



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”

División de estudios de posgrado

Evaluación del rendimiento a largo plazo de un detector SDD para espectrometría de fotones

TESIS

Para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias en Ingeniería Física

PRESENTA:

Jorge Luis Rodríguez Alejandre

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Nabanita Dasgupta-Schubert

CO-DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Vivechana Agarwal

Morelia Michoacán, NOVIEMBRE 2025

Resumen

El objetivo general del estudio fue estudiar las cifras de mérito, el ruido electrónico, la colección incompleta de cargas (ICC) y la corrección de ganancia de un detector de barrido de silicio (SDD) a lo largo de un periodo de uso de 7 años. La justificación para este trabajo radica en la necesidad de caracterizar el comportamiento, el envejecimiento, la operatividad y la robustez de los detectores semiconductores que operan bajo condiciones complejas como gradientes de voltaje y temperatura. Evaluar la estabilidad, linealidad y sensibilidad del detector a largo plazo proporciona información valiosa para futuras aplicaciones científicas.

La investigación se centró en la técnica de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF), una variación de la XRF que es no destructiva, multielemental, y con grandes ventajas para campos como la biomedicina. La TXRF permite el análisis de elementos a niveles traza (1-100 ppm) y ultra traza (< 1 ppm) en fluidos fisiológicos o tejidos. La ventaja analítica crucial del TXRF es su alta sensibilidad, lograda al reducir drásticamente el ruido de fondo (hasta 500 veces o más) gracias a su geometría de reflexión total, donde el haz incide con un ángulo rasante inferior al ángulo crítico.

Los detectores SDD (Silicon Drift Detector) son esenciales en esta técnica debido a su excelente resolución energética (cercana al límite de Fano en el silicio) y su bajo ruido electrónico, lo que los hace la opción predilecta para aplicaciones de alta resolución y alto flujo. Su bajo ruido se debe a la extremadamente baja capacitancia de su ánodo colector, que es alrededor de 0.1 pF o 100 fF.

Una aplicación específica abordada fue el estudio de la traza de selenio en la orina humana, ya que la bioacumulación de selenio es una preocupación toxicológica, y se han encontrado cantidades

elevadas en pacientes con diabetes mellitus tipo 2. Para esto, se preparó orina humana artificial (compuesta por urea y los iones principales) con concentraciones de selenato de sodio entre 0.01 y 10 mg/l.

Se determinaron diversas cifras de mérito, incluyendo la precisión, el porcentaje de recuperación y el límite mínimo de detección. También se midió la proporción señal-ruido (P/B), el desplazamiento químico (chemical shift) y se realizó un análisis de forma de línea espectral (line shape analysis) usando los parámetros S y W. El equipo instrumental utilizado fue un detector SDD Ketek de 30 mm² incorporado en el espectrómetro S2 Picofox de Bruker GmbH, y la caracterización abarcó un periodo de 7 años, con datos extraídos de las calibraciones realizadas en ese tiempo.

En esencia, la tesis confirma la robustez y la fiabilidad operativa a largo plazo del detector SDD para aplicaciones avanzadas en la espectrometría TXRF para niveles traza y ultra traza.

Palabras clave: Espectrometría, Rayos x, Detectores, TXRF, Cifras de mérito.

Abstract

The general objective of this work was to study the figures of merit, electronic noise, incomplete charge collection (ICC), and gain correction of a Silicon Drift Detector (SDD) over a 7-year period. The justification for this detailed analysis stems from the critical need to characterize the behavior, aging, operability, and robustness of semiconductor detectors, which typically operate under complex conditions involving temperature and voltage gradients. Evaluating parameters such as linearity, stability, and sensitivity provides valuable information for future applications in fields ranging from medical to nuclear sciences.

The methodology is rooted in Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry (TXRF), a relatively new, non-destructive technique that offers significant advantages in biomedicine. TXRF is capable of analyzing elements at trace (1-100 ppm) and ultra-trace (< 1 ppm) levels in samples like physiological fluids, tissues, or cell groups. This high analytical sensitivity is achieved by utilizing a total reflection geometry, which drastically reduces the spectral background, sometimes by a factor of 500 or more, by having the primary beam strike the sample carrier at a grazing angle below the critical angle. The SDD is crucial for this technique due to its excellent energy resolution (approaching the Fano limit in silicon) and its low electronic noise, enabled by its extremely low anode capacitance, around 0.1 pF or 100 fF.

