Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Padronização de Análises PIXE de Amostras Sólidas em Alvos Espessos

Jim Heiji Aburaya

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora: _____
Prof. Manfredo Harri Tabacniks - IF/USP (orientador)
Prof. Paulo Eduardo Artaxo Netto - IF/USP
Prof. Epaminondas Sansigolo de Barros Ferraz - CENA/USP

São Paulo
2005

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da
Universidade de São Paulo

Aburaya, Jim Heiji
Padronização de Análises PIXE de Amostras Sólidas em Alvos Espessos.
São Paulo 2005.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Depto. de Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks
Área de Concentração: Física Aplicada
Unitermos:

1. Espectroscopia de Raio X;
2. PIXE;

USP/IF/SBI-060/2005

DEDICATÓRIA

Aos meus antepassados, avós, pais, irmãos, esposa, filhos, sobrinhos, afilhados e amigos, com gratidão pela generosidade de seus espíritos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks pelos ensinamentos desde a iniciação científica à orientação deste trabalho, que contribuíram para meu crescimento pessoal, intelectual, científico e profissional.

Ao Prof. Dr. Nemitala Added pelo apoio na realização deste trabalho, pela arguição honesta e coerente em todas as etapas do projeto.

À Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzuto pelas freqüentes discussões sobre o método proposto, que promoveram a aceitação deste trabalho nas linhas de investigação do grupo de pesquisa.

Ao Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos representado pelo seu corpo técnico: Dr. Marcel Dupret Lopes Barbosa, Marcos Rodrigues Antônio e Marcus Vinícius de Souza Lima.

Ao Laboratório de Alvos representado pelo seu corpo técnico: Wanda Gabriel Pereira Engel e Jorge de Jesus Gomes Leandro.

À Comissão de Pós-Graduação, ao Instituto de Física e à Universidade de São Paulo.

RESUMO

ABURAYA, J. H. **Padronização de Análises PIXE de Amostras Sólidas em Alvos Espessos**. Dissertação de mestrado – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

A técnica de análises PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) de alvos finos é rotineiramente usado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP) pelo Lamfi (Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos) em análises quantitativas elementares. A calibração do arranjo experimental do Lamfi é realizada através da irradiação de filmes finos padrões evaporados, sendo o rendimento de produção de raios X ajustado a partir de primeiros princípios. Em análises PIXE de alvos espessos (TTPIXE), a composição da particular amostra introduz efeitos de perda de energia das partículas incidentes e auto absorção dos raios X produzidos. Estes efeitos são inexistentes na análise PIXE de alvos finos. Paradoxalmente há a necessidade de se conhecer a composição da amostra, para computar estes efeitos, numa análise elementar quantitativa de alvos espessos. Este trabalho propõe a diluição de amostras sólidas numa matriz conhecida onde as características de perda de energia das partículas incidentes e auto absorção da radiação produzida estejam caracterizadas (exemplo: ácido bórico, grafite) e supostamente não sofram alterações devido à introdução da amostra (diluição). Para o cálculo do rendimento de produção de raios X em análises TTPixe é proposto um fator de correção para alvos espessos, dependente exclusivamente da matriz diluidora, aplicado ao rendimento de produção de raios X de alvos finos. Este procedimento viabiliza a utilização da curva de resposta para análises de alvos finos, já calibrada, do arranjo. Utilizando os modelos mais aceitos para o poder de freamento para prótons incidentes, seções de choque de produção de raios X e coeficientes de absorção de radiação pela matéria, o software (Clara) foi desenvolvido para o cálculo do rendimento de produção de raios X em alvos espessos, bem como os fatores de correção para dado raio X e determinada matriz. Alvos espessos foram confeccionados a partir de amostra padrão de referência (SRM-IAEA356 *Marine sediment*) para verificar os valores calculados pelo Clara e da metodologia de análise proposta. Os valores experimentais encontram-se em concordância com os valores certificados para um coeficiente de intervalo de confiança de 95% considerando o novo limite de detecção imposto pela diluição. Um roteiro para preparação de alvos espessos a partir de amostras sólidas, bem como a descrição do arranjo experimental, estão inclusos.

ABSTRACT

ABURAYA, J. H. **Standardized Thick Target PIXE Analysis**. MsC. dissertation – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

Thin film PIXE (Particle Induced X-ray Emission) analysis is been routinely used in the Institute of Physics of the University of Sao Paulo (USP) for quantitative analysis of materials. The X-ray production yield of the PIXE-SP setup is calibrated with mono-elementary evaporated thin film standards, and fitted with a first principles yield function. However, in thick target PIXE (TTPIXE) analysis, the particular sample composition needs to be known in advance to calculate the stopping power and the X-ray absorption coefficients. In this work, a matrix standardization is proposed, in which a powdered solid sample is diluted in a known light element matrix (like graphite, boric acid, etc.) whose energy loss and self-absorption are known and supposed almost unchanged. Furthermore, a scheme is proposed where elementary TTPIXE yields are calculated applying a pre-determined thick target correction factor to the thin target PIXE yields. This procedure enables the use of the already calibrated thin film X-ray yields also for thick target analysis. Using the most accepted stopping power model, ionization cross-sections and X-ray attenuation coefficients, a software (Clara) was developed to calculate the elementary TTPIXE X-ray yields and the corresponding thick target correction factors, for a given and pre-determined matrix. The program also allows testing the addition of any contaminant to the primary matrix and to compute the corresponding change in the thick target PIXE X-ray yields. This option was used to calculate the effect of increasing sample mass in the light element matrix, on the calculated yields, the effect of small changes in target composition, and the quantitative limitations of the proposed scheme. Thick test targets were prepared with a standard reference material (SRM-IAEA356 Marine sediment) and used to verify the accuracy of Clara and of the proposed scheme. The experimental values of the sample composition agreed with the certified values for 95% confidence interval coefficient to the new detection limit imposed by dilution. A protocol for target preparation of solid samples using this technique as well as the description of the experimental setup, are included.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 OBJETIVO.....	12
2.1 JUSTIFICATIVA.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
4 CONCEITOS TEÓRICOS.....	19
4.1 FORMULAÇÃO DO PIXE.....	19
4.1.1 <i>Espectro característico de raios X</i>	19
4.1.2 <i>Detecção das linhas de raios X</i>	20
4.1.3 <i>Equação diferencial do PIXE</i>	21
4.1.4 <i>Limite de alvos finos</i>	23
4.1.5 <i>Fator de correção para alvos espessos</i>	24
4.2 ESTUDO DAS INCERTEZAS.....	25
4.2.1 <i>Cálculo das derivadas parciais</i>	26
4.2.2 <i>Incertezas no cálculo do fator de correção</i>	27
5 METODOLOGIA.....	33
5.1 MONITOR DE CORRENTE DE FEIXE.....	33
5.2 DILUIÇÃO EM MATRIZES CONHECIDAS.....	34
5.2.1 <i>Características do ácido bórico</i>	34
5.2.2 <i>Confecção de alvos: pastilhamento</i>	34
5.3 CARACTERÍSTICAS DE DETECÇÃO DOS RAIOS X.....	36
5.3.1 <i>Eficiência de detecção</i>	36
5.3.2 <i>Fundo contínuo</i>	38
5.4 CALIBRAÇÃO DO FATOR DE RESPOSTA PARA ALVOS FINOS.....	38
5.5 CLARA: UM PROGRAMA PARA CÁLCULO DO FATOR DE CORREÇÃO.....	39
5.5.1 <i>Base de dados</i>	40

	8
5.5.2 Método de integração numérica.....	44
5.5.3 Matriz principal e matriz secundária.....	46
5.6 FATOR DE CORREÇÃO PARA O FATOR DE RESPOSTA DE ALVOS FINOS.....	48
6 MEDIDAS EXPERIMENTAIS.....	51
6.1 CONFECÇÃO DE ALVOS A PARTIR DE AMOSTRA CERTIFICADA.....	51
6.2 ANÁLISE E COMPARATIVO COM VALORES CERTIFICADOS.....	52
7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	56
7.1 LIMITE DE DILUIÇÃO.....	56
7.2 PREPARAÇÃO DE ALVOS.....	57
7.3 ARRANJO.....	60
7.4 LIMITE DE DETECÇÃO.....	60
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
APÊNDICE G.....	79

APÊNDICES

APÊNDICE A: INTENSIDADE RELATIVA DAS LINHAS DE RAIOS X	63
APÊNDICE B: COEFICIENTES DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO	64
APÊNDICE C: PARÂMETROS PARA CÁLCULO DO PODER DE FREAMENTO	67
APÊNDICE D: “MEDIDOR” DE CARGA – DESCRIÇÃO DA ELETRÔNICA UTILIZADA	70
APÊNDICE E: REFERÊNCIA RÁPIDA PARA UTILIZAÇÃO DO CLARA	76
APÊNDICE F: DIVULGAÇÃO EM REUNIÕES CIENTÍFICAS	78
APÊNDICE G: ROTEIRO PARA ANÁLISES TTPIXE DE AMOSTRAS SÓLIDAS	79

1 Introdução

PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) é uma técnica de análise de materiais que utiliza a emissão atômica de radiação eletromagnética característica (raios X) induzida pelo bombardeio de partículas. Esta técnica está presente no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (Lamfi) e conta com acelerador de partículas tipo Tandem de 2MV e câmara de irradiação (Figura 1) desenvolvida e confeccionada no Instituto de Física (IF) da Universidade de São Paulo (USP), Tabacniks (1983).

Neste arranjo experimental há dois detectores do tipo Si(Li) que observam o alvo irradiado em posição anterior e posterior, e detectam parte da radiação emitida da interação das partículas incidentes. Na posição traseira há um copo de Faraday que permite quantificar os íons (partículas) que atravessaram o alvo pela medida da carga elétrica total depositada. Destes íons, alguns efetivamente interagiram com os átomos do alvo e induziram a produção de raios X. Conhecida esta proporção de interação chamada secção de choque, a eficiência de detecção, e a partir dos espectros obtidos da radiação detectada é possível reduzir os dados experimentais em quantidades atômicas que compõem o material analisado

Figura 1: arranjo experimental para análises PIXE do Lamfi. D1 e D2 - detectores Si(Li), C – colimador, T – porta-alvos, F - copo de Faraday.

Em análises PIXE de alvos espessos (TTPIXE - *Thick Target PIXE*), os íons não conseguem atravessar o alvo para serem coletados pelo copo de Faraday, impossibilitando

quantificar o total de íons incidentes pela medida da carga elétrica total depositada pelo método tradicional em análises de alvos finos. Conseqüentemente não é possível reduzir os espectros obtidos a uma análise química quantitativa num arranjo típico destas análises.

Com efeito, a análise TTPIXE possui outras particularidades: diferentemente da análise PIXE de alvos finos, onde os íons incidentes praticamente não perdem energia na interação e atravessam completamente o alvo, em alvos espessos os íons percorrem uma trajetória interna, interagem e perdem energia. Dado que a secção de choque depende da energia do íon que interage com os átomos do alvo, o rendimento de produção de raios X deve ser expresso pelo somatório destas interações.

As secções de choque de produção de raios X são tabeladas para todas as regiões de energia de íon incidente (Johansson, 1988). A consideração importante se dá pelos efeitos de absorção da radiação emitida internamente ao alvo (auto absorção). Assim, além de se conhecer as características de perda de energia (poder de freamento) para os íons incidentes deve-se conhecer as características de atenuação da radiação X emergente.

Neste contexto paradoxal, onde a investigação sobre a constituição química da amostra depende do conhecimento prévio de suas características químicas e físicas, para determinar o poder de freamento e os coeficientes de auto absorção, e não sendo bastante, seu cálculo necessita do valor da energia que os íons incidentes possuem no local de interação, e a distância que os fótons percorrem dentro do alvo até a detecção, é que este trabalho se desenvolve obtendo a partir da equação diferencial para o rendimento de produção de raios X da análise PIXE, um método de análise de amostras sólidas a partir da confecção de alvos espessos em substratos conhecidos.

Assim, abre-se espaço para análise de amostras sólidas cuja composição majoritária é desconhecida, sem a necessidade da confecção de alvos finos, seja por digestão ácida e pipetagem ou pulverização em filtros plásticos, ou ainda a inclusão em películas aderentes. E

permite também a análise micro elementar de amostras cuja matriz principal é suficientemente conhecida, tais como: material calcificado do tecido ósseo (hidroxiapatita), sedimento de solo (aluminosilicato), matéria vegetal seca (celulose) que pode ser prontamente realizada considerando que estas matrizes é o substrato utilizado para a diluição. Desta maneira efetua-se diretamente a determinação da composição elementar.

A descrição do formalismo da análise TTPIXE é realizada no cap. 4 onde o rendimento de produção de raios X para alvos espessos está escrito em função do rendimento de alvos-finos acrescido de um fator de correção para alvos espessos. A preparação de alvos espessos é discutida no cap. 5, e no capítulo 6 são apresentados a análise de amostras padrão, a aplicação do fator de correção calculado pelo *software* desenvolvido utilizando as bases de dados atuais de seção de choque de produção de radiação X característica, coeficientes de auto absorção e poder de freamento, para elementos de número atômico (Z): $1 \leq Z \leq 92$. O CD-Rom em anexo contém o *software* desenvolvido para o cálculo do fator de correção e versão digital deste trabalho.

2 Objetivo

- Desenvolver, testar e validar metodologia de análise PIXE de amostras sólidas em alvos espessos utilizando substrato de composição conhecida.

2.1 Justificativa

Os elementos químicos com $Z < 11$, cujas linhas espectrais (raios X característicos) possuem baixa eficiência de detecção dada as características dos detectores, não podem ser quantificados pela técnica e quando presentes em alvos espessos participam do poder de freamento e auto absorção, mas não podem ser aferidos diretamente pela análise PIXE.

Ao invés de recorrer a outras técnicas analíticas para identificar e quantificar elementos não observados pela análise, ou de forma recorrente deduzir suas concentrações a partir de elementos identificados, uma solução é a diluição de amostra numa matriz (substrato) previamente conhecida, ou seja, quimicamente pura e com baixo número atômico para que seus constituintes não interferiram na análise (exemplo: ácido bórico, grafite).

Assim, desprezam-se as pequenas alterações que a amostra diluída pode introduzir no poder de freamento e na auto-absorção, e o procedimento proposto, conhecidos *a priori* os elementos majoritários cujos raios X são indetectáveis na análise, avalia prontamente os efeitos sobre a partícula incidente e a radiação emergente dentro do alvo¹.

Uma vez conhecido o fator de resposta para o rendimento de produção de raios X para esta matriz, que agora independe da composição da amostra analisada, e de posse do fator de diluição do pó na matriz, pode-se notar que o cálculo das concentrações relativas ρ_i/ρ (densidades parcial e total) é imediato, independente do conhecimento da densidade da amostra e da concentração de seus elementos indetectáveis.

