

## Intensidad y distribución en energía de picos suma en espectroscopía de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía

 Jorge Bravo \*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú

Recibido 29 Ago 2022 – Aceptado 19 Nov 2022 – Publicado 26 Dic 2022

### Resumen

Los sistemas de detección de radiación permiten el registro de picos suma como consecuencia de la resolución finita en tiempo de las cadenas de detección. A fin de poder interpretar los espectros que se acumulan es necesario poder predecir la presencia de estos picos suma para lograr una correcta identificación de los picos que se observan en los espectros, de manera particular de aquellos de muy baja intensidad. En este trabajo se trata de analizar la presencia de picos suma de orden 2 en espectros de fluorescencia de rayos dispersiva en energía (FRXDE).

**Palabras clave:** Fluorescencia de rayos-X, picos suma, simulación.

### Intensity and energy distribution of sum peaks in energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy

#### Abstract

Radiation detection systems allow registering sum peaks as a consequence of their finite time resolution. In order to interpret the accumulated spectra properly it is necessary to be able to predict the presence of these sum peaks in order to identify correctly the peaks that are observed in the spectra, especially those of very low intensity. In this work a detailed analysis of the presence of sum peaks of order two is presented for the case of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry.

**Keywords:** X-ray fluorescence, sum peaks, simulation.

## Introducción

En 2014 la Facultad de Ciencias Físicas adquirió de la empresa AMPTEK un nuevo equipo portátil de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (FRXDE) para el Laboratorio de Arqueometría, con una cadena de detección de rayos-X de baja energía, modelo X-123, para reemplazar un sistema anterior obsoleto. Este nuevo sistema posee una mejor resolución en energía y en tiempo. Además se observa una menor intensidad de los picos suma. No solamente es la intensidad de los picos suma menor sino que su distribución en energía es diferente. Esta mejor resolución permite resolver mejor a simple vista la presencia de picos de rayos-X característicos de energías cercanas; también permite resolver la presencia de los débiles picos de escape [1], cuya presencia debe tomarse en

cuenta en el análisis cualitativo y sobre todo en el análisis cuantitativo de los espectros. En estas circunstancias se ha visto perentorio realizar un estudio detallado de la tasa de registro de los picos suma a fin que sea incluido en el programa de simulación de espectros de FRXED que se utiliza en el Laboratorio de Arqueometría.

Este programa de simulación tiene como objetivo calcular los espectros experimentales utilizando el método de parámetros fundamentales y la teoría de transporte de radiación para simular todos los procesos físicos que se dan en la interacción de la radiación primaria de rayos-X que genera la fuente de rayos-X y su interacción con la muestra, dando lugar a la radiación secundaria que interactúa con el detector [2]. La interacción con el detector da lugar a la generación de picos de escape y picos suma en el mismo detector que deben tomarse en cuenta para

\*jbravoc@unmsm.edu.pe

© Los autores. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0) que permite el uso, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada de su fuente original.



identificar interferencias con los rayos-X característicos que emite la muestra. Este programa ha incorporado el programa XCOM de libre acceso para calcular los coeficientes de atenuación de los rayos-X con una muestra arbitraria [3].

## Fundamento teórico

### Introducción

El detector del equipo de FRXED utiliza un cristal de Si-PIN de  $500 \mu\text{m}$  de grosor y unos  $3 \text{ mm}$  de diámetro. Los picos suma se producen cuando dos o más fotones de la radiación primaria incidente interactúan con el detector casi simultáneamente. De manera que el sistema de detección produce un pulso que se asocia a un fotón con energía igual o menor a la suma de las energías de los fotones que interactúan con el detector. Se espera que la tasa de registro de los picos suma dependa de las intensidades de los haces de los fotones que interactúan con el detector y del tiempo muerto o resolución en tiempo del sistema de detección.

El número de fotones que participan en la formación de un pico suma es de por lo menos dos y no necesariamente de la misma energía. A este caso nos referiremos a pico suma de orden dos; cuando participan tres fotones nos referiremos a un pico suma de orden 3, y así sucesivamente.

