T(E_2)}x/\cos\theta}dx\frac{d\Omega}{4\pi}$$

Reordenamos la integral:

$$f_{(E_1)}\left(\mu_{Ef_{(E_1)}}\right)\left\{\left(\frac{S_n-1}{S_n}\right)\omega_n p_{n-j}\right\}\int_0^{\pi/2}\int_0^{L\to\infty} e^{-\left(\mu_{T(E_1)}+\mu_{T(E_2)}/\cos\theta\right)x}dx\frac{d\Omega}{4\pi}$$

Aplicando: $d\Omega = 2\pi\sin\theta d\theta$ y haciendo:

$$Const = f_{(E_1)}\left(\mu_{Ef_{(E_1)}}\right)\left\{\left(\frac{S_n-1}{S_n}\right)\omega_n p_{n-j}\right\} \tag{E.1}$$

Tenemos:

$$Const\int_0^{\pi/2}\int_0^{L\to\infty} e^{-\left(\mu_{T(E_1)}+\mu_{T(E_2)}/\cos\theta\right)x}\sin\theta\left(\frac{1}{2}\right)dxd\theta$$

Integrando con respecto a x:

$$\int_0^{L\to\infty} e^{-\left(\mu_{T(E_1)}+\mu_{T(E_2)}/\cos\theta\right)x}dx = \left.\frac{e^{-\left(\mu_{T(E_1)}+\mu_{T(E_2)}/\cos\theta\right)}}{-\left(\mu_{T(E_1)}+\mu_{T(E_2)}/\cos\theta\right)}\right|_0^{L\to\infty}$$

$$\int_0^{L\to\infty} e^{-\left(\mu_{T(E_1)}+\mu_{T(E_2)}/\cos\theta\right)x}dx = \frac{1}{\left(\mu_{T(E_1)}+\mu_{T(E_2)}/\cos\theta\right)}$$

Reemplazando en la integral de θ:

$$Const\int_0^{\pi/2}\left(\frac{1}{\mu_{T(E_1)}+\mu_{T(E_2)}/\cos\theta}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\sin\theta d\theta$$

Haciendo un cambio de variable:

$$\nu = \cos\theta \to \theta = 0 \to \nu = 1$$

$$d\nu = -\sin\theta d\theta \rightarrow \theta = \pi/2 \rightarrow \nu = 0$$

Tenemos:

$$Const\left(\frac{1}{2}\right)\int_0^1 \left(\frac{1}{\mu_{T(E_1)} + \mu_{T(E_2)}/\nu}\right) d\nu \tag{E.2}$$

Resolviendo:

$$\int_0^1 \left(\frac{1}{\mu_{T(E_1)} + \mu_{T(E_2)}/\nu}\right) d\nu = \int_0^1 \left(\frac{\nu}{\mu_{T(E_1)}\nu + \mu_{T(E_2)}}\right) d\nu$$

Hacemos otro cambio de variable.

$$\xi = \mu_{T(E_1)}\nu + \mu_{T(E_2)} \rightarrow d\xi = \mu_{T(E_1)} d\nu$$

$$\nu = \frac{\xi - \mu_{T(E_2)}}{\mu_{T(E_1)}}$$

Tenemos:

$$\frac{1}{{\mu_{T(E_1)}}^2}\int_0^1 \left(\frac{\xi - \mu_{T(E_2)}}{\xi}\right) d\xi$$

$$\frac{1}{{\mu_{T(E_1)}}^2}\left(\int_0^1 d\xi - \int_0^1 \frac{\mu_{T(E_2)}}{\xi} d\xi\right)$$

$$\frac{1}{{\mu_{T(E_1)}}^2}\left[\xi - \mu_{T(E_2)}\ln(\xi)\right]\Bigg|$$

$$\frac{1}{{\mu_{T(E_1)}}^2}\left[\mu_{T(E_1)}\nu + \mu_{T(E_2)} - \mu_{T(E_2)}\ln\left(\mu_{T(E_1)}\nu + \mu_{T(E_2)}\right)\right]\Bigg|_0^1$$

$$\left[\frac{\mu_{T(E_1)}\nu + \mu_{T(E_2)}}{{\mu_{T(E_1)}}^2} - \frac{\mu_{T(E_2)}}{{\mu_{T(E_1)}}^2}\ln\left(\mu_{T(E_1)}\nu + \mu_{T(E_2)}\right)\right]\Bigg|_0^1$$