The study specifically addressed the analysis of selenium (Se), an element of toxicological interest due to bioaccumulation from supplements and fertilizers, especially since high amounts of selenium have been detected in patients with type 2 diabetes mellitus. To support this analysis, artificial human urine, composed of major ions and urea, was prepared, and concentrations of sodium selenate ranging from 0.01 to 10 mg/l were utilized.

Several figures of merit were determined, including precision, percentage of recovery, and minimum limit of detection. The research also focused on factors that manifest in the spectrum, such as matrix effects, background noise, and chemical composition. To study these factors, the Peak-to-Background ratio (P/B), chemical shift, and spectral line shape analysis (using S and W parameters analogous to positron annihilation spectrometry) were measured. The experimental setup used was a Ketek 30 mm² SDD detector incorporated into the Bruker GmbH S2 Picofox spectrometer. Data was manually extracted from calibrations performed over the 7-year period.

The analysis of the long-term data led to several key findings: the instrument demonstrated minimal stability in wear regarding its fundamental parameters over the 7 years sampled. The Full Width at Half Maximum (FWHM) for Manganese (Mn) did not vary considerably throughout the proposed usage cycles and time. The P/B ratio and sensitivity for Nickel (Ni) were found to be favorable, confirming the detector's good operational performance. The Incomplete Charge Collection (ICC) was generally considered negligible under operating conditions, although the results suggest the need for future extensive analysis to explain the phenomenon observed in the 7–9 keV range. Furthermore, a decay was observed in the net counts per second (cps) for the K-emission line of Argon (Ar). Characterizing this behavior will be helpful in the future to detect any increase in the detector's dead layer or to use Ar as an external calibration standard.

Overall, the work concludes that the SDD detector maintains its robustness and operational reliability for advanced TXRF applications focusing on trace and ultra-trace element analysis.

*“Equipado con sus cinco sentidos,
el hombre explora el universo que lo rodea
y a sus aventuras las llama ciencia”*

Edwin Hubble

Agradecimientos

A mis padres Marta Patricia Alejandre Urbina, José Martín Rodríguez Díaz, a mis hermanos José y Josué por apoyo y amor incondicional que me han brindado.

A mi novia Marlen, por brindarme su apoyo incondicional de manera desinteresada en las buenas y en las malas.

A mis amigos, Gerardo, Christian, Daniel, Fernando, Sixtos, Mauro, Erwin, Iris, Julio, Carla, Emilia y todos los que en todo momento me acompañaron.

A mis profesores Dra. Nabanita, Dra. Vivechana Agarwal, Dra. Ma. Guadalupe Garnica que con su experiencia tuvieron a bien orientarme y guiarme en el desarrollo de este trabajo y mi desarrollo profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por otorgarme la beca de maestría para poder desarrollar el proyecto aquí presentado, así como al pueblo mexicano que con sus impuestos hace posible llevar a cabo el programa de Becarios SECIHTI.

A Dios, que desde todos y ningún lugar a la vez nos permite entender la complejidad de un universo singular.

Indice

Introducción	13
1.1 Justificación	21
1.2 Hipótesis	21
1.4 Ventajas clave de los SDD en espectrometría	22
Capítulo 2	25
Marco teórico	25
2.1 Historia breve de la fluorescencia de rayos x	25
2.2 Fluorescencia de rayos x	30
2.3 Cifras de mérito	35
Capítulo 3	39
Método experimental	39
3.1 Configuración experimental	41
3.2 Adquisición de espectros	42
3.3 Extracción y arreglo de datos	51
Capítulo 4	53
Resultados y Discusión	53
4.2 Disco Kraft datos de Mn	55
4.3 Disco de Ni	57
4.4 Datos de Ni en disco Kraft	59
4.5 FWHM kraft	60
4.6 Análisis de la detección de Ar en el arreglo experimental	61

4.7	Colección incompleta de cargas (ICC)	64
4.8	Ecuación de calibración de energía	65
<i>Capítulo 5</i>		68
Conclusión		68
Bibliografía.....		69