De manera particular se observa que en el nuevo detector la energía de los picos suma de orden dos es exactamente igual a la suma de la energía de los dos fotones que interactúan casi simultáneamente con el detector. Con el detector anterior se observa una distribución de energías que abarca un intervalo igual a la energía del fotón de

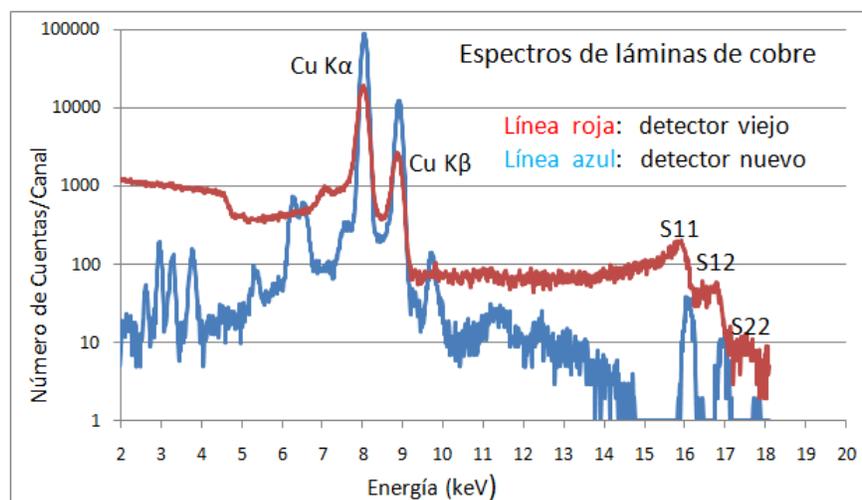
menor energía en el caso en que las energías de los fotones sean diferentes.

La Figura 1 muestra en escala semi-logarítmica los espectros de FRXED de una lámina de Cu, con alrededor de 99% de pureza, acumulados con el antiguo y nuevo sistemas de detección respectivamente. El sistema antiguo ya tiene un uso de nueve años y ya exhibe efectos de deterioro, pero se mantiene su respuesta a la acumulación de los picos suma. El arreglo experimental utiliza una fuente de rayos-X operando a  $15 \text{ kV}$  y ángulos de incidencia y salida de  $45^\circ$ . La presencia de los rayos-X K característicos de Cu es el aspecto dominante de los espectros.

En estos espectros se puede resolver a simple vista la presencia de tres picos suma de muy baja intensidad bien resueltos: i) el pico suma de dos rayos-X  $K_\alpha$  de Cu ( $16,08 \text{ keV}$ ), que es el de mayor intensidad, que se denomina S11; ii) el pico suma S12 de un rayo-X  $K_\alpha$  y un  $K_\beta$  de Cu ( $16,85 \text{ keV}$ ); y iii) el pico suma S22 formado por dos rayos-X  $K_\beta$  de Cu ( $17,81 \text{ keV}$ ), que es el de menor intensidad. A pesar que los rayos-X primarios tienen una energía que no supera  $15 \text{ keV}$ , el espectro muestra un conteo de rayos-X de energía  $> 15 \text{ keV}$ , lo cual confirma su naturaleza de ser picos suma.

### Caso de un haz monoenergético

A continuación se hace un análisis cuantitativo de las intensidades de los picos suma. Sea  $C_0$  la tasa de interacción de un haz monoenergético de rayos-X de cierta energía  $E$  con el detector; no todas estas interacciones darán lugar a la acumulación de cuentas correspondiente a esta energía debido a la resolución temporal del detector.



**Figura 1:** Espectros de FRXED de láminas de cobre tomados a  $15 \text{ kV}$  con los sistemas de detección viejo y nuevo.