$$\left\{\frac{\mu_{T(E_1)} + \mu_{T(E_2)}}{{\mu_{T(E_1)}}^2} - \frac{\mu_{T(E_2)}}{{\mu_{T(E_1)}}^2} - \frac{\mu_{T(E_2)}}{{\mu_{T(E_1)}}^2}\left[\ln\left(\mu_{T(E_1)} + \mu_{T(E_2)}\right) - \ln\left(\mu_{T(E_2)}\right)\right]\right\}$$

$$\left\{\frac{\mu_{T(E_1)}}{{\mu_{T(E_1)}}^2} - \frac{\mu_{T(E_2)}}{{\mu_{T(E_1)}}^2}\left[\ln\left(\frac{\mu_{T(E_1)} + \mu_{T(E_2)}}{\mu_{T(E_2)}}\right)\right]\right\}$$

$$\frac{1}{\mu_{T(E_1)}}\left\{1 - \frac{\mu_{T(E_2)}}{\mu_{T(E_1)}}\ln\left(\frac{\mu_{T(E_1)}}{\mu_{T(E_2)}} + 1\right)\right\} \tag{E.3}$$

Reemplazando la -Ecuación E.3- en la -Ecuación E.2- tenemos:

$$Const\left(\frac{1}{2}\right)\frac{1}{\mu_{T(E_1)}}\left\{1 - \frac{\mu_{T(E_2)}}{\mu_{T(E_1)}}\ln\left(\frac{\mu_{T(E_1)}}{\mu_{T(E_2)}} + 1\right)\right\} \tag{E.4}$$

Finalmente, en la -Ecuación E.4- reemplazamos el valor de $Const$ (-Ecuación E.1-)

$$f_{(E_1)}\left(\frac{\mu_{Ef_{(E_1)}}}{2\mu_{T(E_1)}}\right)\left[1-\frac{\mu_{T(E_2)}}{\mu_{T(E_1)}}\ln\left(1+\frac{\mu_{T(E_1)}}{\mu_{T(E_2)}}\right)\right]\left\{\left(\frac{S_n-1}{S_n}\right)\omega_n p_{n-j}\right\}$$

Apéndice F

Modelo de la distribución de picos suma en FRX

Considerando C_0 como la tasa de interacción de rayo-X monoenergético de energía E con el detector, C_1 la tasa de acumulación del rayo-X de energía E y τ el tiempo muerto del detector (resolución temporal). Se tiene la siguiente relación matemática [27].

$$C_1 = C_0(1 - \tau C_1)$$

Donde τC_1 representa el porcentaje de no acumulación o de pérdidas. Despejando C_1, tenemos:

$$C_1 = C_0 - C_0\tau C_1$$

$$C_0 = C_1 + C_0\tau C_1$$

$$C_0 = C_1(1 + \tau C_0)$$

$$C_1 = \frac{1}{(1 + \tau C_0)} C_0$$

Haciendo $q = \frac{1}{(1+\tau C_0)}$, resulta:

$$C_1 = qC_0$$

Se define adicionalmente el parámetro p, de la forma:

$$p = 1 - q = \tau C_1$$

De manera que:

$$C_1 = qC_0 = \frac{1}{\tau} p \tag{F.1}$$

La tasa de pérdidas en el conteo de rayos-X viene dado por:

$$C_0 - C_1 = C_0\tau C_1 = pC_0 \tag{F.2}$$

La presencia de picos suma está asociada a las pérdidas, lo que implica que durante el tiempo muestro el detector puede captar la energía de los rayos-X que lleguen hacia él.

F.0.1. Caso de máxima eficiencia

Se supone que el detector puede captar todas las energías de los rayos-X que le lleguen. De manera que tendremos [27]:

$$C_0 = \sum_{n=1}^{\infty} C_n$$

Si se vienen detectando eventos individuales a una tasa C_1, para lo cual se ha dedicado la fracción de tiempo $p = \tau C_1$ del tiempo total; de esta fracción solo la fracción q es de utilidad para reigstrar un rayo-X adicional. Matemáticamente.

$$C_2 = C_0 q \tau C_1 = C_1 p = \frac{1}{\tau} p^2 \tag{F.3}$$

Generalizando F.1 y F.3, tenemos:

$$C_n = \frac{1}{\tau} p^n \tag{F.4}$$

La tasa de conteo de picos suma de orden-n (S_n), tomando en consideración que se requiere la detección de n diferentes rayos-X, viene expresada matemáticamente por:

$$S_n = \frac{C_n}{n} \tag{F.5}$$

F.0.2. Caso de eficiencia reducida

Considerando que la eficiencia de reigstro de los picos suma es reducida por una constante (ω) para aminorar su efecto en los espectros. La -Ecuación F.3-, tomaría la forma [27]:

$$C_2 = C_0 \omega q \tau C_1 = C_1 \omega p = \frac{\omega}{\tau} p^2$$

Lo definido hasta el momento es para un haz monoenergético. Pasaremos a extender esta definició a rayos-X de diferentes energías considerando el mismo principio.