Lista de figuras

Figura 1 Línea del tiempo fluorescencia de rayos x. En esta imagen podemos ver los acontecimientos que añadieron poco a poco la ciencia de espectrometría de rayos x que conocemos hoy en día.....	26
Figura 2 Corte transversal SDD. Sgaramella.(2022).[Figura].Recuperado de: The SIDDHARTA-2 calibration method for high precision kaonic atoms x-ray spectroscopy measurements	29
Figura 3 Geometría de un espectrómetro de fluorescencia de rayos x por reflexión total. P. Wobrauschek (2007). [Figura]. Recuperado de: Total reflection x-ray fluorescence analysis-Review.	34
Figura 5 Alusión al disco muestra.....	40
Figura 6 Proceso de calibración	43
Figura 7 Verificación de buen funcionamiento instrumental y calibración.....	44
Figura 8 Configuración de Software Spectra 7.....	46
Figura 9 Espectro de disco estándar de calibración Kraft 2.....	47
Figura 10 Espectro de disco estándar de referencia Mn.	48
Figura 11 Selección de la región de interés en el disco estándar de referencia de Mn.	49
Figura 12 Configuración de la herramienta Peak Parameter and Fit.....	50
Figura 13 Configuración de Peak Parameter and Fit para el pico de Mn en el disco Kraft 2.....	51
Figura 14 Arreglo y análisis de datos en orden temporal.	52
Figura 15 FWHM (ev) del disco de Mn para 7 años de datos.	53

Figura 16 P/B de disco estándar de Mn durante 7 años de datos colectados.....	54
Figura 17 FWHM promedio de Mn en disco multielemental.....	55
Figura 18 P/B promedio kraft Mn para los 7 años de datos colectados.	56
Figura 19 P/B del disco estándar de Ni a través de 7 años.	57
Figura 20 Sensibilidad de Ni en el disco estándar de calibración.....	58
Figura 21 P/B promedio de Ni en los discos multielementales Kraft.	59
Figura 22 Sensibilidad promedio de Ni en los discos multielementales Kraft.	59
Figura 23 FWHM promedio de los elementos de los discos kraft.	60
Figura 24 Net cps promedio de discos kraft.....	61
Figura 25 FWHM de los discos de kraft.....	62
Figura 26 Net cps de Se y Ar a diferentes concentraciones.....	63
Figura 27 ICC del disco kraft 2.....	64
Figura 28 ICC del disco kraft 3.....	64
Figura 29 Ec. de Cal. de Energía promedio kraft.....	65

Capítulo 1

Los detectores de barrido de silicio (por sus siglas en inglés, Silicon Drift Detector, SDD) son dispositivos de estado sólido que han revolucionado la espectrometría gracias a su excelente resolución energética (cercana al límite de Fano en el silicio) y su rápida temporización, siendo una tecnología bien establecida ampliamente utilizada. La resolución espectroscópica (FWHM) y el bajo ruido electrónico son figuras de mérito fundamentales que permiten a los SDDs ser la opción predilecta en aplicaciones de alta resolución y alto flujo, como la Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) y la espectroscopía de partículas. No obstante, garantizar la fiabilidad y la estabilidad operativa del detector es un aspecto crítico, ya que su rendimiento óptimo depende de un riguroso equilibrio térmico estable y puede verse afectado por el envejecimiento a lo largo del tiempo. Por ello, este trabajo aborda la necesidad de realizar una caracterización detallada de la información extraída de los ciclos de trabajo de un SDD a lo largo de un periodo de uso de 7 años. El análisis de las cifras de mérito, el ruido y la colección de cargas incompletas resultante proporcionará datos esenciales sobre el estado físico y el funcionamiento a largo plazo del detector, ofreciendo información valiosa para futuras aplicaciones científicas.

Introducción

Aplicaciones del TXRF en Ciencias Forenses y Biomédicas

El análisis mediante fluorescencia de rayos X en reflexión total (TXRF), combinado con detectores de deriva de silicio (SDD), ha demostrado ser una herramienta de gran valor en distintas áreas de investigación científica. Entre sus aplicaciones más destacadas se encuentran la ciencia forense y

el análisis biomédico, donde su alta sensibilidad, su carácter multielemental y su bajo requerimiento de muestra le otorgan ventajas notables frente a otras técnicas espectroscópicas (Marguí et al., 2022).

Aplicaciones Forenses

En el ámbito forense, TXRF ha demostrado una utilidad específica en la investigación de residuos de disparos (gunshot residues, GSR). Este tipo de análisis resulta esencial en la reconstrucción de hechos criminales, ya que permite detectar partículas quemadas y no quemadas resultantes de la detonación de armas de fuego, además de fragmentos de balas, casquillos y restos adheridos a la piel o la ropa. La técnica se centra en la identificación y cuantificación de metales presentes en estos residuos, con especial énfasis en tres elementos clave: cobre, bario y plomo (Sarapura et al., 2019).