Esta resolución temporal se expresa en términos del parámetro denominado tiempo muerto,  $\tau$ , que viene a ser el tiempo mínimo que le toma al sistema de detección registrar la detección de un rayo-X individual. Sea  $C_1$  la tasa de acumulación o conteo de los rayos-X de energía  $E$ . La relación entre estas dos tasas de conteo viene dada por:

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

El factor entre paréntesis se puede interpretar como la fracción del tiempo de acumulación en que el detector registra pulsos producidos por rayos-X individuales. También se puede interpretar como la probabilidad  $q$  que un rayo-X sea detectado de manera individual. De la ecuación 1 se puede despejar  $C_1$  y se obtiene:

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + \tau C_0} = qC_0 \quad (2)$$

Y por lo tanto:

$$q = \frac{1}{1 + \tau C_0} \quad (3)$$

Además, definimos el parámetro  $p$  así:

$$p = 1 - q = \tau C_1 \quad (4)$$

De manera que:

$$C_1 = qC_0 = \frac{1}{\tau}p \quad (5)$$

Esto quiere decir que la tasa de pérdidas en el conteo de rayos-X individuales viene dado por  $(C_0 - C_1) = C_0\tau C_1 = pC_0$ . La presencia de los picos suma está asociada a estas supuestas pérdidas, lo cual implica que durante la fracción de tiempo muerto el detector puede captar la energía de otros rayos-X que interactúen con el detector pero ya no puede separarlos en eventos diferentes. La eficiencia del registro de estos picos suma depende del proceso electrónico utilizado en cada sistema de detección.

### Caso de máxima eficiencia de detección con haz mono energético

Por ahora, supondremos que el detector puede captar toda la energía de estos rayos-X adicionales que interactúan con el detector dentro del intervalo  $\tau$ . Si interactúan dos rayos-X dentro del intervalo  $\tau$  tendremos un pico suma de dos rayos-X dando lugar a una tasa de registro  $C_2$ ; si llegaran dos adicionales a uno primero tendremos un pico suma de tres rayos-X con una tasa  $C_3$ ; y así sucesivamente. De manera que tendremos la siguiente relación de conservación:

$$C_0 = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \quad (6)$$

Supongamos que 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 de tiempo sólo la fracción  $q$  es útil para registrar un rayo-X adicional, es decir:

$$C_2 = q\tau C_0 C_1 = pC_1 = \frac{1}{\tau}p^2 \quad (7)$$

Esta relación se puede generalizar para dar la tasa de registro de rayos-X que participan en eventos de orden  $n$ ; es decir:

$$C_n = \frac{1}{\tau}p^n \quad (8)$$

Donde  $1/\tau$  es la tasa de conteo de saturación.

Se puede mostrar que con estas definiciones, la relación 6 se cumple de manera exacta.

La tasa de conteo de picos suma de orden- $n$ ,  $S_n$ , teniendo en cuenta que requiere la detección de  $n$  rayos-X, viene dada por:

$$S_n = \frac{C_n}{n} \quad (9)$$

Se observa que esta expresión se cumple también para  $n = 1$ ; es decir,  $S_1 = C_1$ . Asimismo, se puede demostrar que:

$$\sum_{n=1}^{\infty} S_n = -\frac{1}{\tau} \ln(1 - p) \quad (10)$$

### Caso de eficiencia de detección recortada con haz mono energético

En este caso consideramos que la eficiencia de registro de los picos suma es recortada por el sistema electrónico a fin de reducir la presencia de picos suma. En este caso escribimos la ecuación 7 en la forma siguiente:

$$C_2 = C_0 w q \tau C_1 = C_1 w p = \frac{w}{\tau} p^2 \quad (11)$$

donde  $w$  es la eficiencia para registrar un segundo rayo-X. Luego, generalizamos esta expresión para tener:

$$C_n = \frac{1}{w\tau} (wp)^n \quad (12)$$

De manera que la tasa total de rayos-X perteneciente a picos suma que son registrados viene dada por:

$$\begin{aligned} \sum_{n=2}^{\infty} C_n &= \frac{(wp)^2}{w\tau} (1 + wp + (wp)^2 + \dots) \\ &= \frac{1}{\tau} \frac{wp^2}{1 - wp} = \frac{1}{\tau} \frac{wq\tau C_0 p}{1 - wp} = \frac{wC_0 p}{1 + \tau C_0(1 - w)} \end{aligned} \quad (13)$$