¹ O alvo é composto pela matriz (diluente conhecido) e pela amostra (material de interesse para análise)

Das equações gerais do PIXE é possível também observar uma relação definida como fator de correção para alvo espesso, que aplicado ao fator de resposta de alvo fino, permite calcular o fator de resposta de alvo espesso para uma amostra qualquer sólida diluída em uma matriz padronizada. Deste modo, o fator de correção proposto aproveita os esforços de calibração do arranjo experimental e intercalibrações com outros laboratórios de pesquisa e da análise PIXE usual de alvos finos, cujos fatores de resposta podem ser determinados com incertezas da ordem de 3% (Tabacniks, 1983). Permite também efetuar análises de amostras espessas com boa precisão analítica sem a necessidade de análises auxiliares para a determinação dos elementos químicos presentes e não observáveis.

3 Revisão bibliográfica

Trabalhos mais atuais que utilizam análises TTPIXE normalmente estão relacionados com estudos cujo interesse principal é a determinação da concentração de elementos minoritários, ou seja, elementos traço (principalmente metais pesados) dissolvidos numa matriz (conhecida ou não). Cita-se primeiramente a dissertação de mestrado de Martins (1994), que determinou a distribuição temporal da poluição ambiental na região amazônica através das análises de anéis de crescimento numa amostra de Pequiá-Marfim (*Aspidosperma obscurinervium*). A análise PIXE foi realizada simultaneamente com a análise por RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) que permitiu obter as concentrações de carbono e oxigênio (elementos não detectados em análises PIXE). Das relações entre esses elementos, hidrogênio e nitrogênio foram indiretamente quantificados e os parâmetros necessários de interação do feixe de prótons e da radiação X com o alvo foram utilizados. Este cálculo foi realizado utilizando parte das rotinas em Fortran do pacote de análises PIXAN (Jonsson et al., 1981). O estudo permitiu correlacionar eventos locais relacionados à atividade humana local, e mundiais como a erupção do vulcão Krakatoa, na Indonésia em 1883, que lançou grande quantidade de aerossóis na atmosfera. Em trabalho mais recente Liao (2001), em sua carta ao editor da *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, cita a publicação resultante do trabalho de Martins et al. (1999) nas suas medidas de concentração de mercúrio em anéis de crescimento de Magnólias nos Estados Unidos.

Estudos de poluição atmosférica utilizando amostras retiradas de árvores e submetidas a análises TTPIXE são freqüentes: Harju et al. (2002) analisaram cascas de pinheiros irradiando-as diretamente. A redução dos espectros foi feita pelo software Gupix de autoria de Maxwell et al. (1989). A validação do método foi verificada pela análise de amostras certificadas do *National Institute of Standards and Technology* - NIST (1575 Pine Neddles) e

da Universidade da Suécia (NJV 94-3). Das análises das amostras, colhidas de árvores distribuídas espacialmente pela região estudada, os autores obtiveram as assinaturas químicas das principais fontes de emissão de poluentes atmosféricos e concluem que a análise TTPIXE possui grande sensibilidade e constitui-se de método acurado em análises multielementares.

Indo ao encontro da proposta de padronização do método de análises TTPIXE utilizando a diluição da amostra em matrizes conhecidas, ainda no foco de análise de contaminantes em madeira, há o trabalho de Saarela et al. (1999) que analisaram serragem de madeira. Utilizando um pastilhador comercial obtiveram pastilhas da mistura das amostras (serragem) acrescidas de grafite para obtenção de alvos auto portantes. A calibração do método consistiu apenas na análise de padrões internacionais NIST 1575 *Pine Needle*, e NJV 94-3 e 95-3 *Wood Fuel (Pine)* obtendo-se a curva de reposta para seu arranjo experimental e conjunto de alvos. Assim, os autores acreditam que dada à semelhança das matrizes (elementos majoritários que constituem o alvo/amostra) se valida o método de análise para suas amostras, permitindo a quantificação correta dos elementos de interesse no estudo: cromo, cobre e arsênico.

Neste trabalho contemplam-se diferentes matrizes (desde que conhecidas) aplicando os fatores de correção de alvo espesso correspondentes às curvas de resposta do arranjo de alvo fino, obtidas teoricamente e verificadas experimentalmente através de análise PIXE de alvos finos padrão, obtém-se as de curvas de resposta de alvos espessos. Sendo assim, a calibração da análise TTPIXE não se faz necessária.

Validando o método de preparação de alvos proposto há trabalhos de análises de amostras de solo em que se utilizam de almofariz de Ágata para homogeneização das misturas de amostras e substâncias conhecidas: Nsouli et al. (2004) utilizaram misturas de 0,2 g de solo (partículas de 500 μm) e 0,5 g de ácido Bórico homogeneizado em almofariz de Ágata e prensadas (5 ton/cm²) obtendo pastilhas de 25 mm de diâmetro. A redução dos espectros

obtidos, com feixe de prótons de 1,7 MeV, foi realizada usando o programa Gupix computando os carbonatos e os óxidos referentes ao cálcio observado. Os óxidos de silício e materiais orgânicos constituíram o maior fator de incerteza no estudo. Mas, como indicam os autores, o Gupix em sua rotina Guyls mostra que a presença de 50% de SiO₂ e 1-4% de material orgânico incorre em erro entre 1-8% nos valores de concentrações dos elementos traço com $Z > 26$. Na configuração do experimento, os limites de detecção, para uma carga coletada de 80-100 μC , para os elementos de interesse no estudo, Ni, Cu, Pb e Zn, ficaram na ordem de alguns ppm ($\mu\text{g/g}$). Nsouli et al. (2004) concluem referindo-se ao TTPIXE como técnica rápida e acurada técnica para a determinação de níveis de concentração de elementos considerados tóxicos e presentes em suas amostras de solo.

Rajander (1999) também utilizou almofariz de Ágata para preparar suas amostras de solo e descreve o método de obtenção de pastilhas em Puolanne (1995), basicamente utilizando grafite para agregar as partículas. Não há referência sobre a redução dos espectros que sugere uma calibração simples com os padrões analisados, NIST SEM-679, AGV-1 (andesita) e AGV-2 (Granito) da *United States Geological Survey*, e citados como forma de calibração da metodologia da análise. Os autores concluem que o método é muito rápido e acurado na determinação multielementar dos elementos traço nas amostras estudadas e também ressaltam que em várias análises de padrões verificaram, para a maioria dos elementos químicos, diferenças aceitáveis entre 5-15% em relação aos valores certificados.

Da natureza do arranjo experimental da análise TTPIXE, há a impossibilidade de coletar os prótons em copo de Faraday em posição posterior ao alvo. A solução encontrada e utilizada por Martins et al. (1999) é a coleção de prótons retroespalhados em folha delgada de ouro ($\sim 45 \mu\text{g/cm}^2$) em posição anterior ao alvo para uma medida indireta do total de partículas incidentes. Esta mesma folha foi usada para resolver o problema da carga eletrostática acumulada no alvo, dado o caráter pouco condutor dos materiais estudados. Assim, o

problema das cargas induzidas pelos prótons incidentes e dos elétrons arrancados, que carregam o alvo e produzem faíscas e alteram a característica do fundo no espectro, são sanados pelo “chuveiro de elétrons” proporcionados pela folha de ouro. Para esse mesmo problema de carregamento do alvo Nsouli et al. (2004) citam que suas amostras eram recobertas com filme fino de C para escoar as cargas induzidas. Saarela et al. (1999) e Rajander et al. (1999) não tiveram esse problema dado que seus alvos eram preparados com grafite (matriz condutora).

Outro ponto importante é o problema estudado por Sjoland (2000), que ressalta os efeitos devido a granulometria do alvo. Em nenhum dos trabalhos há a análise de domínios espaciais dos elementos químicos presentes. Mesmo naqueles onde há a preparação de mistura, amostra/grafite ou amostra/ácido bórico, em almofariz de Ágata, não há referência aos tamanhos dos grãos obtidos. Segundo Sjoland (2000), se a amostra possui particulado menor que algumas dezenas de microns, a incerteza dos resultados é menor que 1% e pode ser considerada homogênea.

Dos trabalhos citados podemos afirmar que há duas metodologias correntes para análise TTPIXE: ou efetua-se a calibração com padrões certificados observando as semelhanças com as amostras, ou parte-se para o desenvolvimento de soluções numéricas. Dos softwares comumente utilizados, sem dúvida, o mais citado é o Gupix (Maxwell et al., 1995) que é comercialmente distribuído. Incorpora grande quantidade de dados referentes às propriedades dos materiais e permite obter a quantificação a partir de primeiros princípios, além de possuir rotinas para ajuste da curva espectral. Nessas duas linhas de análises TTPIXE temos: no primeiro caso a calibração soluciona o problema na determinação da influência dos elementos químicos não observados pela técnica, contudo, a solução só contempla um conjunto de amostras de substratos semelhantes; no segundo caso, usando computação e cálculo numérico, há a necessidade de sabermos *a priori* a composição majoritária (matriz) da amostra para

inserir seus efeitos no auto absorção da radiação e freamento das partículas. Caso seja desconhecida a composição da matriz, a influência dos elementos químicos não observados pela análise PIXE pode ser avaliada utilizando valores médios dos efeitos da matriz desconhecida (elementos químicos com $Z < 10$), supondo uma concentração inicial dada pela análise preliminar na amostra (negligenciando a matriz). De forma recorrente pode-se refinar o conhecimento sobre esta concentração estabelecendo limites para a quantificação de elementos químicos na amostra (incerteza na determinação da matriz).

4 Conceitos teóricos

4.1 Formulação do PIXE

4.1.1 Espectro característico de raios X

A emissão de radiação eletromagnética característica de um átomo excitado, ocorre quando um átomo desexcita através de transições eletrônicas a partir de camadas mais externas preenchendo a vacância em uma outra mais interna.

A energia do quantum de radiação é característica do elemento químico, cujo valor é a diferença de energia das camadas envolvidas na transição. Para as transições de dipolo existem regras de seleção determinadas por:

$$\Delta\ell \neq 0$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \text{ e } j = \ell \pm |s|$$

onde ℓ é o momento angular orbital, s é o momento angular de spin, e j é o momento angular total.

As transições de interesse na análise PIXE são aquelas que tem como base a camada K identificada pelos seus números quânticos $n=1, \ell=0, s=\pm 1/2, j=1/2$, que envolvem as camadas L e M, cujas energias são determinadas pela lei de Moseley (Leighton, 1959), da ordem de 1keV a 30keV (região sensível do detector de Si(Li) utilizado).

Números quânticos				Notação espectroscópica	Notação de Raios X
N	ℓ	S	j		
1	0	1/2	1/2	1s _{1/2}	K
2	0	1/2	1/2	2s _{1/2}	L ₁
	1	1/2	1/2	2p _{1/2}	L ₂
	1	1/2	3/2	2p _{3/2}	L ₃

Tabela 1: notação utilizada em espectroscopia.

As linhas utilizadas na espectroscopia de raios X são então determinadas aplicando-se as regras de seleção:

Figura 2: Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições de raios X. Linhas finas indicam transições de fraca intensidade (Johansson et al., 1995).

4.1.2 Detecção das linhas de raios X

A detecção dos raios X emitidos pode ser feita através de detector de cristal de Si (Li), dispersivo em energia, sensível na região de 1 keV a 30 keV, medindo principalmente linhas K para elementos com $11 \leq Z \leq 40$ e linhas L para $Z \geq 30$.

A identificação das linhas é feita através da simples leitura da energia, devidamente calibrada através de amostras conhecidas, considerando possíveis interferências de pico soma, pico escape e superposição de linhas.

Picos soma são resultados da detecção simultânea de dois ou mais raios X com energia resultante da combinação linear das energias dos raios X envolvidos. Picos escape são resultados da detecção parcial do raio X incidente no detector devido a fluorescência do cristal de Si que emite um fóton com energia média de 1780 eV que “escapa” sem gerar sinal

(ionização) no cristal detector. A quantidade de artefatos de pico soma podem ser minimizadas através do controle da taxa de contagens no sistema de detecção, mantendo-a abaixo dos 5kcps, reduzindo a probabilidade de ocorrência destes eventos.

A superposição de picos (linhas) ocorre devida, a falta de resolução do detector para linhas com energias muito próximas. É comum a superposição entre $K_{\beta}(Z)$ e $K_{\alpha}(Z+1)$ para os elementos $18 \leq Z \leq 30$. Utilizam-se as intensidades relativas de K_{β}/K_{α} da literatura (Perujo, 1987) para a correta identificação das linhas K e analogamente, os componentes da linha L.

A redução dos espectros leva em conta essas interferências e as características do arranjo experimental. A resposta do arranjo limita-se à geometria, à eficiência do detector às energias dz radiação e condições da eletrônica de aquisição. A eficiência de detecção (resposta do sistema) é determinada com análise de alvos finos padrão, onde se conhece a espessura e composição (concentração) dos constituintes.

4.1.3 Equação diferencial do PIXE

A relação entre a quantidade de raios X emitidos (dX_i), e a quantidade do elemento químico i, presente no alvo num elemento de volume dv' , é dada por:

$$dX_i = \sigma_{x_i}(E) \cdot P(x', y') \cdot m_n(x', y', z') \cdot dv' \quad \text{eq. 1}$$

onde m_n é densidade atômica elementar referente ao elemento químico no volume dv' , $\sigma_{x_i}(E)$ é seção de choque de produção de raios X, a partir de um feixe de partículas de energia E e seção transversal com densidade superficial $P(x', y')$.

A quantidade de raios X detectados é uma fração dos raios X produzidos dada a reduzida área do detector, definido pela fração de ângulo sólido $\Omega/4\pi$, a eficiência de detecção ε_i (detector e absorvedores) e a auto absorção (T – transmitância) no caminho d definido na Figura 3:

Figura 3: geometria do arranjo PIXE

$$dN_i = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \epsilon_i \cdot T \cdot dX_i \quad \text{eq. 2}$$

A atenuação devido a auto absorção é calculada a partir da lei de Lambert-Beer (Leighton, 1959). A fração da intensidade de raios X que partem de um elemento de volume da amostra ao detector é dada por:

$$T = e^{-\mu_i d} \quad \text{eq. 3}$$

onde μ_i é o coeficiente total de absorção para uma dada linha de raios X devido a composição do alvo (matriz), calculada a partir da lei de Bragg, como combinação linear dos componentes da matriz:

$$\mu_i = \sum_n k_n \mu_{i,n} \quad \text{eq. 4}$$

onde k_n é a fração atômica (estequiometria) do n-ésimo componente da matriz, considerado homogêneo, que mantém k_n constante ao longo do caminho.