El enfoque analítico utiliza las líneas K del cobre y las líneas L del bario y el plomo como variables discriminantes. Cuando el TXRF se combina con algoritmos de aprendizaje automático —como el análisis discriminante lineal, las máquinas de vectores de soporte o el análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales—, se logra un desempeño sobresaliente en la clasificación de muestras. En un estudio con 100 muestras de piel expuesta a residuos de disparo, se obtuvo una clasificación correcta en el 100% de los casos, demostrando la solidez del método para la investigación en la escena del crimen (Sarapura et al., 2019).

Más allá del análisis de residuos balísticos, la fluorescencia de rayos X se ha empleado también en investigaciones de envenenamiento, detección de falsificaciones, análisis de implantes dentales e identificación de restos humanos. Sin embargo, la literatura científica ofrece menos información

detallada sobre estas aplicaciones secundarias en comparación con la amplia documentación disponible sobre el análisis GSR (Sarapura et al., 2019).

Aplicaciones Biomédicas: Análisis de Fluidos Biológicos

Análisis de sangre y suero

En el campo biomédico, TXRF ha mostrado una alta eficacia en la determinación de oligoelementos presentes en fluidos derivados de la sangre. El análisis de suero sanguíneo constituye una de las aplicaciones más representativas, ya que permite cuantificar elementos traza de gran relevancia fisiológica como Cu, Zn, Se y Br. Para ello, se han empleado principalmente dos enfoques metodológicos: la fluorescencia de rayos X con objetivo secundario (STXRF) y la fluorescencia de rayos X en reflexión total (TXRF), ambos utilizando tubos de rayos X con ánodo de molibdeno (Marguí et al., 2022).

En muestras de suero tratadas por liofilización, se alcanzan límites de detección de 15 ng/ml para STXRF (con tiempos de medición de 6000 s) y 25 ng/ml para TXRF (3600 s). La incorporación de un filtro de Mo tras el reflector de corte mejora de manera significativa la relación pico-fondo, especialmente para Cu, Zn, Se y Br. Ambos métodos alcanzan una exactitud y precisión cercanas al 4%, validadas mediante estandarización interna y el uso de materiales de referencia certificados (Szoboszlai et al., 2009).

Uno de los principales desafíos del análisis de suero radica en el alto contenido orgánico de la matriz, que eleva el ruido de fondo por dispersión Compton. Aunque el pretratamiento químico y las técnicas de preconcentración pueden reducir estos efectos, suelen ser laboriosos y conllevan el

riesgo de introducir contaminantes. Asimismo, los fenómenos de autoabsorción pueden afectar la cuantificación, requiriendo estudios detallados para su corrección (Polgári et al., 2011).

Análisis de orina y otros fluidos corporales

El uso del TXRF en diagnóstico clínico se ha extendido a otros fluidos biológicos, como plasma, plasma seminal y orina. En estas muestras, el análisis se orienta a elementos de interés clínico y nutricional (Ca, Cl, Fe, K, P, S), esenciales para evaluar estados fisiológicos y metabólicos. Se han probado espectrómetros portátiles de fluorescencia de rayos X con objetivos de plata y oro para determinar iones en suero y orina, obteniendo resultados comparables con los del análisis por activación de neutrones (Subramanian, 2000a).

Los límites de detección en orina alcanzan el orden de un ppb, con recuperaciones cercanas al 100% y una incertidumbre menor al 10%. Además, la naturaleza microanalítica del TXRF permite el uso de cantidades de muestra muy reducidas (0,1–10 µg), lo que resulta crucial en estudios donde el volumen disponible es limitado.⁶ La preparación de estas muestras suele ser sencilla, generalmente mediante dilución directa, lo que constituye una ventaja frente a métodos que requieren digestiones químicas prolongadas (Marcó P. & Hernández-Caraballo, 2004).

Aplicaciones Biomédicas: Análisis de Tejidos

Análisis multielemental en tejidos

TXRF también se ha consolidado como una herramienta robusta para el análisis multielemental de tejidos humanos con distinto contenido graso, incluyendo colon, corazón, hígado, pulmón, músculo, piel, estómago, útero, vejiga y aorta. La técnica permite determinar de manera simultánea elementos biológicamente relevantes como K, Ca, Cu, Fe, Zn, P, S, Br, Se y Rb.