F.0.3. Caso de máxima eficiencia multienergética

Considerando la llegada de dos rayos-X de las energías E_1 y E_2. Podemos expresar la tasa de acumulación para ambos de la siguiente forma [27]:

$$C_{i,1} = C_{i,0}(1 - \tau C_1), i = 1, 2(Energias)$$

Donde: $C_1 = C_{1,1} + C_{2,1}$ representa a la tasa de conteo, $C_0 = C_{1,0} + C_{2,0}$ es la tasa total de interacción con el detector.

Con estas relaciones, podemos determinar la tasa de registro de los picos suma, utilizando la -Ecuación F.3-, tenemos:

$$C_{s_{11}} = C_{1,0} q(\tau C_{1,1}) = C_{1,1}(\tau C_{1,1})$$

Es importante resaltar que $C_{s_{11}}$ es la tasa de conteo de dos rayos-X de energía E_1, la energía total del pico suma es de $E_{s_{11}} = 2E_1$.

Análogamente tenemos para el caso en el que se produce un pico suma con la suma de las energías E_1 y E_2.

$$C_{s_{12}} = C_{2,0}q(\tau C_{1,1}) + C_{1,0}q(\tau C_{2,1}) = C_{2,1}(\tau C_{1,1}) + C_{1,1}(\tau C_{2,1}) = 2C_{1,1}(\tau C_{2,1})$$

Para el caso de $C_{s_{22}}$ se da:

$$C_{s_{22}} = C_{2,0}q(\tau C_{2,1}) = C_{2,1}(\tau C_{2,1})$$

Aplicando la -Ecuación F.5-, tenemos:

$$S_{11} = \frac{C_{s_{11}}}{2} = \frac{\tau C_{1,1}^2}{2} \tag{F.6}$$

$$S_{12} = \frac{C_{s_{12}}}{2} = C_{1,1}(\tau C_{2,1}) \tag{F.7}$$

$$S_{22} = \frac{C_{s_{22}}}{2} = \frac{\tau C_{2,2}^2}{2} \tag{F.8}$$

F.0.4. Caso de eficiencia reducida multienergética

Aplicaremos el factor de eficiencia de registro para los picos suma, es decir la constante ω, con lo que las -Ecuaciones F.6, F.7, F.8- quedan de la siguiente forma:

$$S_{11} = \frac{C_{s_{11}}}{2} = \frac{\tau\omega C_{1,1}^2}{2} \tag{F.9}$$

$$S_{12} = \frac{C_{s_{12}}}{2} = C_{1,1}(\tau\omega C_{2,1}) \tag{F.10}$$

$$S_{22} = \frac{C_{s_{22}}}{2} = \frac{\tau\omega C_{2,2}^2}{2} \tag{F.11}$$

F.0.5. Obtención experimental del ω

Utilizando la -Tabla F.1-, proporcionada por [27], tenemos:

Tabla F.1: Datos de entrada para análisis comparativo en la determinación de ω

Parámetro	Valores
$T_R(s)$	279.3
$T_V(s)$	248.2
$\tau(\mu s)$	32.9
Cts_{k_α}	939799
Cts_{k_β}	140244
$Cts_{S_{11}}$	490
$Cts_{S_{12}}$	174
$Cts_{S_{22}}$	19

Los resultados de este análisis se muestran en la -Tabla F.2-, obteniendo un valor

aproximado de $\omega \approx 0{,}0123$.