Pela geometria do arranjo, o caminho de saída da radiação produzida pode ser escrito em função de z , do ângulo de incidência das partículas e o ângulo de saída da radiação:

$$d = \frac{\cos \alpha}{\sin \theta} z \quad \text{eq. 5}$$

Considerando um feixe homogêneo, e supondo a carga total Q depositada sobre o alvo temos:

$$P(x, y) = \frac{Q}{q \cdot e \cdot s \cdot \cos \alpha} \quad \text{eq. 6}$$

onde q é o estado de carga do íon incidente, s representa a área da secção transversal do feixe de partículas e e é o valor da carga elétrica elementar.

Utilizando:

$$m_n dv = \frac{N_0}{A_n} \rho_n \cdot s \cdot dz' \quad \text{eq. 7}$$

onde N_0 é o número de Avogadro, A_n é massa molar do elemento e ρ_n é a densidade, temos a partir da integração da eq. 2.

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \rho_n \int_0^z \sigma_{X_i}(E) \cdot e^{-\mu_i \frac{\cos \alpha}{\sin \theta} z'} dz' \quad \text{eq. 8}$$

A dependência de z em função da energia E é dada pelo poder de freamento:

$$dz = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{S(E)} \quad \text{eq. 9}$$

onde $S(E)$ é o poder de freamento total, que pela lei de Bragg é dado por:

$$S(E) = \sum_n k_n S_n(E) \quad \text{eq. 10}$$

onde $S_n(E)$ é o valor do poder de freamento e k_n é a fração atômica (estequiometria) do n -ésimo componente da matriz, considerado homogêneo, que mantém k_n constante ao longo do caminho.

Temos então a expressão geral para a análise PIXE, em função da energia do íon incidente:

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_n}{\rho} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}{S(E')} dE' \quad \text{eq. 11}$$

o limite superior de integração E é energia mínima que possui a partícula ao atravessar toda a amostra ao longo da direção z (Figura 3).

4.1.4 Limite de alvos finos

Considera-se alvo fino quando a auto absorção de radiação é desprezível, ou seja, $T \cong 1$, e

$\sigma_i(E) \cong \sigma_i(E_0)$, tal que:

$$\int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}{S(E')} dE' \cong \sigma_{X_i}(E_0) \cdot \rho \cdot \ell \quad \text{eq. 12}$$

onde ℓ é a espessura do alvo fino.

Da eq. 11 obtém-se o limite para alvos finos:

$$n_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \sigma_{X_i}(E_0) \cdot \rho_n \cdot \ell \quad \text{eq. 13}$$

A relação do número de raios X detectados, de uma particular linha observada, e a concentração do elemento químico presente no alvo, normalizado pela carga total acumulada pode ser reescrita como:

$$n_i = r_i \cdot Q \cdot (\rho_n \cdot \ell) \quad \text{eq. 14}$$

com

$$r_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \sigma_{X_i}(E_0) \quad \text{eq. 15}$$

onde r_i é o fator de resposta nominal para alvos finos para determinada linha espectral e engloba os parâmetros do particular arranjo experimental: a geometria, a eficiência de detecção e eletrônica embutida. E pode ser determinado experimentalmente utilizando alvos finos padrão, onde a grandeza $(\rho_n \cdot \ell)$ é a espessura do filme, geralmente da ordem de dezenas de $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

4.1.5 Fator de correção para alvos espessos

Analogamente à eq. 14, a relação do número de raios X detectados de uma particular linha observada e a concentração do elemento químico presente no alvo, para alvos espessos é dado por:

$$N_i = R_i \cdot Q \cdot C_n \quad \text{eq. 16}$$

onde

$$R_i = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot e^{\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{S(E')} dE' \quad \text{eq. 17}$$

e

$$C_n = \frac{\rho_n}{\rho} \quad \text{eq. 18}$$

C_n é a concentração do elemento químico, geralmente em $\mu\text{g} / \text{g}$.

O fator de correção proposto para o cálculo de rendimento de produção de raios X para alvos espessos é a grandeza que relaciona r_i , conhecido, e R_i :

$$F_i = \frac{R_i}{r_i} \quad \text{eq. 19}$$

onde

$$F_i = \frac{1}{\sigma_i(E_0)} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot e^{\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{S(E')} dE' \quad \text{eq. 20}$$

Deste modo, o fator de correção proposto considera os esforços anteriores, na calibração do arranjo experimental e intercalibrações com outros laboratórios de pesquisa e análise PIXE de alvos finos cujo fator de resposta tem incertezas da ordem de 3% (Tabacniks, 1983).

É valido notar que os valores dos fatores de resposta de alvos espessos R_i e alvos finos r_i possuem unidades diferentes, $\#/\mu\text{C} \cdot \mu\text{g}/\text{g}$ e $\#/\mu\text{C} \cdot \mu\text{g}/\text{cm}^2$ respectivamente, onde $\#$ é a integral do pico espectral referente ao i -ésimo elemento químico presente na amostra. Assim o fator de correção para alvos espessos F_i tem unidades de g/cm^2 .

4.2 Estudo das incertezas

Considerando que o erro cometido na integração numérica é desprezível, as incertezas, no cálculo do fator de correção do fator de resposta de alvos finos, são necessariamente devidos à seção de choque de produção de raios X, aos valores de poder de freamento

utilizados, coeficientes de atenuação, e geometria do arranjo. Deste modo a contribuição destes fatores foi avaliada.

A propagação de incertezas é descrita por Vuolo (1992), onde dada uma função:

$$y = y(x_0, x_1, x_2, \dots, x_i) \quad \text{eq. 21}$$

a incerteza em y é escrita como:

$$\xi_y^2 = \sum_{i=0} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \xi_{x_i}^2 \quad \text{eq. 22}$$

onde os erros nas variáveis da função são completamente independentes entre si, ou seja, não existe interdependência entre os parâmetros da função (covariância = 0)

Para o fator de correção, as variáveis são:

$$F_i = F_i(\sigma_i(E_0), \mu_i, \alpha, \theta, \sigma_i, S) \quad \text{eq. 23}$$

4.2.1 Cálculo das derivadas parciais

Para a observação do comportamento das incertezas associadas aos valores utilizados de seção de choque de produção de raios X, dos coeficientes de absorção de radiação pelo alvo (auto absorção), da incerteza na determinação da geometria (ângulos) do arranjo experimental, e da escolha dos valores de poder de freamento dos prótons incidentes, as derivadas parciais podem ser encontradas, e conforme a eq. 22 para a propagação de incertezas, a incerteza associada ao fator de correção, eq. 20, é a soma quadrática destas derivadas e suas respectivas incertezas absolutas.

$$\left| \frac{\partial F_i}{\partial \sigma_i(E_0)} \right| = \frac{F_i}{\sigma_i(E_0)} \quad \text{eq. 24}$$

$$\left| \frac{\partial F_i}{\partial \mu_i} \right| = \frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^E \left[\frac{\sigma_i(E') \cdot e^{\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{S(E')} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE'''}{S(E''')} \right] dE' \quad \text{eq. 25}$$

$$\left| \frac{\partial F_i}{\partial \alpha} \right| = \frac{\mu_i \sin(2\alpha)}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^E \left[\frac{\sigma_i(E') \cdot e^{\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{S(E')} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE'''}{S(E''')} \right] dE' \quad \text{eq. 26}$$

$$\left| \frac{\partial F_i}{\partial \theta} \right| = \frac{\mu_i}{\rho} \frac{\cos \alpha}{\cos^2(\theta) \tan^3(\theta)} \int_{E_0}^E \left[\frac{\sigma_i(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{S(E')} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE'}{S(E')} \right] dE' \quad \text{eq. 27}$$

$$\left| \frac{\partial F_i}{\partial \sigma_i(E)} \right| = \frac{1}{\sigma_i(E_0)} \int_{E_0}^E e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}} \frac{dE'}{S(E')} \quad \text{eq. 28}$$

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial F_i}{\partial S(E)} \right| &= \frac{1}{\sigma_i(E_0)} \int_{E_0}^E \left[\frac{\sigma_i(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{S^2(E')} \right] dE' + \\ &+ \frac{1}{\sigma_i(E_0)} \frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^E \left[\frac{\sigma_i(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{S(E')} \cdot \int_{E_0}^{E'} \frac{dE'''}{S(E''')} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE^{iv}}{S^2(E^{iv})} \right] dE' \end{aligned} \quad \text{eq. 29}$$

4.2.2 Incertezas no cálculo do fator de correção

Nas Figura 4 a Figura 9, as relações de incerteza estão organizadas graficamente, onde é possível notar a dependência do fator de correção em função de um possível desvio sistemático dos valores utilizados. Na Figura 4 nota-se a inversa proporcionalidade com o erro sistemático cometido na determinação da seção de choque de produção de raios X para uma dada energia inicial de prótons incidentes. A Figura 5 mostra a dependência linear, eq. 25, dos valores do fator de correção em função da variação do coeficiente de absorção.

Figura 4: variação do fator de correção F , em função da variação da seção de choque de produção de raios X de alvos finos.

Figura 5: variação do fator de correção F em função da variação do coeficiente de atenuação em massa de raios X.

Figura 6: variação do fator de correção F em função da variação sobre um ângulo de incidência de prótons de $\pi/4$ radianos (45°).

Figura 7: variação do fator de correção F em função da variação sobre um ângulo de saída de fótons de $5\pi/12$ radianos (75°).

Figura 8: variação do fator de correção F em função da variação seção de choque de produção de raios X para prótons.

Figura 9: variação do fator de correção F em função da variação da perda de energia (poder de freamento) para prótons.

O ângulo de incidência de prótons α , juntamente com o ângulo de saída de fótons θ , determinam o caminho d do raio X produzido, conforme eq. 5. Assim, observa-se na Figura 6 que para ângulos pequenos de incidência, a auto absorção é maior devido a maior profundidade na produção de raios X e um valor menor para o fator de correção. Da mesma forma, um menor ângulo de saída, determina um maior caminho para a saída de fótons, ou seja, maior auto absorção, Figura 7.

Os desvios para os valores de poder de freamento, possuem comportamento conforme eq. 29. Superestimando os valores de perda de energia, subestima-se o alcance total dos prótons incidentes, deste modo, o fator de correção é também superestimado, pois a auto absorção é menor devido ao menor penetração dos íons, Figura 9.

Nota-se que há dependências diretas e inversas para as possíveis incertezas provenientes de desvios sistemáticos da base de dados e do arranjo experimental utilizados. Na tabela 2 há valores referentes as Figura 4 a Figura 9, que permitem comparar as diferentes significâncias desses desvios no valor do fator de correção para alvos espessos, por exemplo: valores 10% menores que os reais (-10%) nos valores da seção de choque de produção de raios X produzem um aumento de 12% (+12%) no valor do fator de correção de alvo espesso, enquanto que 10% superiores (+10%) produzem uma diminuição de 8% (-8%). Outras grandezas estão também avaliadas na tabela 2 e indicam a dependência com a matriz do alvo espesso. Pode-se observar que a seção de choque de produção de raios X e poder de freamento são grandezas que introduzem os maiores desvios e que suas influências se somam.

Fontes de desvio			$\Delta = -10,0\%$	$\Delta = +10,0\%$
$\sigma(E)$	Secção de choque		+12,0	-8,0
μ/ρ	Auto absorção	Grafite	+0,5	-0,5
		Ac. Bórico	+0,7	-0,7
		Hidroxiapatita	+4,0	-4,0
α	Ângulo de incidência	Grafite	-0,2	+0,2
		Ac. Bórico	-0,5	+0,5
		Hidroxiapatita	-3,0	+3,0

θ	Ângulo de Detecção	Grafite	-0,1	+0,1
		Ac. Bórico	-0,3	+0,2
		Hidroxiapatita	-1,8	+1,0
σ_0	Secção de choque		-10,0	+10,0
$S(E)$	Poder de Freamento	Grafite	+11,0	-8,5
		Ac. Bórico	+11,0	-8,5
		Hidroxiapatita	+6,3	-6,0

Tabela 2: Desvios do fator de correção para alvos espessos F em função dos erros sistemáticos de 10% (mais e menos) das grandezas utilizadas para o cálculo. (Valores percentuais)

5 Metodologia

5.1 Monitor de corrente de feixe

Da impossibilidade de uso do copo de Faraday para determinar a quantidade de íons incidentes, numa análise de amostra espessa, desenvolveu-se um monitor para o feixe de íons incidentes em posição anterior ao alvo. Consiste num filme de ouro bastante delgado sobre carbono, ou alumínio auto portante (perdas de energia e espalhamento desprezíveis), colocado a 45° em relação à direção de incidência, onde se coletam os íons retroespalhados no filme em detector de barreira de superfície. Do espectro obtido pode-se determinar o total de íons transmitidos (mais detalhes no Apêndice D)

Figura 10: Desenho do dispositivo construído. Confeccionado em alumínio e PVC, consiste em suporte isolante para o detetor de barreira de superfície para detecção dos íons retroespalhados e porta-filme posicionado a 45° em relação a direção de incidência. A geometria de fendas minimiza espalhamentos secundários.

O arranjo se mostrou eficiente na determinação da carga total depositada, ou seja, o total de íons incidentes, a partir do pico referente ao espalhamento pelo ouro. Como efeito secundário, o “chuveiro eletrônico”, produzido nesta interação com o filme, proporcionou de maneira decisiva a anulação dos efeitos da carga eletrostática em alvos não condutores.

5.2 Diluição em matrizes conhecidas

5.2.1 Características do ácido bórico

Como agente diluidor (matriz conhecida) para a confecção de alvos espessos para a análise de amostras sólidas foi utilizado ácido bórico apresentado em forma de um pó branco e inodoro, também conhecido como orthoborato de hidrogênio. A escolha deve-se à sua composição química de elementos de baixo Z, H_3BO_4 , que não geram sinal no característico espectro de raios X da análise PIXE, além de poder ser encontrado com pureza acima de 99,9999% certificados para análise (P.A.).

Sob alta pressão, os cristais de ácido bórico se fundem e é possível formar pastilhas bastante resistentes apresentando grande plasticidade e superfícies lisas e brilhantes. Essas pastilhas foram confeccionadas em um pastilhador construído para tal fim e mostraram-se adequadas para as condições da câmara de alto vácuo utilizada na análise (10^{-7} torr).