Para la preparación de muestras, se han evaluado dos enfoques principales: la suspensión en ácido nítrico y la digestión ácida. En tejidos con mayor contenido lipídico (como piel e intestino), la digestión ácida previa al análisis proporciona resultados más precisos. En tejidos magros, basta con suspender 20 mg de material pulverizado en 1 ml de ácido nítrico 2 M, mientras que el protocolo de digestión completa requiere aproximadamente 200 mg de muestra (Polgári et al., 2011).

Los procedimientos incluyen liofilización, molienda mecánica o criomolienda para asegurar la homogeneidad. Las muestras post-mortem suelen preservarse mediante perfusión intraarterial y refrigeración a 4 °C, garantizando su estabilidad hasta el análisis (Polgári et al., 2011).

Configuración instrumental para el análisis de tejidos

La comparación entre sistemas Mo-TXRF y W-TXRF muestra diferencias relevantes en sensibilidad y precisión. Los equipos con ánodo de molibdeno ofrecen mejores límites de detección, especialmente para elementos ligeros (K, Ca) y para concentraciones traza de Cu. El espectrómetro de sobremesa S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH) ha sido ampliamente utilizado con ambos tipos de ánodo (W y Mo), operando a 50 kV con corrientes de 1000 μ A y 600 μ A, respectivamente, y tiempos de medición de 2000 s (Fernández-Ruiz, 2014).

Los límites de detección se estiman por el criterio de 3σ , observándose mejoras notables cuando se emplean pasos de digestión, sobre todo para elementos de baja Z. La cuantificación mediante estandarización interna con galio elimina la necesidad de calibraciones empíricas, aunque los tejidos con alto contenido graso aún presentan retos debido a la dificultad para obtener suspensiones homogéneas (Fernández-Ruiz, 2014).

Comparación con otras técnicas

Comparado con μ -EDXRF, TXRF ofrece una mejor exactitud y precisión en la detección de elementos en concentraciones bajas. Los resultados concuerdan satisfactoriamente con los obtenidos por μ -EDXRF e ICP-OES. Su capacidad multielemental, la mínima preparación requerida y la estandarización interna la convierten en una herramienta ideal para análisis preliminares rápidos

Los límites de detección logrados son comparables con los de AAS e ICP-OES en muestras líquidas; sin embargo, la cuantificación de elementos en concentraciones extremadamente bajas (<10 mg/kg) sigue siendo un desafío, incluso empleando protocolos de digestión optimizados (Planeta et al., 2021).

Características de Rendimiento Técnico

TXRF alcanza límites de detección del orden de picogramos o pocos ppb ($\mu\text{g/L}$), con relaciones señal/ruido hasta mil veces superiores a las obtenidas por XRF convencional, lo que otorga una

sensibilidad excepcional. El rango analítico abarca desde pocas ppb hasta miles de ppm.^{6,8} Las recuperaciones suelen oscilar entre 87% y 109%, con desviaciones estándar relativas del 3% al 12%, confirmando la fiabilidad del método incluso en muestras de muy pequeño volumen (0,1–10 µg) (Planeta et al., 2021).

Entre sus ventajas metodológicas destacan su independencia de matriz —gracias a la geometría de reflexión total—, la posibilidad de análisis multielemental simultáneo y la reducción de tiempos de preparación. A diferencia de técnicas secuenciales como AAS o ICP-MS, TXRF requiere menos reactivos, implica menores costos de operación y presenta una adquisición instrumental más accesible (Planeta et al., 2021).

No obstante, la técnica presenta limitaciones inherentes. Su sensibilidad disminuye para elementos con $Z < 12$, lo que restringe su aplicación a determinados estudios. La necesidad de preparar capas de muestra homogéneas añade complejidad, y la imposibilidad de obtener información isotópica limita ciertos análisis específicos.^{6,7} La contaminación durante la preparación —por ejemplo, desde recipientes metálicos en la criomolienda— puede afectar la exactitud, y la escasez de materiales de referencia biológicos certificados sigue siendo un obstáculo para la calibración (Planeta et al., 2021).

Perspectivas Futuras y Aplicaciones Emergentes

Los avances metodológicos actuales apuntan a la optimización de la preparación de muestras, en especial para tejidos humanos, con el fin de mejorar la sostenibilidad y reducir el consumo de reactivos. El desarrollo de procesos miniaturizados de digestión podría mejorar la sensibilidad y

disminuir los volúmenes requeridos. Asimismo, el análisis directo de suspensiones de tejido ofrece un camino prometedor hacia la obtención de resultados multielementales rápidos, aunque aún requiere mejoras en muestras con alto contenido lipídico (von Bohlen & Fernández-Ruiz, 2020).