Tabla F.2: Resultados del análisis comparativo para la determinación de ω

Parámetro	Valores	Parámetro	Valores	Parámetro	Valores
$\tau(\mu s)$	32.9	$S_{11}(s^{-1})$	1.7544	ω_{11}	0.0094
$C_{1,1}(s^{-1})$	3364.84	$S_{12}(s^{-1})$	0.6230	ω_{12}	0.0112
$C_{2,1}(s^{-1})$	502.13	$S_{22}(s^{-1})$	0.0680	ω_{22}	0.0164

Apéndice G

Deducción de la desviación estándar dependiente de la energía del rayo-X

La estimación de la desviación estándar (σ) se da por medio de su relación con el **FWHM** (que a la vez depende de la energía del rayo-X), considerando la -Figura G.1-, tenemos:

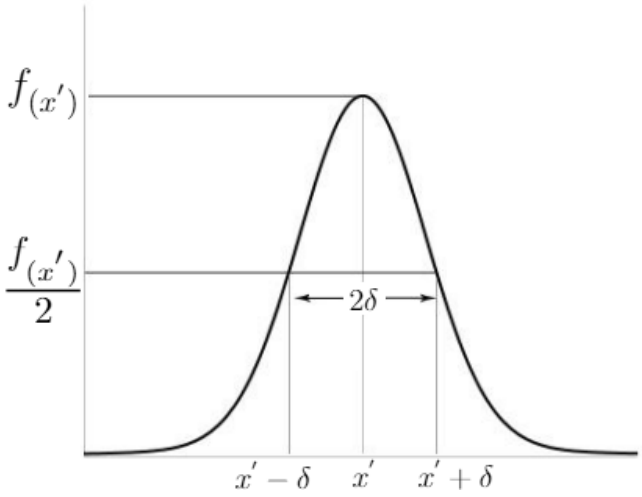

Figura G.1: Representación del FWHM en la distribución Gaussiana.

De la imagen anterior podemos deducir que:

$$f_{(x'+\delta)} = \frac{1}{2} f_{(x')} \tag{G.1}$$

De manera que aplicando la -Ecuación 2.15-, tendremos:

$$f_{(x)} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - x')^2}{2\sigma^2}\right]$$

Evaluando la misma función para el caso donde $x = x' + \delta$, obtenemos:

$$f_{(x'+\delta)} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x' + \delta - x')^2}{2\sigma^2}\right]$$

$$f_{(x'+\delta)} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}\right] \tag{G.2}$$

De igual forma que en el caso anterior, ahora evaluamos para cuando $x = x^{'}$:

$$f_{(x')} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x^{'} - x^{'})^2}{2\sigma^2}\right]$$

$$f_{(x')} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \tag{G.3}$$

Finalmente, reemplazamos las -Ecuaciones G.3 y G.2- en G.1, tenemos:

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}\right] = \frac{1}{2}\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

$$\exp\left[-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}\right] = \frac{1}{2}$$

$$\frac{\delta^2}{2\sigma^2} = \ln(2)$$

$$\sigma = \frac{\delta}{\sqrt{2\ln(2)}}$$

Sin embargo, dado que $2\delta = FWHM_{(E)}$, entonces tenemos:

$$\sigma = \frac{2\delta}{2\sqrt{2\ln(2)}}$$

Reordenando:

$$\sigma = \frac{FWHM_{(E)}}{2\sqrt{2\ln(2)}}$$

Apéndice H

Planos y dimensiones de los componentes del portamuestra

Dimensiones del detector [25]:

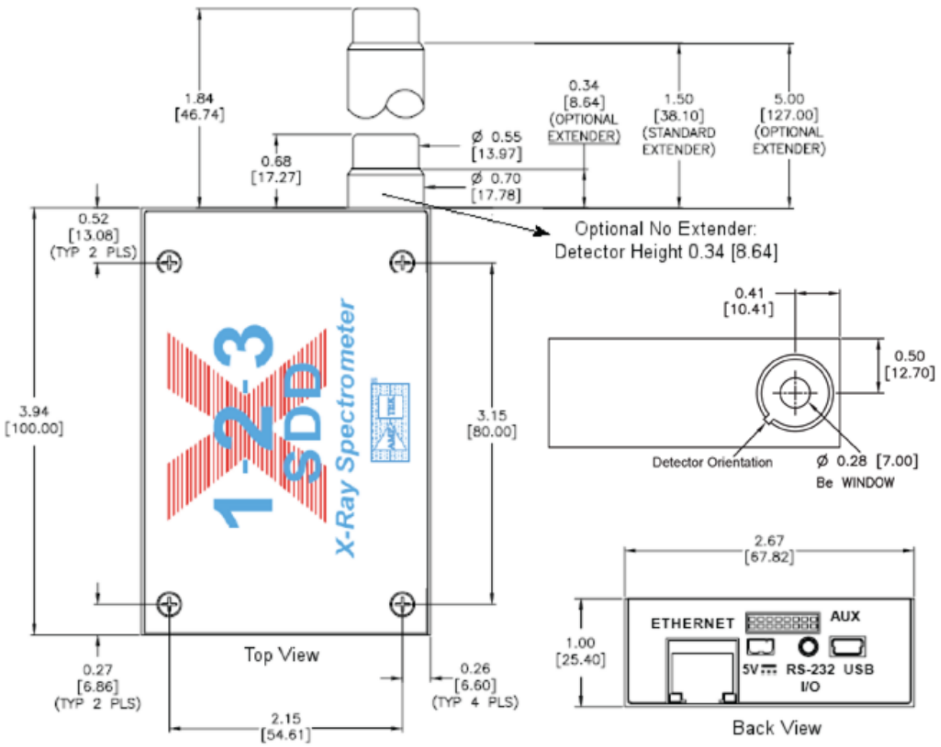

Figura H.1: Dimensiones del detector "X-123SDD".

La unidad de las medidas está en pulgadas, mientras que las que se encuentran entre corchetes está en milímetros.

Dimensiones del tubo de rayos-X [25]:

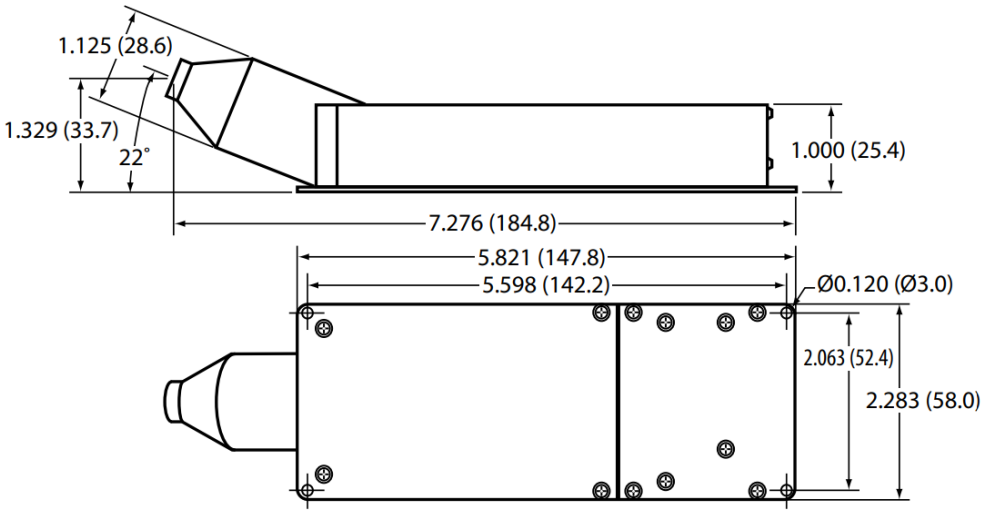

Figura H.2: Dimensiones del tubo de rayos-X "Mini X-Ray".

De igual forma que en el caso anterior, la unidad de los valores se encuentra en pulgadas y la unidad de los valores entre paréntesis está en milímetros.

Por otro lado, como armazón del dectector se realizó el siguiente plano en acrílico.