5.2.2 Confecção de alvos: pastilhamento

A confecção dos alvos parte da mistura em razões conhecidas (em massa), denominado fator de diluição f da amostra a ser analisada m_a , eq. 30, e ácido bórico (agente diluidor) m_M . Aferidas as massas, são misturadas em almofariz de Ágata. O resultado da mistura é prensado entre os pistões, Figura 11 e Figura 12, obtendo-se pastilhas com 25 mm de diâmetro, auto-portantes e com as características já descritas.

$$f = \frac{m_a}{m_M} \quad \text{eq. 30}$$

O pastilhador ilustrado na Figura 11 foi construído, em aço inox, especialmente para a confecção das pastilhas de ácido bórico. As superfícies de contato com a amostra-matriz são limpas a cada novo alvo confeccionado, com agentes desgordurantes e a utilização de lixa de granulação 1200 para a conclusão da remoção de impurezas e o polimento da superfície.

Assim confere-se ao pastilhador propriedades antiaderentes e alvos com superfícies extremamente lisas.

Figura 11: almofariz de Ágata e pastilhador (corpo e pistões inferior e superior).

Figura 12: pastilhador em processo de confecção de alvos de ácido bórico (prensagem).

Figura 13: pastilhas confeccionadas com ácido bórico.

Conforme podem ser vistas na Figura 13, as pastilhas confeccionadas possuem tamanho reduzido, podendo ser bastante delgadas ($\sim 0,5-1\text{mm}$) e ainda apresentarem boa resistência mecânica. O tamanho da pastilha confeccionada é determinado pelo tamanho do porta -alvos ($\sim 25\text{mm}$), contudo, devido ao diâmetro do feixe ($\sim 4\text{mm}$), a amostra diluída (alvo) pode ocupar somente a região central da pastilha, permitindo a análise de porções bastante diminutas de amostra ($\sim \text{mg}$).

5.3 Características de detecção dos raios X

5.3.1 Eficiência de detecção

A eficiência de detecção é devida basicamente aos absorvedores e às características físicas do detector, ou seja, absorções na entrada do detector: janela protetora (Be), contato elétrico (Au) e a camada morta de Si (região de não depleção); e absorvedores externos (filtros). O tamanho do cristal determina a quantidade de raios X absorvidos e que induzem sinal eletrônico para o sistema de aquisição.

A eficiência intrínseca do detector ϵ_i^{in} :

$$\epsilon_i^{in} = \exp(\mu_{Be}x_{Be} + \mu_{Au}x_{Au} + \mu_{Si}x_{Si}^{morta}) \cdot (1 - \exp(\mu_{Si}x_{Si}^{cristal})) \quad \text{eq. 31}$$

onde μ representa os coeficientes de absorção (XCOM - Berger e Hubbell, 1988) e x as espessuras das camadas correspondentes. Da eq. 31 e das características do detector, Quadro 1, obtém-se a curva de eficiência de detecção, Figura 14. Note que o gráfico está em função do número atômico, Z , e não em energia dos raios X como de costume.

Fabricante: KeveX	Resolução: 138eV FWHM @ 5,9keV ^{55}Fe
Modelo: 3200-0762	Tensão de operação: -500V
Estrutura: Si(Li)	Área de detecção: 10mm²
Janela de entrada: 8μm Be	Temperatura de operação: -85°C
Contato de Au: 0,03μm Au	Constante de tempo: 8μs
Camada morta: 0,1μm Si	Tamanho do cristal: 4,2mm Si

Quadro 1: características do detector Si(Li) utilizado.

Figura 14: eficiência de detecção do detector de Si(Li) devido as características absorvedoras em função do número atômico.

Raios X pouco energéticos, linhas K para $Z < 10$ e linhas L para $Z < 25$, são totalmente absorvidos na entrada do detector, as linhas mais energéticas, linhas K e Z alto, atravessam o detector sendo pouco os absorvidos. Da curva determina-se a região útil para espectroscopia delimitada para linhas K ($13 < Z < 50$) e de linhas L ($Z > 35$).

5.3.2 Fundo contínuo

Além das emissões de raios X característicos dos elementos químicos presentes no alvo, o espectro de raios X vem acompanhado de um fundo contínuo devido, em primeira ordem, do freamento de elétrons secundários provenientes das colisões entre a partícula incidente e o meio. Quando estes elétrons têm suas trajetórias alteradas devido ao potencial coulombiano a conservação do momento é dada pela emissão de um fóton cuja energia forma o espectro contínuo observado nas análises PIXE.

O efeito deste fundo contínuo na redução dos espectros influencia diretamente o limite de detecção pois define a relação sinal/ruído para os picos no espectro. O freamento de elétrons secundários é indiscutivelmente intrínseco a análise PIXE de alvos finos e espessos, nesse último ainda mais evidente dado a desaceleração dos íons incidentes e o freamento interno dos elétrons secundários produzidos. Em amostras espessas, a desaceleração desses elétrons ocorre na matriz, assim o fundo contínuo será usado como um dos parâmetros na discussão do limite de diluição de amostras em matrizes padronizadas.

5.4 *Calibração do fator de resposta para alvos finos*

Conforme visto na formulação do PIXE, no limite de alvos finos, pág. 23, eq. 14, a concentração elementar na amostra está relacionada com a quantidade de raios X detectados (integral dos picos no espectro) e a carga total acumulada (total de íons incidentes) tendo como parâmetros as características de detecção (eficiência do detector e geometria do arranjo) e seção de choque de produção de radiação.

Deste modo, o fator de resposta para alvos finos pode ser obtido experimentalmente da análise de filmes finos de espessura/concentração conhecidos. A Figura 15 mostra o fator de resposta calculado a partir da eq. 15 e os pontos experimentais que determinam a calibração de um sistema de análises PIXE (Tabacniks, 1983).

Figura 15: fator de reposta para o arranjo PIXE-Lamfi/IFUSP em 2003 de alvos finos. Valores calculados e pontos experimentais (LFA-IF)

5.5 Clara: Um programa para cálculo do fator de correção

Da necessidade de efetuarmos o cálculo do fator de correção proposto, eq. 20, foi desenvolvido um programa computacional (detalhes no Apêndice E) que utiliza informações sobre as seções de choque de produção de raios X, poder de freamento de íons e auto absorção (coeficientes de atenuação de radiação). As outras variáveis do arranjo experimental, tais como: ângulos de incidência das partículas e de detecção dos fótons emitidos, a energia inicial e final da partícula incidente, que definem a análise de filmes finos (energia final igual a energia inicial), intermediários (energia final definida), e espessos (energia final nula) podem ser inseridas pelo usuário para a efetuar a integração.

No programa define-se a linha de raio X de interesse, entre as linhas K e L, o passo de integração, e as variáveis já descritas, o rendimento de produção de raios X para alvos finos (eq. 15) e respectivo fator de correção (eq. 20) são calculados, e do cálculo é possível obter informações sobre o alcance máximo (profundidade) do íon, e a auto absorção total dos raios X produzidos.

5.5.1 Base de dados

5.5.1.1 Seção de choque de produção de raios X

A seção de choque de produção de radiação característica, devido a ionização da camada K e emissão de uma linha K_α é definida como (Johansson, 1995):

$$\sigma_i(E) = b_i^\alpha \cdot \varpi_i^K \cdot \sigma_i^K(E) \quad \text{eq. 32}$$

onde b_i^α é a razão das intensidades K_β/K_α , ϖ_i^K é o rendimento de fluorescência e $\sigma_i^K(E)$ é a seção de choque de ionização da camada K para partículas com energia E .

A razão das intensidades das linhas é prevista teoricamente por Scofield (1974), utilizando as soluções do formalismo de Dirac-Hartree-Fock com correções relativísticas, exceto para $22 \leq Z \leq 32$ onde os valores foram obtidos experimentalmente por Perujo et al. (1987), devido a assimetria esférica do sub-orbital 3d e satélites Auger radiativos (Apêndice A)

O rendimento de fluorescência é dado por Bambyneck (1984), do ajuste semi-empírico de dados experimentais, como função do número atômico Z :

$$\varpi_i^K = \left[1 + \left(\sum_{n=0}^3 b_n Z^n \right)^{-1} \right]^{-1} \quad \text{eq. 33}$$

$$\begin{aligned} b_0 &= 3,70(52)10^{-2} & b_2 &= 5,44(11)10^{-5} \\ b_1 &= 3,112(44)10^{-2} & b_3 &= -1,25(07)10^{-6} \end{aligned}$$

A seção de choque de ionização da camada K foi prevista teoricamente por Brandt e Lapicki (1979, 1981), cujo modelo ECPSSR (*Electron-Capture Perturbed Stationary States based on Relativistic wave functions*) fornece soluções para baixas energias dos íons incidentes e para elementos do alvo com Z alto. Contudo os dados experimentais de seção de choque divergem em muitas configurações de energia e elementos do alvo (Paul, 1982).

Assim optou-se pela parametrização proposta por Johanson e Johanson (1976), para dados experimentais, dada por:

$$\sigma_i^K(E) = \frac{1}{U_i^2} \exp \left\{ \sum_{n=0}^5 b_n \left[\ln \left(\frac{E}{\lambda U_i} \right) \right]^n \right\} \quad \text{eq. 34}$$

$$\begin{array}{lll} b_0 = 2,0471 & b_2 = -4,7448 \cdot 10^{-1} & b_4 = 4,6063 \cdot 10^{-2} \\ b_1 = -6,5906 \cdot 10^{-3} & b_3 = 9,919 \cdot 10^{-2} & b_5 = 6,0853 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

onde E é a energia do próton incidente em eV, $\lambda = 1836,1514$ é a relação de massas do próton e do elétron, e U_i é a energia de ionização da camada K em eV, tabelado e conhecido.

Neste formato σ_i^K é dado em 10^{-14} cm^2 .

5.5.1.2 Coeficientes de absorção de radiação

A absorção da radiação (auto absorção), representado pela transmitância de fótons (eq. 3), é característica dos elementos constituintes do alvo (elementos absorvedores) e do particular fóton emitido (energia). Os mecanismos de absorção são devidos ao efeito fotoelétrico e espalhamento cujos efeitos (probabilidades de ocorrência) dependem da energia do fóton, e constituem a absorção total da radiação, caracterizado por um coeficiente de absorção em massa, dado em cm^2/g .

XCOM Photon Cross Sections on a Personal Computer é um programa desenvolvido por Berger e Hubbell (1988) que fornece os valores dos coeficientes de absorção total para elementos de $1 \leq Z \leq 92$ e compostos, dada a energia do fóton incidente. Utiliza dados experimentais de Hubbell (1977, 1979) para os efeitos de espalhamento, Scofield (1973) para efeito fotoelétrico e Hubbell (1980) para efeitos de produção de pares.

Utilizando a saída de dados do XCOM, a partir da entrada formatada das energias das linhas de interesse, 588 linhas de raios X (K e L) de elementos $7 \leq Z \leq 92$, obteve-se os

coeficientes de absorção devido aos elementos $1 \leq Z \leq 92$ para todas as energias características utilizadas na espectroscopia PIXE. Os dados compilados foram organizados em arquivos ASCII.

5.5.1.3 Poder de freamento

Os valores de perda de energia para prótons incidentes são obtidos pela parametrização proposta por Ziegler et al. (1985), cuja função analítica para o poder de freamento, já definido na eq. 9, é dada por:

$$S(E) = \frac{602,22}{A_n} \left(\frac{1}{S_L} + \frac{1}{S_H} \right)^{-1} \quad \text{eq. 35}$$

$$S_L = a \cdot E^b + c \cdot E^d \quad S_H = \frac{e}{E^f} \ln \left(\frac{g}{E} + h \cdot E \right)$$

A_n é a massa molar e os coeficientes $a-h$ são tabelados em função de cada elemento (Apêndice C).

Tal parametrização é válida para prótons de 25keV a 10MeV de energia, região descrita pela formulação de Bethe-Bloch (B-B) com correções relativísticas (Leo, 1994), e suficiente para o cálculo da integral (eq. 20). Os gráficos da Figura 16 e Figura 17 denotam a relação $\sigma_i(E)/S(E)$ (universal) em função da energia do próton incidente. A escala vertical para prótons cuja energia inicial de 2,5 MeV e final de 40 keV possui para $\sigma_i(E)/S(E)$ um fator 10^{10} que garante a convergência do valor da integração na precisão computacional do cálculo numérico utilizado.

Figura 16: relação $\sigma_i(E)/S(E)$ (universal) para prótons de 25-100keV.

Figura 17: relação $\sigma_i(E)/S(E)$ (universal) para prótons de 100-2500keV.

No gráfico da Figura 18 observa-se a convergência da integração a partir de uma energia final de 100 keV dos prótons de energia inicial de 2,5 MeV, para a linha K_{α} do ferro (64,038 keV).

Figura 18: convergência da integração numérica em função da energia final utilizada.

Assim conclui-se que para prótons de energias usuais de 2,5 – 10 MeV, a solução de B-B é conveniente, não sendo necessário utilizar os modelos de Lindhard-Scharff ou Anderson-Ziegler para prótons de baixa energia, que considera capturas eletrônicas, e o movimento orbital dos elétrons (Leo, 1994).

5.5.2 Método de integração numérica

O fator de correção para alvos espessos (eq. 20) não tem solução analítica. Assim métodos computacionais de integração numérica têm que ser utilizados. A idéia básica consiste em substituir a equação original por um polinômio que aproxime razoavelmente a região de integração. Dentre os métodos disponíveis e as fórmulas de Newton-Cotes para integração com pontos igualmente espaçados, foi utilizada a regra de 1/3 de Simpson repetida (Ruggiero, 1988).

5.5.2.1 Fórmulas de Newton-Cotes – Regra 1/3 de Simpson Repetida

A integração numérica utilizando-se a regra 1/3 de Simpson Repetida é dada por:

$$I_{SR} = \frac{h}{3} \left\{ [f(x_0) + f(x_m)] + 4 \sum_{k=0}^{(m-2)/2} f(x_{2k+1}) + 2 \sum_{k=1}^{(m-2)/2} f(x_{2k}) \right\} \quad \text{eq. 36}$$

dado um intervalo $x_0 = a$ e $x_m = b$, o passo de integração h é definido como:

$$h = \frac{b-a}{m} \quad \text{eq. 37}$$

onde m é o número de pontos utilizados e da eq. 4.25 deve ser necessariamente um número par. O erro associado à integração é dado por:

$$|\xi_{SR}| \leq \frac{(b-a)h^4}{180} \max_{x \in [x_0, x_m]} |f^{iv}(x)| \quad \text{eq. 38}$$

Na situação deste trabalho temos a liberdade de escolher o passo de integração. Uma vez que o erro associado está fortemente relacionado com a escolha deste passo, podemos escolher h para que não seja necessária a determinação quarta derivada $f^{iv}(x)$ da equação 4.20. A Figura 4.5 mostra os valores encontrados na integração para a energia inicial de 2,5MeV até a parada total do próton incidente, para diferentes valores de m (número de pontos de integração).