Que coincide con el caso anterior cuando  $w = 1$ . Como veremos más adelante, los resultados experimentales dan un valor para  $w \ll 1$ . En cuanto a la suma de todos los picos suma tenemos:

$$\sum_{n=1}^{\infty} S_n = -\frac{1}{w\tau} \ln(1 - wp) \quad (14)$$

## Con un haz multi-energético

### Caso de máxima eficiencia de detección

Consideramos el caso en que el haz contiene rayos-X de dos energías  $E_1$  y  $E_2$ . En este caso la Ec. 2 toma la forma:

$$C_{i1} = C_{i0}(1 - \tau C_1), i = 1, 2 \quad (15)$$

Donde:  $C_1 = C_{11} + C_{21}$  es la tasa total de conteo y además  $C_0 = C_{10} + C_{20}$  es la tasa total de interacción con el detector. El índice  $i$  hace referencia a la energía de los rayos-X. Asimismo, definimos los tiempos muertos efectivos  $\tau_1$  y  $\tau_2$  de la manera siguiente:

$$\tau_1 C_{i1} = \tau C_1, i = 1, 2 \quad (16)$$

Y la ecuación 2 toma la forma:

$$C_{i1} = \frac{C_{i0}}{1 + \tau_1 C_{i0}}, i = 1, 2 \quad (17)$$

Se observa que  $\tau_1$  y  $\tau_2$  se definen de tal manera que se cumplen las siguientes relaciones:

$$\tau C_1 = \tau_1 C_{11} = \tau_2 C_{21} \quad (18)$$

Habiendo establecido estas relaciones, procedemos a la determinación de las tasas de registro de los picos suma:

$$C_{s11} = C_{10}q(\tau C_{11}) = C_{11}(\tau C_{11}) \quad (19)$$

Donde  $C_{s11}$  es la tasa de conteo de dos rayos-X de energía  $E_1$  que forman un pico suma de energía  $E_{s11} = 2E_1$ ,  $\tau C_{11}$  es la fracción de tiempo disponible luego de la detección de un primer rayo-X de energía  $E_1$ ,  $C_{10}$  es la tasa de interacción de los rayos-X de energía  $E_1$  y  $q$  es la probabilidad que un segundo rayo-X se suma al primero.

$$C_{s12} = C_{20}q(\tau C_{11}) + C_{10}q(\tau C_{21}) = C_{21}(\tau C_{11}) + C_{11}q(\tau C_{21}) = 2C_{11}(\tau C_{21}) \quad (20)$$

Donde  $C_{s12}$  es la tasa de conteo de rayos-X de energías  $E_1$  y  $E_2$  que forman un pico suma de energía  $E_{s12} = E_1 + E_2$ . El rayo-X de energía  $E_1$  puede llegar antes o después del otro rayo.

$C_{s22}$  es la tasa de conteo de dos rayos-X de energía  $E_2$  que forman un pico suma de energía  $E_{s22} = 2E_2$ .

$$C_{s22} = C_{20}q(\tau C_{21}) = C_{21}(\tau C_{21}) \quad (21)$$

Luego, la tasa total de registro de rayos-X en picos suma de orden 2 es:

$$\begin{aligned} C_{s2} &= C_{s11} + C_{s12} + C_{s22} = \tau(C_{11} + C_{21})^2 = \\ &= C_1 \tau C_1 = \frac{p^2}{\tau} \quad (22) \end{aligned}$$

Donde  $p = \tau C_1$ , lo cual concuerda con la ecuación 8. La tasa de conteo de los picos suma viene dado, aplicando la ecuación 9, por:

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{C_{s11}}{2} \\ S_{12} &= \frac{C_{s12}}{2} \\ S_{22} &= \frac{C_{s22}}{2} \end{aligned} \quad (23)$$

Y la tasa total de conteo de los picos suma de orden 2 viene dado por:

$$S_2^T = \frac{C_{s2}}{2} \quad (24)$$

Este análisis se puede generalizar para picos suma de orden mayor que 2. Los datos experimentales no permiten observar picos suma de orden mayor que 2 en razón de su débil intensidad.