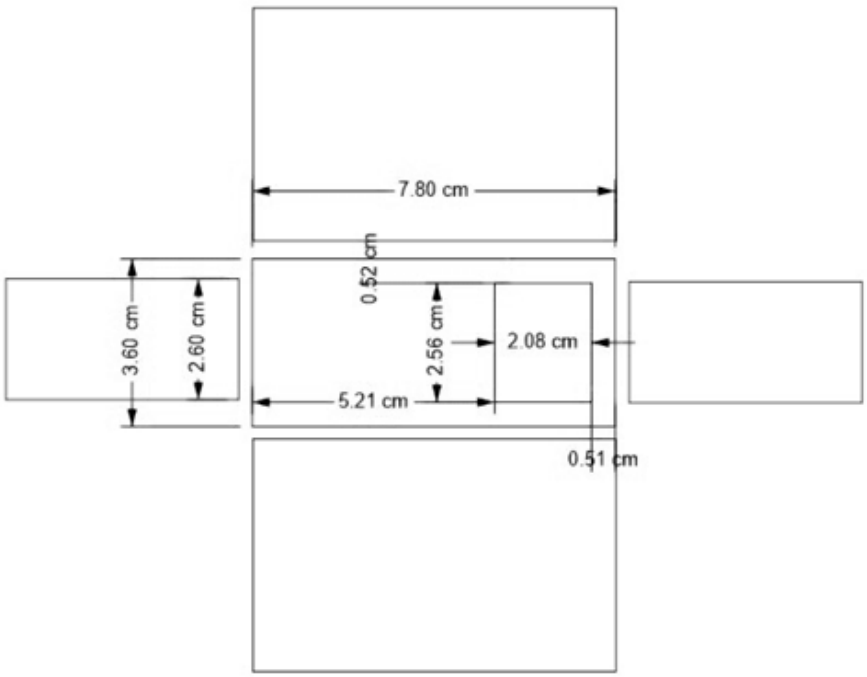

Figura H.3: Plano del armazón del detector.

Así mismo, se agregó una base al tubo de rayos-X para compensar el grado de inclinación que presenta.

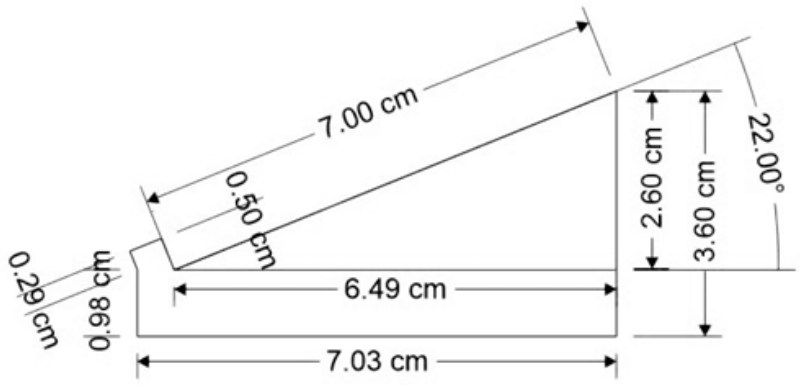

Figura H.4: Plano de la base del tubo de rayos-X.

En adición a la pieza anterior, también se desarrolló el siguiente componente, con la finalidad de darle estabilidad al tubo de rayos-X.

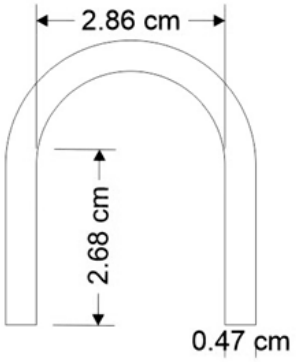

Figura H.5: Plano del componente estabilizador del tubo de rayos-X.

Con respecto al contenedor del blanco de Ag, se desarrolló una pieza que mantuviera el centro del blanco alineado con el haz de radiación proveniente del tubo de rayos-X:

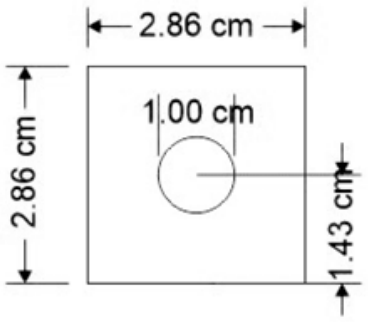

Figura H.6: Plano del contenedor del blanco de Ag.

De igual forma, para el contenedor de la muestra, se elaboró una pieza que mantuviera alineada la radiación proviniente del blanco con el centro de la muestra.

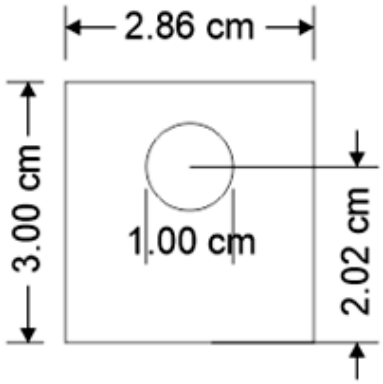

Figura H.7: Plano del contenedor de la muestra

El exceso de la altura del centro de la circunfencia con respecto a la base en el contenedor de la muestra, se debe a que esta debe estar inclinada 45°, para así tener este mismo ángulo como ángulo de incidencia de la radiación y a su doble en magnitud como ángulo de dispersión de la radiación proviente del blanco. Lo indicado anteriormente se grafica en la siguiente imagen.