Utilizando passos menores que 50keV, o erro de integração é menor que as incertezas experimentais, o que permite considerar para a incerteza total apenas as incertezas das diversas grandezas medidas e dos modelos utilizados. Esse procedimento também confere um menor tempo de processamento (cálculo numérico).

Figura 19: convergência da integral da equação 4.20 para prótons de 2,5 MeV em função do número de pontos usados na integração.

5.5.3 Matriz principal e matriz secundária

Definida a base dados e o método de integração para o cálculo do fator de correção, eq. 20, resta informar a composição majoritária do alvo (absorção e poder de freamento do meio). Dentro do *software* desenvolvido, a composição do alvo é declarada a partir da estequiometria dos elementos majoritários do alvo (matriz principal).

Como o principal objetivo é a diluição de amostras em matrizes conhecidas, e assim utilizar suas propriedades como propriedades da amostra, a matriz principal compõe-se da estequiometria dos elementos da matriz conhecida (diluente), ou majoritária. Uma segunda matriz pode ser definida, matriz secundária, cuja finalidade é declarar os elementos majoritários da amostra (diluída), quando conhecidos, sendo elementos minoritários do alvo.

A composição da matriz do alvo para o cálculo do fator de resposta é dada pela combinação linear, em proporções definidas na diluição, das matrizes principal e secundária, quando esta última for declarada.

O recurso de se declarar uma matriz secundária pode ser utilizada para o determinar os efeitos que alguns elementos induzem nas diferentes proporções de diluição. A Figura 20 ilustra o efeito de diluição de grafite em ácido Bórico e observa-se um efeito contrário à diluição de ferro, Figura 21. Para elementos leves (raios X pouco energéticos) o maior poder de absorção do ferro prevalece sobre o poder de freamento, obtendo a curva representada pela Figura 21. Enquanto que a diluição de grafite prevalece o poder de freamento em relação a baixa absorção de radiação pelo carbono.

Figura 20: efeito da diluição de grafite em ácido Bórico para o fator de correção - $K\alpha$.

Figura 21: efeito da diluição de ferro em ácido Bórico para o fator de correção - $K\alpha$.

5.6 Fator de correção para o fator de resposta de alvos finos

A Figura 22 mostra os valores obtidos com o programa computacional desenvolvido, em função da linha $K\alpha$ de elementos de $11 < Z < 40$, para matrizes de grafite, ácido bórico e hidroxiapatita (dente), onde observa-se neste último as bordas de absorção do Cálcio e Fósforo.

Aplicando-se os fatores de correção nos respectivos fatores de resposta de alvos finos obtém-se a curva de resposta da análise PIXE de alvos espessos, Figura 23.

Figura 22: fator de correção para alvos espessos de matrizes de grafite, ácido bórico e hidroxiapatita para prótons de 2,4MeV.

Figura 23: fator de resposta para alvos espessos obtido da aplicação do fator de correção ao fator de resposta de alvos finos, para matrizes de grafite, ácido bórico e hidroxiapatita (prótons de 2,4MeV).

A Figura 23 possui as curvas de fator de resposta para alvos finos, em unidades de $\text{cm}^2/\mu\text{C/ng}$, e os fatores de resposta para alvos espessos considerando matrizes de grafite, ácido bórico e hidroxiapatita. Note que os fatores de resposta de alvos espessos utilizando estas matrizes foram obtidas aplicando os devidos fatores de correção ao fator de resposta para alvos finos, e que as unidades estão em $10^{-6}/\mu\text{C}$, ou seja, as concentrações são obtidas em unidades de ppm ($\mu\text{g/g}$).

6 Medidas experimentais

6.1 Confecção de alvos a partir de amostra certificada

Da necessidade de obter medidas experimentais que confirmem os fatores de resposta obtidos para alvos espessos, confeccionaram-se alvos com concentrações do padrão IAEA-356 de sedimento marinho certificado pela IAEA (*International Atomic Energy Agency*) em concentrações de 1% e 33% (em massa) em ácido bórico (matriz padrão). A Tabela 3 mostra os valores certificados para $11 \leq Z \leq 38$, linhas K detectáveis.

Z	Elemento	Concentração $\mu\text{g/g}$	Erro %
11	Na	13 900	13
13	Al	39 000	16
20	Ca	88 700	9
21	Sc	6.9	23
22	Ti	2 190	20
23	V	55.5	25
24	Cr	69.8	8
25	Mn	312	6
26	Fe	24 100	5
27	Co	15	8
28	Ni	36.9	7
29	Cu	365	3
30	Zn	977	4
33	As	26.9	14
35	Br	76.1	24
37	Rb	71	10
38	Sr	170	11

Tabela 3: valores certificados pela IAEA (*International Atomic Energy Agency*) para o padrão IAEA-356 de sedimento marinho.

Para a obtenção do alvo com IAEA-356 a 1% foram utilizadas 11,15mg de material certificado em 1,09325g de ácido bórico, com fator de diluição de 1,01%. Para o IAEA-356 a 33%, 58,90mg de IAEA-356 em 122,35mg de matriz, com fator de diluição de 32,50%.

6.2 Análise e comparativo com valores certificados

Os espectros obtidos para as diluições de IAEA-356, 33% e 1%, estão nas Figura 24 e Figura 25 respectivamente. A contribuição do ácido bórico em ambos os espectros, normalizados pela carga total acumulada, mostra a influência da amostra no efeito de *bremstrahlung*. A diluição de 1% de IAEA-356 pouco afeta as características do fundo, sendo este um parâmetro importante que será levado em consideração na análise do limite de diluição.

Figura 24: espectro obtido para alvo de 33% em massa de IAEA-356 em ácido bórico.

Figura 25: espectro obtido para alvo de 1% em massa de IAEA-356 em ácido bórico.

O espectro obtido do alvo de IAEA-356 33%, Figura 24, através da variação significativa do fundo contínuo, invalida o uso do fator de correção proposto, já que indica uma variação dos parâmetros físicos da matriz, freamento de elétrons, e possivelmente o poder de freamento das partículas incidentes e auto absorção da radiação pelo meio.

Assim, aplicados os devidos fatores de correção para os fatores de resposta de alvos fino, a redução do espectro através da interpolação dos picos e ajuste do fundo, Figura 26, e o fator de diluição do alvo constituído de IAEA-356 1%, obteve-se as respectivas concentrações comparativamente com os valores certificados, Figura 27.

Figura 26: redução do espectro obtido do alvo IAEA-356 1% e, ajuste dos picos e fundo contínuo.

Figura 27: gráfico comparativo entre as concentrações encontradas e valores certificados.

Figura 28: percentuais certificados na composição do IAEA-356.

As concentrações encontradas, relevando-se as barras de erro estão compatíveis com os valores certificados e demonstra a validação da análise de amostras sólidas utilizando diluições controladas em matrizes padronizadas. O limite de detecção devido a diluição da amostra situa-se em algumas centenas de $\mu\text{g/g}$, região onde as incertezas são bastante pronunciadas. Para os elementos majoritários, os valores experimentais encontram-se em concordância com os valores certificados para um coeficiente de intervalo de confiança de

95%, **Figura 25**. Os elementos cujas respectivas concentrações certificadas, como Co (15ppm), Ni (37ppm) e As (27ppm) não foram observados, ficando abaixo do limite de detecção devido a diluição em ácido bórico.

Note que a certificação da agência internacional não cita a concentração dos elementos cujos raios X são indetectáveis pela análise PIXE, $1 \leq Z \leq 10$. Da análise observa-se que estes constituem aproximadamente 50% da massa total, Figura 28. Por se tratar de sedimento marinho, são provavelmente e principalmente carbonatos e silicatos.

Figura 29: distribuição das concentrações elementares encontradas com as certificadas do IAEA-356 diluído 1% em ácido bórico. Elementos acima do limite de detecção.

7 Conclusões e recomendações

7.1 Limite de diluição

O limite de diluição ideal depende em parte da composição da amostra analisada, ou seja, elementos pesados presentes nas amostras não devem exceder 0,1% na proporção de diluição com ácido bórico. Em amostras de sedimentos a concentração total de metais não passa de 10% em massa, uma diluição de 1:100 em ácido Bórico satisfaz a condição de 0,1% de elementos pesados no alvo preparado. No capítulo anterior, a Figura 21 ilustra o efeito no fator de correção para concentração de Fe em ácido Bórico e observa-se que concentração de 1% de Fe em ácido bórico produz resultados alterados devido o efeito da borda de absorção do Fe na curva de absorção de radiação.

O fator de correção é pouco sensível à concentração de elementos indetectáveis dado que as bordas de absorção de raios X estão sempre à esquerda da região espectral observável e tem comportamento sem descontinuidades. A Figura 20 mostra por exemplo que apenas a partir de concentrações da ordem 10% de carbono na matriz de ácido bórico observa-se pequena variação no cálculo do fator de correção. Neste caso as propriedades de freamento dos íons incidentes são mais importantes que os fenômenos de auto absorção de raios X.

Assim, pode-se determinar um limite de diluição pela característica da amostra. A necessidade de pré-análise não é necessária, já que diluições entre 1% e 5% atendem a grande maioria dos casos. Nas análises de amostras com um possível alto teor de elementos pesados devem-se tomar maiores cuidados, contudo alvos com várias diluições podem ser preparados, pela facilidade e a quantidade mínima utilizada de amostra ($\sim 1\mu\text{g}$), e irradiados. Da análise visual dos espectros em função do alvo puro (100% ácido Bórico) pode-se ter a contribuição da amostra nas propriedades do alvo. Como exemplo: 33% de sedimento marinho IAEA-356 em ácido bórico pode-se observar, Figura 24, uma variação significativa do fundo contínuo,

que pode invalidar o uso do fator de correção nesta situação de diluição, pela indicação da variação dos parâmetros físicos da matriz. Já a Figura 25 mostra a sobreposição do efeito de *bremstrahlung* (fundo contínuo) para o alvo preparado a 1% com o sedimento marinho em ácido Bórico. Este parâmetro de sobreposição dos espectros contínuos é uma consideração importante para o limite de diluição sem a necessidade de preocupar com os efeitos da amostra sobre a auto absorção de radiação e freamento dos íons incidentes.

Ressalta-se que esta observação do fundo contínuo serve como uma forma de avaliação da metodologia proposta para análise de amostras sólidas, ou seja, é um indicativo que a amostra não introduz variação nas características da matriz e pode ser analisada sem a necessidade do conhecimento prévio da sua concentração majoritária, tornando a análise TTPIXE simples como a análise PIXE de alvos finos. Esta não interação significa que há um fator de correção que produz uma única curva de reposta do arranjo experimental que é independente da composição da amostra analisada como é feito nas análises PIXE de alvos finos.

Mas o Clara integra a eq. 20 para qualquer matriz declarada, assim amostras sólidas que alteram o fundo nas diluições recomendadas de 1-5%, e que possivelmente introduzem efeitos no poder de freamento e na auto absorção da radiação produzida, podem ser analisadas como alvos espessos tendo o cuidado de se preparar um alvo com diluições na ordem de 0,1-1% apenas para se avaliar a composição dos elementos químicos majoritários e de alto número atômico (que introduzem os desvios) e recalcular o fator de correção incluindo na matriz declarada (principal) uma matriz secundária na proporção da diluição e da análise elementar obtida nesta pré análise.

7.2 Preparação de alvos

A sessão 5.2.2 descreve o processo de confecção dos alvos a partir da mistura de uma matriz de ácido Bórico e da amostra e prensagem em pastilhador construído, constituindo

assim um alvo para a câmara de irradiação. O uso de almofariz de Água é corrente em preparações de alvos para TTPIXE, contudo há uma particularidade que deve ser observada no processo de homogeneização da mistura. Neste sentido Sjoland et al. (2000) descreve a situação onde há inomogeneidades na mistura quanto aos tamanhos dos grãos que constituem o alvo. Da consideração sugerida por Sjoland et al. preparamos alvos com o máximo cuidado para se obter a menor granulação possível e evitar os efeitos descritos. Para ilustrar confeccionamos alvos sem o devido cuidado, o comparativo, Figura 30 vem ao encontro da simulação do estudo citado.

Figura 30: diferenças entre concentrações observadas em alvo confeccionado sem cuidados T_C e a partir de homogeneização e redução de grãos com almofariz T_A .

É evidente que há efeitos provindos da forma de preparo das amostras, conforme mostra a Figura 30. Observe que se há grãos de amostra, cuja composição se comporta de maneira diferente da matriz utilizada (e.g. ácido Bórico), a perda de energia do íon incidente é também diferente nessas regiões de grãos. Assim a seção de choque não pode ser determinada ao longo da trajetória do íon, já que a energia deste não é conhecida. As modificações impostas a energia do íon incidente, em sua trajetória dentro do alvo, dado o freamento dos

íons, é tão maior quanto os tamanhos das partículas e a distribuição espacial interna dos grãos. A atenuação da radiação é afetada em termos da espessura efetiva de absorção de cada um dos elementos presentes no alvo. Este efeito é tão mais importante quanto maior o tamanho dos grãos e sua localização proximal à superfície e logicamente da composição quanto a concentração de elementos de alto Z. O efeito da granulometria na auto absorção torna-se cada vez menor em profundidade dado que a espessura efetiva de material se aproxima da média.

Assim para a aplicação do método e a integração da eq. 20 quanto menor a granulometria, mais precisa é a aplicação dos fatores de correção, já que só contempla alvos homogêneos. Sjoland et al. em seus cálculos realizam diversas simulações de grão de diferentes tamanhos (1-20 μ m) com matrizes e grãos de Al, Pb, Cu. E dos resultados obtidos pode-se observar que inclusões de grãos de elementos leves em matrizes pesadas, Al em Pb, afetam mais as medidas que as inclusões de Al em matrizes de Pb. O trabalho de Sjoland et al. só permite a identificação de alterações quanto a distribuição aleatória de grãos de mesmo tamanho e forma, mas ilustra alguns possíveis efeitos, sendo possível estimar esses efeitos conhecidos suas dimensões e composição.

Particularmente observa-se grande variação, conforme previsto por Sjoland, nas análises de amostras idênticas preparadas com diferentes cuidados nos modos de preparo quanto a maceração no almofariz de ágata. Contudo em todas as preparações tiveram-se êxitos nas análises observando a coerência entre os valores certificados da amostra padrão e os resultados obtidos. Deste modo, verifica-se que o uso do almofariz de ágata é suficientemente bom para a preparação dos alvos para a metodologia proposta. O Apêndice G descreve a sistemática de preparação dos alvos e do arranjo experimental do Lamfi/IFUSP.

Citando novamente as características do Clara, há casos que a constituição majoritária da amostra é conhecida, sendo os elementos traço contidos nesta matriz o alvo de

investigação. Por exemplo: a análise TTPIXE para identificação de elementos traços em hidroxiapatita pode ser feita sem a necessidade de diluição, pois considera-se, na analogia de preparação de alvos espessos, a hidroxiapatita como matriz diluidora e os micro elementos a amostra diluída. Análises de solo, também podem ser feitas, já que a constituição de aluminosilicatos é conhecida, constituindo novamente a matriz diluidora.