Parámetro	Sistema antiguo	Sistema nuevo
$T_R$ (s)	534	279.3
$T_V$ (s)	469	248.2
$T_M$ (s)	65	31.1
$T_M$ (%)	12.2	11.1
$\tau$ ( $\mu$ s)	85.1	32.9
Conteo total	765472	1,146,055
Tasa total ( $s^{-1}$ )	1433	4108
Cts. $K\alpha$	288264	939799
Cts. $K\beta$	39254	140244
Cts. $S_{11}$	5983	490
Cts. $S_{12}$	871	174
Cts. $S_{22}$	152	19

**Tabla 1:** Análisis comparativo de los dos espectros de una placa de cobre.

### Caso de eficiencia de detección recortada

Aquí consideramos que la eficiencia de registro de un pico suma de orden-2 es  $w$ . En este caso las ecuaciones 19, 20 y 21 toman la forma siguiente:

$$C_{s11} = wC_{10}q(\tau C_{11}) = wC_{11}(\tau C_{11}) \quad (25)$$

$$\begin{aligned} C_{s12} &= wC_{20}q(\tau C_{11}) + wC_{10}q(\tau C_{21}) = \\ &= wC_{21}(\tau C_{11}) + wC_{11}q(\tau C_{21}) = 2wC_{11}(\tau C_{21}) \end{aligned} \quad (26)$$

$$C_{s22} = wC_{20}q(\tau C_{21}) = wC_{21}(\tau C_{21}) \quad (27)$$

Luego, la tasa total de registro de rayos-X en picos suma de orden 2 es:

$$\begin{aligned} C_{s2} &= C_{s11} + C_{s12} + C_{s22} = w\tau(C_{11} + C_{21})^2 = \\ &= wC_1 \tau C_1 = \frac{w}{\tau} p^2 \quad (28) \end{aligned}$$

Con  $p = \tau C_1$ . La tasa de conteo de los picos suma viene dado, aplicando la ecuación 9, por:

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{C_{s11}}{2} \\ S_{12} &= \frac{C_{s12}}{2} \\ S_{22} &= \frac{C_{s22}}{2} \end{aligned} \quad (29)$$

La tasa total de conteo de los picos suma de orden 2 viene dado por:

$$S_2^T = \frac{C_{s2}}{2} \quad (30)$$

## Resultados

Merece hacer una comparación de los resultados del análisis de los dos espectros de la Figura 1 que se tomaron de manera que el porcentaje de tiempo muerto fuese

casi igual ( $\sim 12\%$ ). Para determinar las áreas de los picos presentes en el espectro se utilizó la herramienta disponible en la misma tarjeta de adquisición de datos.

La Tabla 1 lista la relación de los parámetros y datos relacionados con estos espectros. Los parámetros  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  y  $S_{22}$  hacen referencia a los picos suma de dos rayos-X  $K\alpha$ , de un rayo-X  $K\alpha$  y un  $K\beta$ , y de dos rayos-X  $K\beta$  respectivamente.

Merece mencionar que los porcentajes de tiempo muerto y tasas de interacción totales que se utilizan son los mismos que da el sistema de detección. De esta información y aplicando las ecuaciones (4) y (8) se logró calcular el tiempo muerto  $\tau$  y las tasas de conteo para cada pico de los dos espectros.  $T_R$  es el intervalo de tiempo real que tomó acumular cada espectro.  $T_V$  es el intervalo de tiempo real menos el intervalo de tiempo muerto,  $T_M$ . En la Tabla 2 se muestran los resultados del análisis de los datos para el sistema antiguo y para el sistema nuevo.

Parámetro	Sistema antiguo		Sistema nuevo	
	Datos	$w$	Datos	$w$
Tasa $S_{11}$ ( $s^{-1}$ )	11.0	0.90	1.76	0.0094
Tasa $S_{12}$ ( $s^{-1}$ )	1.60	0.48	0.62	0.0110
Tasa $S_{22}$ ( $s^{-1}$ )	0.61	1.24	0.05	0.0060

**Tabla 2:** Resultados del análisis de los datos.

## Referencias

- [1] J. Bravo. Dependencia en energía de la producción de picos de escape en espectroscopia de fluorescencia de rayos-X en energía dispersiva. Rev. Inv. Fis., **18(2)**, 151801252, (2015).
- [2] OIEA. Manual del Quantitative X-ray Analysis System (QXAS), Organización Internacional de Energía Atómica. Viena, Austria (1995).
- [3] J. Burger. XCOM Photon Cross Section Database (version 1.5), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (2010).