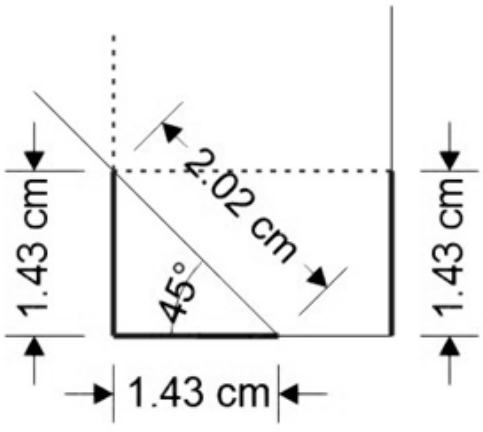

Figura H.8: Gráfica en 2D del recorrido de la radiación entre el blanco y la muestra.

Finalmente, se elaboró la base del portamuestra, con las siguientes dimensiones:

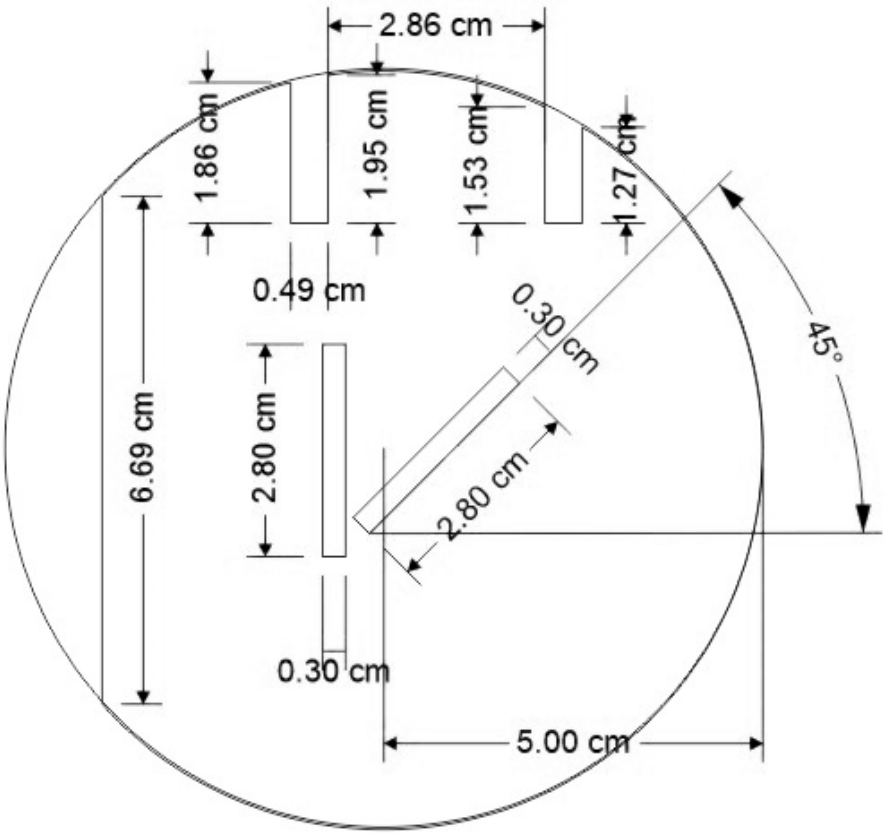

Figura H.9: Base del portamuestra.

La unión de todos ellos, denota en la figura 5.5

Bibliografía

[1] Heckel, J., Haschke, M., Brumme, M. Principles and applications of energy-dispersive X-ray fluorescence analysis with polarized radiation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **7**, 281–286, 1992. URL https://doi.org/10.1039/JA9920700281.

[2] Heckel, J., Brumme, M., Weinert, A., Irmer, K. Multi-element trace analysis of rocks and soils by EDXRF using polarized radiation. *X-Ray Spectrometry*, **20**, 287–292, 1991. URL https://doi.org/10.1002/xrs.1300200608.

[3] Valentinuzzi, M. Análisis por fluorescencia de rayos-X: Implementación de Guías de haces en Reflexión Total. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 2008.

[4] Margui, E., Bival, M., Jablan, J., Dalipi, R., Sladonja, K., Sangiorgi, E., *et al.* Determination of essential elements (Mn, Fe, Cu and Zn) in herbal teas by TXRF, FAAS and ICP-OES. *X-Ray Spectrometry*, **51**, 204–213, 2022. URL https://doi.org/10.1002/xrs.3241.