7.3 Arranjo

Em muitas medidas de TTPIXE os alvos são isolantes, e o problema de carregamento é sempre observado. Assim, a preparação do alvo necessita de uma etapa complementar para a deposição de filme condutor, normalmente carbono, sobre a pastilha a ser analisada. Contudo o arranjo experimental que foi utilizado não existe este problema devido ao uso do medidor de carga (Apêndice D). Além de retroespalhar íons que são coletados, para a medida indireta da carga total depositada, o filme fino de Au provê elétrons que anulam a carga que se forma pelo bombardeio dos íons H^+ sobre o alvo e da ejeção de elétrons. O Apêndice G descreve a montagem deste arranjo experimental no Lamfi/IFUSP.

7.4 Limite de Detecção

O limite típico da ordem de $\mu\text{g/g}$ de análises PIXE é perdido devido à diluição da amostra no substrato conhecido. Assim, linearmente a diluição, o limite de detecção na metodologia proposta é da ordem de $10^2 \mu\text{g/g}$. Da análise da amostra padrão IAEA-356 diluída 1% em ácido bórico, conforme ilustra a **Figura 27**, observa-se que as incertezas para as medidas de concentrações elementares indicam o limite de detecção em torno do esperado.

A **Figura 29** mostra que as concentrações encontradas para os elementos cujas concentrações estão ordens de grandeza acima do limite de detecção imposto pela diluição possuem para os valores certificados variações menores que 10%, a exceção do Zinco superestimado em 20%.

8 Referências Bibliográficas

- 1 BAMBYNECK W. Private communication of material presented verbally at the International Conference on X-ray and Inner Shell Process in Atoms, Molecules and Solids, University of Leipzig, 1984
- 2 BAMBYNEK, W. et al. Rev. Mod. Phys., 44, 716, 1972.
- 3 BEARDEN, J.A. X-ray wavelengths, Rev. Mod. Phys., 39, 1967.
- 4 BERGER, M. J.; HUBBELL, J. H. XCom Photon Cross Sections on a Personal Computer, Gaithersburg: Center for Radiation Research NBS (National Bureau of Standards), 1988.
- 5 BRANDT, W.; LAPICKI G. Phys. Rev. A, 20, 465, 1979.
- 6 BRANDT, W.; LAPICKI G. Phys. Rev. A, 23, 1717, 1981.
- 7 HARJU, L. et al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B 189, 163–167, 2002.
- 8 HUBBELL, J. H. ET al. Relativistic Atomic Form Factors and Photon Coherent Scattering Cross Sections, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 69-105, 1979.
- 9 HUBBELL, J. H.; GIMM, H. A.; OVERBO, I. Pair, Triplet and Total Atomic Cross Sections (and Mass Attenuation Coefficients) for 1 MeV-100 GeV Photons in Elements Z=1 to 100, J. Phys. Chem. Ref. Data, 9, 1023-1147, 1980.
- 10 HUBBELL, J. H. et al. Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions, and Photon Scattering Cross Sections, J. Phys. Chem. Ref. Data, 4, 471-538, 1975. erratum in 6, 615-616, 1977.
- 11 JOHANSSON & CAMPBELL. PIXE, a novel technique for elemental analysis, John Willey, 1988.
- 12 JOHANSSON, S. A. E.; CAMPBELL, J. L.; MALMQVIST, K. G. Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry . In: WINEFORDNER, J. D. Chemical Analysis. John Wiley & Sons, Inc., 1995, Volume 133.
- 13 JOHANSSON, S. A. E.; JOHANSSON, T. B. Nucl. Instr. And Meth., 137,476, 1976.
- 14 Jonsson, B.; Pernestal, K.; Li, H. K. Report 20. In: Clayton, E., Cohen, D. D.; Duerden, P., Nucl. Instr. And Meth., 180, 541, 1981.
- 15 KNOLL, G. F. Radiation Detection and Measurement, New York: John Wiley and Sons, 1979.
- 16 LEIGHTON, R. B., Principles of Modern Physics, McGraw-Hill, 1959.
- 17 LEO, W. R. Techniques for nuclear and particle physics experiments, New York: Springer, 1994.
- 18 LIAO, C. et al. Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res., B 179, 585–587, 2001.
- 19 MARTINS, J. V. O desenvolvimento de técnicas analíticas nucleares aplicadas à análise de anéis de crescimento de árvores da Amazônia e outros materiais. 1994. Dissertação (Mestrado em Física Nuclear) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- 20 MARTINS, J. V. et al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B 150, 240–247, 1999.
- 21 MAXWELL, J. A.; CAMPBELL, J. L.; TEESDALE, W. J. Nucl. Instr. and Meth., B 43, 218, 1989.
- 22 NSOULI, B. et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B 219–220, 181–186, 2004.
- 23 PAUL, H. Nucl. K-Shell Ionization by Protons: A Quantitative Comparison between Published Cross Sections and Theories, Instr. Meth, 192, 11-44, 1982.
- 24 PERUJO, J. A. et al. Deviation of $K\beta/K\alpha$ intensity ratio from theory observed in proton-induced x-ray spectra in the $22 \leq Z \leq 32$ region, J. Phys. B, 20, 4973, 1987.
- 25 PUOLANNE, J. et al. Nucl. Instr. and Meth., B 103, 466, 1995.
- 26 RAJANDER, J. et al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B 150, 510–515, 1999.

Referências bibliográficas (continuação)

- 27 RUGGIERO, M. A. G.; LOPES, V. L. R. Cálculo Numérico – Aspectos Teóricos e Computacionais, McGraw-Hill, 1988.
- 28 SAARELA, K. E. et al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B 150, 234–239, 1999.
- 29 SALOMAN, E. B; HUBBELL, J.H.; SCOFIELD, J. H. At. Data Nucl. Data Tables, 38, 1, 1988.
- 30 SCOFIELD, J. H. Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV, Lawrence Livermore National Laboratory Rep. UCRL-51326, 1973.
- 31 SCOFIELD, J. H. Exchange corrections of K x-ray emission rates, Phys. Ver. A, 9, 1041, 1974.
- 32 SJOLAND, K.A. et al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B 161–163, 264–268, 2000.
- 33 TABACNIKS, M. H. Calibração do Sistema PIXE-SP de Análise Elementar, 1983, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.
- 34 VUOLO, J.H. Fundamentos da Teoria de Erros, São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1992.
- 35 ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK U. The Stopping and Range of Ions in Solids, New York: Pergamon Press, 1985, vol 1.

Apêndice A

Intensidades relativas das linhas de raios X

A razão das intensidades das linhas de raios X são previstas teoricamente por Scofield (1974)¹, utilizando as soluções do formalismo de Dirac-Hartree-Fock com correções relativísticas, exceto para $22 \leq Z \leq 32$ onde os valores são obtidos experimentalmente por Perujo et al. (1987)², devido a assimetria esférica do sub-orbital 3d e satélites Auger radiativos.

Z	Simb.	Ka	L3M5	Z	Simb.	Ka	L3M5	L3M4	Z	Simb.	L3M5	L3M4
6	C	1		35	Br	0.8581	0.957		64	Gd	0.729	0.083
7	N	1		36	Kr	0.8545	0.957		65	Tb	0.73	0.083
8	O	1		37	Rb	0.8509	0.957		66	Dy	0.729	0.083
9	F	1		38	Sr	0.8472	0.948		67	Ho	0.728	0.083
10	Ne	1		39	Y	0.8446	0.948		68	Er	0.726	0.082
11	Na	1		40	Zr	0.8427	0.948		69	Tm	0.726	0.082
12	Mg	1		41	Nb	0.8417	0.948		70	Yb	0.724	0.082
13	Al	1		42	Mo	0.8411	0.948		71	Lu	0.723	0.082
14	Si	1		43	Tc	0.8414	0.948		72	Hf	0.721	0.082
15	P	1		44	Ru	0.8417	0.948		73	Ta	0.718	0.082
16	S	0.8732		45	Rh	0.8425	0.891		74	W	0.715	0.081
17	Cl	0.8746		46	Pd	0.8434	0.881		75	Re	0.712	0.081
18	Ar	0.8186		47	Ag	0.8443	0.871		76	Os	0.709	0.081
19	K	0.8939		48	Cd	0.8452	0.863		77	Ir	0.707	0.08
20	Ca	0.8548		49	In	0.8458	0.841		78	Pt	0.705	0.081
21	Sc	0.8613		50	Sn	0.8464	0.848		79	Au	0.701	0.08
22	Ti	0.8658	0.957	51	Sb	1	0.842		80	Hg	0.698	0.079
23	V	0.8686	0.957	52	Te	1	0.837		81	Tl	0.695	0.079
24	Cr	0.8747	0.957	53	I	1	0.748	0.085	82	Pb	0.693	0.079
25	Mn	0.8727	0.957	54	Xe	1	0.744	0.084	83	Bi	0.69	0.079
26	Fe	0.8743	0.957	55	Cs	1	0.741	0.084	84	Po	0.687	0.078
27	Co	0.8753	0.957	56	Ba	1	0.738	0.084	85	At	0.685	0.078
28	Ni	0.8759	0.957	57	La	1	0.736	0.083	86	Rn	0.682	0.078
29	Cu	0.8782	0.957	58	Ce	1	0.734	0.083	87	Fr	0.68	0.077
30	Zn	0.8764	0.957	59	Pr	1	0.733	0.083	88	Ra	0.677	0.077
31	Ga	0.8744	0.957	60	Nd	1	0.731	0.083	89	Ac	0.674	0.077
32	Ge	0.8725	0.957	61	Pm		0.731	0.083	90	Th	0.672	0.077
33	As	0.8704	0.957	62	Sm		0.73	0.083	91	Pa	0.669	0.076
34	Se	0.8653	0.957	63	Eu		0.729	0.083	92	U	0.667	0.076

¹ J. H. Scofield, Exchange corrections of K x-ray emission rates, Phys. Ver. A, 9, 1041 (1974)

² Perujo, J. A. Maxwell, W. J. Teesdale and J. L. Campbell, Deviation of $K\beta/K\alpha$ intensity ratio from theory observed in proton-induced x-ray spectra in the $22 \leq Z \leq 32$ region, J. Phys. B, 20, 4973 (1987)

Apêndice B

Coeficientes de absorção de radiação

XCOM Photon Cross Sections on a Personal Computer é um programa desenvolvido por Berger e Hubbell (1988) que fornece os valores dos coeficientes de absorção total para elementos de $1 \leq Z \leq$ dada a energia do fóton incidente. Utiliza dados experimentais de Hubbell (1977, 1979) para os efeitos de espalhamento, Scofield (1973) para efeito fotoelétrico e Hubbell (1980) para efeitos de produção de pares para radiação de alta energia.

As tabelas de valores dos coeficientes de absorção para as linhas características utilizados em espectroscopia PIXE estão organizadas em função do elementos absorvedor $1 \leq Z \leq 92$, totalizando 588 linhas de raios X (K e L) de elementos $7 \leq Z \leq 92$. A tabela a seguir mostra os valores das energias das linhas e os valores dos coeficientes de absorção estão disponíveis na pasta \database\xraycoef em arquivos distintos para cada elemento químico e organizados em tabela que identifica o elemento e linha (energia) correspondente, os valores fornecidos são dados em cm^2/g .

Z	Ka1	Ka2	Kb	La1	La2	Lb1	Lb2	Lg1
7	392,4							
8	524,9							
9	676,8							
10	848,6	848,6						
11	1041	1041	1071,1					
12	1253,6	1253,6	1302,2					
13	1486,7	1486,3	1557,5					
14	1740	1739,4	1835,9					
15	2013,7	2012,7	2139,1					
16	2307,8	2306,6	2464					
17	2622,4	2620,8	2815,6					
18	2957,7	2955,6	3190,5					
19	3313,8	3311,1	3589,6					
20	3691,7	3688,1	4012,7					
21	4090,6	4086,1	4460,5	395,4	395,4	399,6		
22	4510,8	4504,9	4931,8	452,2	452,2	458,4		
23	4952,2	4944,6	5427,3	511,3	511,3	519,2		
24	5414,7	5405,5	5946,7	572,8	572,8	582,8		
25	5898,8	5887,7	6490,5	637,4	637,4	648,8		
26	6403,8	6390,8	7058	705	705	718,5		

energias em eV (continua para página seguinte)

(continuação)

Z	Ka1	Ka2	Kb	La1	La2	Lb1	Lb2	Lg1
27	6930,3	6915,3	7649,4	776,2	776,2	791,4		
28	7478,2	7460,9	8264,7	851,5	851,5	868,8		
29	8047,8	8027,8	8905,3	929,7	929,7	949,8		
30	8638,9	8615,8	9572	1011,7	1011,7	1034,7		
31	9251,7	9224,8	10264,2	1097,9	1097,9	1124,8		
32	9886,4	9855,3	10982,1	1188	1188	1218,5		
33	10543,7	10508	11726,2	1282	1282	1317		
34	11222,4	11181,4	12495,9	1379,1	1379,1	1419,2		
35	11924,2	11877,6	13291,4	1480,4	1480,4	1525,9		
36	12649	12598	14112	1586	1586	1636,6		
37	13395,3	13335,8	14961,3	1694,1	1692,6	1752,2		
38	14165	14097,9	15835,7	1806,6	1804,7	1871,7		
39	14958,4	14882,9	16737,8	1922,6	1920,5	1995,8		
40	15775,1	15690,9	17667,8	2042,4	2039,9	2124,4	2219,4	2302,7
41	16615,1	16521	18622,5	2165,9	2163	2257,4	2367	2461,8
42	17479,3	17374,3	19608,3	2293,2	2289,9	2394,8	2518,3	2623,5
43	18367,1	18250,8	20619	2424		2536,8		
44	19279,2	19150,4	21656,8	2558,6	2554,3	2683,2	2836	2964,5
45	20216,1	20073,7	22723,6	2696,7	2692,1	2834,4	3001,3	3143,8
46	21177,1	21020,1	23818,7	2838,6	2833,3	2990,2	3171,8	3328,7
47	22162,9	21990,3	24942,4	2984,3	2978,2	3150,9	3347,8	3519,6
48	23173,6	22984,1	26095,5	3133,7	3126,9	3316,6	3528,1	3716,9
49	24209,7	24002	27275,9	3286,9	3279,3	3487,2	3713,8	3920,8
50	25271,3	25044	28486	3444	3435,4	3662,8	3904,9	4131,1
51	26359,1	26110,8	29725,6	3604,7	3595,3	3843,6	4100,8	4347,8
52	27472,3	27201,7	30995,7	3769,3	3758,8	4029,6	4301,7	4570,9
53	28612	28317,2	32294,7	3937,7	3926	4220,7	4507,5	4800,9
54	29779	29458	33624	4109,9				
55	30972,8	30625,1	34986,9	4286,5	4272,2	4619,8	4935,9	5280,4
56	32193,6	31817,1	36378,2	4466,3	4450,9	4827,5	5156,5	5531,1
57	33441,8	33034,1	37801	4651	4634,2	5042,1	5383,5	5788,5
58	34719,7	34278,9	39257,3	4840,2	4823	5262,2	5613,4	6052
59	36026,3	35550,2	40748,2	5033,7	5013,5	5488,9	5850	6322,1
60	37361	36847,4	42271,3	5230,4	5207,7	5721,6	6089,4	6602,1
61	38724,7	38171,2	43826	5432,5	5407,8	5961	6339	6892
62	40118,1	39522,4	45413	5636,1	5609	6205,1	6586	7178
63	41542,2	40901,9	47037,9	5845,7	5816,6	6456,4	6843,2	7480,3
64	42996,2	42308,9	48697	6057,2	6025	6713,2	7102,8	7785,8
65	44481,6	43744,1	50382	6272,8	6238	6978	7366,7	8102
66	45998,4	45207,8	52119	6495,2	6457,7	7247,7	7635,7	8418,8
67	47546,7	46699,7	53877	6719,8	6679,5	7525,3	7911	8747
68	49127,7	48221,1	55681	6948,7	6905	7810,9	8189	9089
69	50741,6	49772,6	57517	7179,9	7133,1	8101	8468	9426
70	52388,9	51354	59370	7415,6	7367,3	8401,8	8758,8	9780,1
71	54069,8	52965	61283	7655,5	7604,9	8709	9048,9	10143,4
72	55790,2	54611,4	63234	7899	7844,6	9022,7	9347,3	10515,8

energias em eV (continua para página seguinte)