[5] Valentinuzzi, M., Sánchez, H., Abraham, J. Total reflection X-ray fluorescence analysis of river waters in its stream across the city of Cordoba, in Argentina. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **61**, 1175–1179, 2006. URL https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.09.013.

[6] Greaves, E., Marcó, M., Rojas, A., Sajo-Bohus, L. Determination of platinum levels in serum and urine samples from pediatric cancer patients by TXRF. *X-Ray Spectrometry*, **29**, 349–353, 2000. URL https://doi.org/10.1002/1097-4539(200009/10)29:5<349::AID-XRS434>3.0.CO;2-8.

[7] Olivera, P. Análisis de pigmentos en cerámicos pre-colombinos por Fluorescencia de Rayos X mediante métodos no destructivos. *Informe Científico Tecnológico IPEN*, **7**, 30–36, 2007. URL https://hdl.handle.net/20.500.13054/531.

[8] Bravo, J., Mejía, M. Caracterización elemental y morfológica de una tableta de gemfibrozilo usando la técnica de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía. *Revista de Investigación de Física*, **24(1)**, 70–73, 2021. URL https://doi.org/10.15381/rif.v24i1.21239.

[9] Chapra, S., Canale, R. Métodos numéricos para ingenieros. The McGraw-Hill Companies, 2006.

[10] Brand, S. Data Analysis - Statistical and Computational Methods for Scientists and Engineers. Springer, 2014.

[11] Bevington, P., Robinson, K. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciencies. The McGraw-Hill Companies, 2003.

[12] Hughes, I., Hase, T. Measurements and their Uncertainties. A practical guide to modern error analysis. Oxford University Press, 2010.

[13] Gentle, J., Hardle, W., Mori, Y. Handbook of Computational Statistics - Concepts and Methods. Springer, 2004.

[14] Ida, T., Ando, M., Toraya, H. Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile. *Journal of Applied Crystallography*, **33**, 1311–1316, 2000. URL https://doi.org/10.1107/S0021889800010219.

[15] Brouwer, P. Theory of xrf - Getting acquainted with the principles. PANalytical B.V., 2003. URL https://docplayer.net/20307544-Theory-of-xrf-getting-acquainted-with-the-principles-peter-brouwer.html.

[16] Van, R., Markowicz, A. Handbook of X-Ray Spectrometry - Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc, 2001.

[17] Jenkins, R., De Vries, J. Practical X-Ray Spectrometry - Second Edition. Philips Technical Library, 1973. URL https://doi.org/10.1007/978-1-4684-6282-1.

[18] Berger, M., Hubbell, J., Seltzer, S., Chang, J., Coursey, J., Sukumar, R., *et al.* XCOM: Photon Cross Sections Database. *National Institute of Standards and Technology*, 2010. URL https://dx.doi.org/10.18434/T48G6X.

[19] Berrocal, M., Velasquez, C., Carita, R. El método de Monte Carlo y la solución de la ecuación de transferencia radiativa. *Revista de Investigación de Física*, **13(2)**, 1–9, 2010. URL https://doi.org/10.15381/rif.v13i02.8928.

[20] Griffiths, D. Introduction to Electrodynamics. Prentice Hall, 1999.

[21] Baltuano, O. Sistemas de detección y procesamiento de senales originadas por radiación gamma retrodispersada. Tesis, 1995. URL https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/27/008/27008705.pdf?r=1&r=1.

[22] IAEA. Quantitative X-ray Analysis System (QXAS). Manual, International Atomic Energy Agency, Austria, 2005.

[23] Agarwal, B. K. X-Ray Spectroscopy - An Introduction, Second Edition. Springer Series and Optical Sciences, 1989.

[24] Bravo, J. Dependencia en energía de la producción de picos de escape en espectroscopia de fluorescencia de rayos-X dispervia en energía. *Revista de Investigación de Física*, **18**, 1—-5, 2015.

[25] AMPTEK / AMETEK. . http://www.amptek.com. Accedido el 10-05-2023.

[26] Jackson, J. Classical Electrodynamics - Second Edition. Library of Congress Cataloging, 1975.

[27] Bravo, J. Intensidad y distribución en energía de picos suma en espectroscopia de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía. *Revista de Investigación de Física*, **25(3)**, 35—-39, 2022.