(continuação)

Z	Ka1	Ka2	Kb	La1	La2	Lb1	Lb2	Lg1
73	57532	56277	65223	8146,1	8087,9	9343,1	9651,8	10895,2
74	59318,2	57981,7	67244,3	8397,6	8335,2	9672,4	9961,5	11285,9
75	61140,3	59717,9	69310	8652,5	8586,2	10010	10275,2	11685,4
76	63000,5	61486,7	71413	8911,7	8841	10355,3	10598,5	12095,3
77	64895,6	63286,7	73560,8	9175,1	9099,5	10708,3	10920,3	12512,6
78	66832	65112	75748	9442,3	9361,8	11070,7	11250,5	12942
79	68803,7	66989,5	77984	9713,3	9628	11442,3	11584,7	13381,7
80	70819	68895	80253	9988,8	9897,6	11822,6	11924,1	13830,1
81	72871,5	70831,9	82576	10268,5	10172,8	12213,3	12271,5	14291,5
82	74969,4	72804,2	84936	10551,5	10449,5	12613,7	12622,6	14764,4
83	77107,9	74814,8	87343	10838,8	10730,9	13023,5	12979,9	15247,7
84	79290	76862	89800	11130,8	11015,8	13447	13340,4	15744
85	81520	78950	92300	11426,8	11304,8	13876		16251
86	83780	81070	94870	11727	11597,9	14316		16770
87	86100	83230	97470	12031,3	11895	14770	14450	17303
88	88470	85430	100130	12339,7	12196,2	15235,8	14841,4	17849
89	90884	87670	102850	12652	12500,8	15713		18408
90	93350	89953	105609	12968,7	12809,6	16202,2	15623,7	18982,5
91	95868	92287	108427	13290,7	13122,2	16702	16024	19568
92	98439	94665	111300	13614,7	13438,8	17220	16428,3	20167,1

energias em eV

Apêndice C

Parâmetros para cálculo do poder de freamento

Os valores de perda de energia para prótons incidentes de 25keV a 10MeV são obtidos pela parametrização proposta por Ziegler et al. (1985)¹, cuja função analítica para o poder de freamento é dada por:

$$S(E) = \frac{602,22}{A_n} \left(\frac{1}{S_L} + \frac{1}{S_H} \right)^{-1}$$

$$S_L = a \cdot E^b + c \cdot E^d \quad S_H = \frac{e}{E^f} \ln \left(\frac{g}{E} + h \cdot E \right)$$

A_n é a massa molar e os coeficientes $a-h$ são tabelados em função de cada elemento químico, e os resultados dados em keV/mg/cm².

Z	a	b	c	d	e	f	g	h
1	0,009183	0,00535	0,69741	0,48493	316,07	1,0143	9329,3	0,053989
2	0,11393	0,005198	1,0822	0,39252	1081	1,0645	4068,5	0,017699
3	0,85837	0,005015	1,6044	0,38844	1337,3	1,047	2659,2	0,01898
4	0,8781	0,005105	5,4232	0,2032	1200,6	1,0211	1401,8	0,038529
5	1,4608	0,004884	2,338	0,44249	1801,3	1,0352	1784,1	0,02024
6	3,2579	0,004915	2,7156	0,36473	2092,2	1,0291	2643,6	0,018237
7	0,59674	0,005084	4,2073	0,30612	2394,2	1,0255	4892,1	0,016006
8	0,75253	0,005031	4,0824	0,30067	2455,8	1,0181	5069,7	0,017426
9	1,226	0,005139	3,2246	0,32703	2525	1,0143	7563,6	0,019469
10	1,0332	0,005165	3,004	0,33889	2338,6	0,99997	6991,2	0,021799
11	6,0972	0,004429	3,1929	0,45763	1363,3	0,95182	2380,6	0,081835
12	14,013	0,004365	2,2641	0,36326	2187,4	0,99098	6264,8	0,0462
13	0,039001	0,004542	5,5463	0,39562	1589,2	0,95316	816,16	0,047484
14	2,072	0,004452	3,5584	0,53933	1515,2	0,93161	1790,3	0,035198
15	17,575	0,003835	0,078694	1,2388	2806	0,97284	1037,6	0,012879
16	16,126	0,003832	0,054164	1,3104	2813,3	0,96587	1251,4	0,011847
17	3,217	0,004458	3,6696	0,5091	2734,6	0,96253	2187,5	0,016907
18	2,0379	0,005578	3,0743	0,54773	3505	0,97575	1714	0,011701
19	0,74171	0,004305	1,1515	0,95083	917,21	0,8782	389,93	0,18926
20	9,1316	0,004381	5,4611	0,31327	3891,8	0,97933	6267,9	0,015196
21	7,2247	0,004372	6,1017	0,37511	2829,2	0,95218	6376,4	0,020398
22	0,147	0,004846	6,3485	0,41057	2164,1	0,94028	5292,6	0,050263
23	5,0611	0,003987	2,6174	0,57957	2218,9	0,92361	6323	0,025669

(continua para página seguinte)

(continuação)

Z	a	b	c	d	e	f	g	h
24	0,53267	0,004297	0,39005	1,2725	1872,7	0,90776	64,166	0,030107
25	0,47697	0,004304	0,31452	1,3289	1920,5	0,90649	45,576	0,027469
26	0,027426	0,003544	0,031563	2,1755	1919,5	0,90099	23,902	0,025363
27	0,16383	0,004304	0,073454	1,8592	1918,4	0,89678	27,61	0,023184
28	4,2562	0,004374	1,5606	0,72067	1546,8	0,87958	302,02	0,040944
29	2,3508	0,004324	2,882	0,50113	1837,7	0,89992	2377	0,04965
30	3,1095	0,003846	0,11477	1,5037	2184,7	0,89309	67,306	0,016588
31	15,322	0,004031	0,65391	0,67668	3001,7	0,92484	3344,2	0,016366
32	3,6932	0,004481	8,608	0,27638	2982,7	0,9276	3166,6	0,030874
33	7,1373	0,004313	9,4247	0,27937	2725,8	0,91597	3166,1	0,025008
34	4,8979	0,004294	3,7793	0,50004	2824,5	0,91028	1282,4	0,017061
35	1,3683	0,004302	2,5679	0,60822	6907,8	0,9817	628,01	0,006806
36	1,8301	0,004298	2,9057	0,6038	4744,6	0,94722	936,64	0,009224
37	0,42056	0,004117	0,01695	2,3616	2252,7	0,89192	39,752	0,027757
38	30,78	0,003774	0,55813	0,76818	7113,2	0,97697	1604,4	0,006527
39	11,576	0,004212	7,0244	0,37764	4713,5	0,94264	2493,2	0,01127
40	6,2406	0,004192	5,2701	0,49453	4234,6	0,93232	2063,9	0,011844
41	0,33073	0,004124	1,7246	1,1062	1930,2	0,86907	27,416	0,038208
42	0,017747	0,004172	0,14586	1,7305	1803,6	0,86315	29,669	0,032123
43	3,7229	0,004177	4,6286	0,56769	1678	0,86202	3091	0,03244
44	0,13998	0,004133	0,25573	1,4241	1919,3	0,86326	72,797	0,032235
45	0,2859	0,004139	0,31301	1,3424	1954,8	0,86175	115,18	0,029342
46	0,76002	0,004218	3,386	0,76285	1867,4	0,85805	69,994	0,036448
47	6,3957	0,004194	5,4689	0,41378	1712,6	0,85397	18493	0,056471
48	3,4717	0,004134	3,2337	0,63788	1116,4	0,81959	4766	0,1179
49	2,5264	0,004228	4,532	0,53562	1030,8	0,81652	16252	0,19722
50	7,3683	0,004101	4,6791	0,51428	1160	0,82454	17965	0,13316
51	7,7197	0,004388	3,242	0,68434	1428,1	0,83398	1786,7	0,066512
52	16,78	0,004192	9,3198	0,29568	3370,9	0,90289	7431,7	0,02616
53	4,2132	0,00421	4,6753	0,57945	3503,9	0,89261	1468,9	0,014359
54	4,0818	0,004214	4,4425	0,58393	3945,3	0,90281	1340,5	0,013414
55	0,18517	0,003622	0,000588	3,5315	2931,3	0,88936	26,18	0,026393
56	4,8248	0,004146	6,0934	0,57026	2300,1	0,86359	2980,7	0,038679
57	0,49857	0,004105	1,9775	0,95877	786,55	0,78509	806,6	0,40882
58	3,2754	0,004218	5,768	0,54054	6631,3	0,94282	744,07	0,008303
59	2,9978	0,00409	4,5299	0,62025	2161,2	0,85669	1268,6	0,043031
60	2,8701	0,004096	4,2568	0,6138	2130,4	0,85265	1704,1	0,39385
61	10,853	0,004115	5,8907	0,46834	2857,2	0,8755	3654,2	0,029955
62	3,6407	0,004178	4,8742	0,57861	1267,7	0,82211	3508,2	0,24174
63	17,645	0,004099	6,5855	0,32734	3931,3	0,90754	5156,7	0,036278
64	7,5309	0,004081	4,9389	0,50679	2519,7	0,85819	3314,6	0,030514
65	5,4742	0,004083	4,897	0,41113	2340,1	0,85296	2342,7	0,035662
66	4,2661	0,004067	4,5032	0,55257	2076,4	0,84151	1666,6	0,040801
67	6,8313	0,004049	4,3987	0,51675	2003	0,83437	1410,4	0,03478
68	1,2707	0,004055	4,6295	0,57428	1626,3	0,81858	995,68	0,055319
69	5,7561	0,004049	4,357	0,52496	2207,3	0,83796	1579,5	0,027165

(continua para página seguinte)

(continuação)

Z	a	b	c	d	e	f	g	h
70	14,127	0,00406	5,8304	0,37755	3645,9	0,87823	3411,8	0,016392
71	6,6948	0,00406	4,9361	0,47961	2719	0,85249	1885,8	0,019713
72	3,0619	0,004051	3,5803	0,59082	2346,1	0,83713	1222	0,020072
73	10,811	0,003301	4,3767	0,76512	2003,7	0,82269	1110,6	0,024958
74	2,7101	0,004096	1,2289	0,98598	1232,4	0,79066	155,42	0,047294
75	0,52345	0,004024	1,4038	0,8551	1461,4	0,79677	503,34	0,036789
76	0,4616	0,00402	1,3014	0,87043	1473,5	0,79687	443,09	0,036301
77	0,97814	0,004037	2,0127	0,7225	1890,8	0,81747	930,7	0,02769
78	3,2086	0,004051	3,6658	0,53618	3091,2	0,85602	1508,1	0,015401
79	2,0035	0,004043	7,4882	0,3561	4461,3	0,88836	3966,5	0,012839
80	15,43	0,003943	1,1237	0,70703	4595,7	0,88437	1576,5	0,008853
81	3,1512	0,004052	4,0996	0,5425	3246,3	0,85772	1691,8	0,015058
82	7,1896	0,004059	8,6927	0,35842	4760,6	0,88833	2888,3	0,011029
83	9,3209	0,004054	11,543	0,32027	4866,2	0,89124	3213,4	0,011935
84	29,242	0,00392	0,16864	1,1226	5688	0,89812	1033,3	0,00713
85	1,8522	0,003997	3,1556	0,65096	3755	0,86383	1602	0,012042
86	3,222	0,004004	5,9024	0,52678	4040,2	0,86804	1658,4	0,011747
87	9,3412	0,003966	7,921	0,42977	5180,9	0,88773	2173,2	0,009201
88	36,183	0,0036	0,58341	0,86747	6990,2	0,91082	1417,1	0,006219
89	5,9284	0,00397	6,4082	0,52122	4619,5	0,88083	2323,5	0,011627
90	5,2454	0,003974	6,7969	0,48542	4586,3	0,87791	2481,5	0,011282
91	33,702	0,00369	0,47257	0,89235	5295,7	0,8893	2053,3	0,009191
92	2,7589	0,003981	3,2092	0,66122	2505,4	0,82863	2065,1	0,022816

¹ J. F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, vol 1, Pergamon Press, New York (1985)

Apêndice D

“Medidor” de carga – Descrição da eletrônica utilizada

Colocado em posição anterior a amostra em análise, o “medidor” de carga consiste em um monitor para o feixe de íons incidentes através de um filme bastante delgado (perdas de energia e espalhamento - *straggling* - desprezíveis) a 45° , em relação à direção de incidência do feixe de partículas e coleta dos íons retroespalhados em detector de barreira de superfície posicionado perpendicularmente ao feixe. O dispositivo construído possui flexibilidade para montagem devido aos seus braços articuláveis e foi construído para minimizar, geometricamente, as reflexões internas (espalhamentos) de primeira e segunda ordens, figura D.1 e D.2.

Figura D.1: Foto do dispositivo construído para determinação da carga total depositada através da monitoração do feixe de íons incidente no alvo. Os braços articuláveis flexibilizam a montagem em diferentes ângulos e posições dentro da câmara de irradiação.

Em testes iniciais utilizou-se filme de Au ($50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) sobre C ($37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), que por serem extremamente frágeis foram substituídos por filme auto-portante de Al ($50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), mais resistente. A perda de energia, por exemplo, para prótons de $2,4\text{MeV}$ ao atravessar o filme de Al é de $\sim 5\text{keV}$ com *straggling* entre $1\text{-}2\text{\AA}$ (TRIM-2003, Ziegler e Biersack).

A figura D.3 apresenta um espectro típico dos íons retroespalhados detectados pelo “medidor de carga”. A calibração do sistema do medidor de carga foi efetuada utilizando-se eletrônica convencional para aquisição de dados padrão NIM, esquema na figura D.4, e das integrais do pico referente ao espalhamento devido ao Al e as medidas da carga pelo copo de Faraday obtém-se os parâmetros do ajuste, figura D.5.

Figura D.2: Desenho do dispositivo construído. Confeccionado em alumínio e PVC, consiste em suporte isolante para o detetor de barreira de superfície para detecção dos íons retroespalhados e porta-filme posicionado a 45° em relação a direção de incidência. A geometria de fendas minimiza espalhamentos secundários.

Figura D.3: Espectro obtido pelo “medidor de carga”. A área em destaque é devido ao retroespalhamento de prótons de 2,4MeV em alumínio, cuja integral é utilizada para a determinação da carga depositada na amostra.

Figura D.4: Esquema eletrônico para calibração do arranjo experimental de medida de carga. A integral dos espectros obtidos representam a carga total coletada no copo de Faraday.

Figura D.5: Curva de calibração obtida para o arranjo experimental, e validação da solução proposta para a medida de carga total depositada.

A partir da calibração efetuada, e verificação da validade da solução proposta, foi possível determinar a carga total depositada em alvos espessos, e viabilizar a análise quantitativa multielementar da técnica espectroscópica PIXE, juntamente com o desenvolvimento de software para o cálculo do rendimento de produção de raios X, foco desta dissertação de mestrado.

Figura D.6: Foto da linha de análises PIXE do Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos – IF.

Figura D.7: Disposição dos elementos físicos da câmara de irradiação. Observe que os íons incidentes atravessam o sistema de colimação, o “medidor de carga” e atingem o alvo. Os raios X produzidos atravessam uma coleção de absorvedores e são coletados pelo detector Kevex Si(Li).

A configuração final da eletrônica utilizada nas análises está na figura D.8. Consiste na eletrônica básica modular, padrão NIM, e elementos comuns à detecção de radiação e partículas em Física Nuclear. Há ainda um contador EG&G Ortec 996 entre o amplificador e o buffer multi-canal cuja função é observar a taxa de contagem, e minimizar efeitos de picos-soma (pile-up), controlando-se a intensidade do feixe sobre o alvo, não devendo ultrapassar 10kHz.

O EG&G Ortec 918A (multichannel buffer) possui ADC (Analogic to Digital Converter) próprio com resolução de 10mV, ou seja, opera numa faixa de 0-10 V com 1024 posições de memória. Os detectores utilizados estão caracterizados no item a seguir.

Figura D.8: Esquema eletrônico para aquisição de dados em análises PIXE de alvos espessos. Um dos canais do analisador multi-canal é utilizado para a aquisição do sinal proveniente do sistema de medição de carga e outro para a aquisição do sinal do sistema de detecção de raios X.

Detector de Barreira de Superfície

Fabricante: **EG&G Ortec**

Modelo: **34167/10**

Estrutura: Si tipo N com contatos de Au e Al

Camada de Depleção: **100 μ m**

Freamento equivalente na janela de entrada:

800 $\text{\AA}$ Si

Resolução: 34keV FWHM @ 5,486MeV
²⁴¹Am- α

Tensão de operação: **100V**

Área de detecção: **50mm²**

Temperatura de operação: **25°C**

Tempo de formação de pulso: **0,5 μ s**

Tabela D.1: características do detector de barreira de superfície.

Nas análises de PIXE de alvos espessos foi utilizado feixe de prótons com 2,4MeV. A energia dos prótons retroespalhados pelos átomos de Al, presentes no filme fino, calculado, utilizando modelo para espalhamento Rutherford, é de 2,11MeV. A perda de energia na janela de entrada no detector calculado por TRIM-2003 (Ziegler e Biersack) é de ~2keV. A figura D.9 ilustra a freamento dos prótons dentro do detector.

Referências Bibliográficas

- BEARDEN, J.A. X-ray wavelengths, Rev. Mod. Phys., 39, 1967.
- BERGER, M. J.; HUBBELL, J. H. XCom Photon Cross Sections on a Personal Computer, Gaithersburg: Center for Radiation Research NBS (National Bureau of Standards), 1988.
- TABACNIKS, M.H. Calibração do Sistema PIXE-SP de Análise Elementar, 1983, Dissertação de Mestrado , Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.
- ZIEGLER J. F.; BIRSACK, J. P. TRIM (Transmitted Ions in Matter), versão 2003.10, Edgewater, 2003.
- ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. The Stopping and Range of Ions in Solids, vol 1, New York: Pergamon Press, 1985.

Apêndice E

Referência rápida para utilização do Clara

Figura E.1: tela inicial do Clara com as possíveis configurações.

Figura E.2: definição das matrizes principal e secundária.

Linhas de raios-X - eV

Z	Ka1	Ka2	Kb	La1	La2	Lb1	Lb2	Lg1
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								

Características dos elementos químicos

Z	Símb	Nome	Massa	Fusão	Ebulição	Densidade	% Terra	Ano
1	H	Hydrogen	1.0079	-259	-253	0.07	0.14	1776
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								

Coeficientes de atenuação de raios-X em matrix de "Iron"

Z	Ka1	Ka2	Kb	La1	La2	Lb1	Lb2	Lg1
11	8.242E+03	8.242E+03	7.691E+03	-	-	-	-	-
12	5.252E+03	5.252E+03	4.790E+03	-	-	-	-	-
13	3.474E+03	3.476E+03	3.087E+03	-	-	-	-	-
14	2.324E+03	2.326E+03	2.026E+03	-	-	-	-	-
15	1.598E+03	1.600E+03	1.362E+03	-	-	-	-	-
16	1.114E+03	1.116E+03	9.374E+02	-	-	-	-	-
17	7.952E+02	7.965E+02	6.592E+02	-	-	-	-	-
18	5.789E+02	5.800E+02	4.722E+02	-	-	-	-	-
19	4.263E+02	4.272E+02	3.436E+02	-	-	-	-	-
20	3.186E+02	3.195E+02	2.545E+02	-	-	-	-	-
21	2.415E+02	2.422E+02	1.908E+02	8.624E+04	8.624E+04	8.406E+04	-	-
22	1.850E+02	1.857E+02	1.452E+02	6.227E+04	6.227E+04	6.025E+04	-	-
23	1.435E+02	1.441E+02	1.117E+02	4.623E+04	4.623E+04	4.454E+04	-	-
24	1.124E+02	1.129E+02	8.694E+01	3.510E+04	3.510E+04	3.365E+04	-	-
25	8.888E+01	8.934E+01	6.836E+01	2.708E+04	2.708E+04	2.594E+04	-	-
26	7.093E+01	7.133E+01	5.432E+01	2.121E+04	2.121E+04	2.025E+04	-	-
27	5.710E+01	5.744E+01	3.415E+02	1.679E+04	1.679E+04	1.602E+04	-	-
28	3.609E+02	3.629E+02	2.815E+02	1.342E+04	1.342E+04	1.278E+04	-	-
29	3.011E+02	3.030E+02	2.321E+02	1.084E+04	1.084E+04	1.029E+04	-	-
30	2.512E+02	2.530E+02	1.918E+02	8.832E+03	8.832E+03	8.364E+03	-	-

Entre com Z ou símbolo químico: 26 Fe Iron Mostrar coeficientes Atualizar arquivo de dados

Figura E.3: acesso aos valores utilizados e facilmente editados.

Tabela periódica dos elementos

26 Fe Iron
[Ar]3d64s2

55.845 massa atômica (u.m.a.)
7.87 densidade 300K (g/cm³)
ancient ano de descobrimento
1535 ponto de fusão (°C)
2750 ponto de ebulição (°C)
5.05 % na crosta terrestre

Linhas de raios-X correspondentes - (eV)

Linha	Energia	Scape	Linha	Energia	Scape
Ka1	6403.8	4661.3	Lb1	718.5	-
Ka2	6390.8	4648.3	Lb2	-	-
Kb	7058.0	5315.5	Lg1	-	-
La1	705.0	-	P(Ka)*Ka+P(Kb)*Kb		
La2	705.0	-	* Si *	1742.5	-

Série dos Lantanídeos
Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

Série dos Actínios
Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

Delta E 100 **Linha** Ka1

Total de Linhas identificadas: 4

* linha escape do elemento

Linha	Energia	Linha	Energia	Linha	Energia
26 Fe-Ka2	6390.8				
*69 Tm-Lb1	6358.5				
*65 Tb-Lg1	6359.5				
*73 Ta-La1	6403.6				
*68 Er-Lb2	6446.5				

Figura E.4: tabela periódica de raios X.

Apêndice F

Participações em encontros de divulgação científica

- ABURAYA, J. H.; TABACNIKS, M. H. Thin film beam monitor for integrated charge control. In: XXV Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil, São Pedro, SP, Brazil, 2002.
- ABURAYA, J. H.; RIZZUTO, M. A.; ADDED, N.; TABACNIKS, M. H. X-ray Production Yield in Standardized Thick Target PIXE. In: XXVI Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil e V Latinamerican Symposium on Nuclear Physics, Santos, SP, Brazil, 2003.

Apêndice G

Roteiro para análises TTPIXE de amostras sólidas no Lamfi/IFUSP

1. Preparação de alvos espessos a partir de amostras sólidas.
 - a. Limpe o almofariz e o pistilo utilizando detergente neutro, água corrente e álcool para a retirada de óleos. Finalize com água deionizada e seque com papel absorvente próprio para este fim.
 - b. Limpe os pistões do pastilhador utilizando lixa 1200 para limpeza de óxidos e finalize com detergente, água corrente e álcool para retirada de óleos. Finalize com água deionizada e seque com papel absorvente próprio para este fim.
 - c. Obtenha quantidade de amostra (~mg) medindo a massa em balança de precisão. Utilize espátulas limpas (lave-as e seque-as a cada manipulação) e papel manteiga próprio para balança.
 - d. Obtenha quantidade de matriz conhecida (por exemplo ácido bórico) na proporção de 100 partes desta matriz diluidora para 1-5 partes em massa de amostra. Utilize espátulas limpas (lave-as e seque-as a cada manipulação) e papel manteiga próprio para balança.
 - e. Anote estes valores para obter o fator de diluição (eq. 30).
 - f. No almofariz misture ambos e utilize o pistilo para obter um particulado fino (pó) da mistura de forma que não seja perceptível visualmente qualquer distinção entre a matriz diluidora e a amostra.
 - g. Monte o pastilhador colocando o pistão inferior no cilindro. Coloque quantidade suficiente de matriz diluidora para a confecção da pastilha (alguns gramas).
 - h. Coloque o pistão de conformação e aplique uma carga de 2 ton para formar a “cama” que será colocada a mistura (amostra + matriz).
 - i. Retire o pistão de conformação e coloque a mistura (amostra + matriz) no centro da “cama” formada.
 - j. Coloque o pistão superior devagar até atingir a mistura no centro do cilindro. Aplique uma carga de 5 ton.
 - k. Retire os pistões e a pastilha confeccionada.

É importante que os passos **a – k** sejam seguidos a cada nova amostra, evitando contaminações entre amostras e da origem da matriz diluidora (por exemplo: a contaminação do ácido bórico P.A.).

A menos dos itens **n, d, h e i** a confecção de alvo “branco” se faz através da mesma sequência de eventos. Este alvo é necessário para verificar a presença de fundo “branco” nos espectros obtidos, possíveis contaminantes na matriz diluidora, e como forma de avaliar influência da amostra nas propriedades do alvo.

2. Montagem do arranjo experimental.

- a. Monte o “medidor de carga” na câmara de irradiação em posição anterior ao alvo em relação a incidência do feixe. Certifique-se do correto alinhamento através dos pinos guia no corpo do aparato. Tome cuidado com a delicada folha de Au ou Al.
- b. Conecte o cabo do detector ao pré amplificador.
- c. Conecte os cabos do pré amplificador a um amplificador e a uma fonte de tensão pré-determinados.
- d. Monte a torre de alvos, já com os alvos fixados no porta alvos.
- e. Siga o procedimento para a realização de alto vácuo.
- f. Coloque tensão de *bias* evitando descargas elétricas intensas no detector.
- g. Ligue a eletrônica de aquisição.

3. Aquisição de espectros

- a. Para cada amostra serão obtidos dois espectros: um de raios X detectados em posição anterior; e outro de íons retroespalhados para a medida indireta da carga total depositada.

4. Calibração do “medidor de carga”

- a. Numa posição vazia do porta amostras faça aquisição de espectros de retroespalhamento em função de diferentes cargas coletadas no copo de Faraday (por exemplo 0,5; 1; 2; 5 μC) conforme às análises feitas.
- b. Monte o gráfico das áreas do pico de espalhamento destes diferentes espectros em função da carga observada pelo copo de Faraday. Assim obtém-se a curva de calibração para a medida indireta da carga total depositada.

- c. Se a corrente de feixe não for alterada durante as irradiações dos alvos, o tempo que cada uma leva pode ser usado para estimar a carga total depositada ($Q = i \cdot t$) e definir os pontos para a curva de calibração.

ATENÇÃO: Tirar *bias* do detector antes de pressurizar a câmara de irradiação.

5. Redução dos espectros

- a. Faça o ajuste dos picos dos espectros obtidos conforme é feito em análises de alvos finos observando que a proporção $K\alpha/K\beta$ está modificada dada as diferentes auto absorções de $K\alpha$ e $K\beta$ pela matriz.
- b. A carga total depositada deve ser calculada a partir das áreas dos picos de espalhamento dos respectivos espectros de retroespalhamento, do “medidor” de carga, adquiridos simultaneamente com os espectros de raios X (curva de calibração – item 4.b).
- c. A aplicação do fator de correção para amostras sólidas, o fator de diluição, o rendimento de produção de raios X de alvos finos e a o valor da carga total depositada dará a concentração em $\mu\text{g/g}$ dos elementos constituintes da amostra.
- d. Subtraia possíveis contaminações e contribuições do fundo “branco” da análise do alvo “branco”.