La ampliación de la sensibilidad para elementos ligeros y la integración de información isotópica se perfilan como metas relevantes en el desarrollo de la técnica. El uso de sistemas Mo-TXRF y detectores más avanzados podría incrementar significativamente la precisión en concentraciones ultrabajas (Klockenkämper & von Bohlen, 2014).

TXRF continúa expandiendo su alcance hacia campos como la medicina, la arqueología, la física de materiales, la nanotecnología, el arte y la biología. En el ámbito clínico, su potencial se extiende a la farmacocinética, la toxicología y el diagnóstico de enfermedades como la anemia, trastornos cardíacos y renales. Las mejoras en detectores de deriva de silicio, espectrómetros con lentes policapilares y fuentes de sincrotrón (SR-TXRF) anuncian una evolución tecnológica sostenida, con implicaciones directas en la precisión y aplicabilidad del método (Streli, 2006).

1.1 Justificación

Este estudio aportará datos e información consistente de las cifras de mérito, ruido electrónico y colección de cargas incompletas del detector SDD a través de un periodo de uso de 7 años. El análisis detallado de la información extraída, permite conocer el estado físico y funcionamiento del detector después de los ciclos de trabajo realizados sobre el periodo de tiempo. El estudio de las características de detectores de esta naturaleza aporta información valiosa para aplicaciones futuras en diferentes áreas de la ciencia, que pueden ir desde las ciencias médicas hasta las ciencias nucleares.

Los detectores de tipo semiconductor operan bajo condiciones complejas (temperatura, gradientes de voltaje, atmosferas controladas y humedad baja de operación), este trabajo permitirá llenar un vacío de conocimiento crítico acerca del comportamiento de este tipo de detectores desde un punto de vista de envejecimiento, operatividad y robustez.

Una de las características elementales de estos instrumentos es la linealidad, la estabilidad y la sensibilidad (parámetros que serán evaluados durante todo el tiempo establecido de muestreo) esas cualidades son indicadores directos del estado físico del detector así como su funcionamiento.

1.2 Hipótesis

Las cifras de mérito del detector SDD después de un periodo de uso prolongado permiten aplicaciones avanzadas en la espectrometría fluorescencia rayos x por reflexión total para niveles traza y ultra traza.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

- Estudiar las cifras de mérito, ruido electrónico, colección incompleta de cargas del detector SDD y su corrección de ganancia a través de un periodo de 7 años.

1.3.2 Objetivos específicos

- Estudiar la física, las cifras de mérito, la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos x por reflexión total, así como las aplicaciones avanzadas que puede tener la tecnología de detectores SDD.
- Extraer, estructurar y cargar los datos adquiridos durante las calibraciones realizadas en un periodo de 7 años.
- Establecer las cifras de mérito, ruido electrónico y colección incompleta de cargas.
- Estudiar la degradación temporal del detector.
- Generar una base de datos de calibraciones.
- Analizar el comportamiento del Ar en el espectro del detector.
- Determinar si el impacto recibido durante un accidente modificó los parámetros evaluados en el trabajo.

1.4 Ventajas clave de los SDD en espectrometría

Unas de las características que dan una gran ventaja a los SDD sobre otros detectores son el bajo ruido electrónico y la excelente resolución. La capacitancia del ánodo colector es extremadamente baja (alrededor de 0.1 pF o 100 fF) siendo independiente del área activa del detector. El ruido electrónico es proporcional a la capacitancia, para el caso de los detectores Si(Li)

la capacitancia es alta, por consecuencia el ruido electrónico es demasiado alto (Amptek, 2020)(Wolff, 2006).

El bajo ruido permite una mayor resolución energética, esta es estimada a través de la longitud a la mitad del pico máximo (por sus siglas en inglés, FWHM), especialmente a bajas energías, la resolución total del SDD se acerca mucho al límite del factor fano en silicio (Wolff, 2006)(Biassoni et al., 2020)(Gugiatti et al., 2020)(Krane et al., 1988).

Los SDD de última generación han alcanzado resoluciones excelentes, como 126 eV FWHM en la línea de Mn K_{α} (5.9 keV) con refrigeración de celda peltier e incluso 136 eV FWHM a temperatura ambiente (20°C) (Agostini et al., 2025).

La alta tasa de conteo y velocidad son otras de las cualidades infaltables en estos dispositivos. El alto flujo es posible analizarlo gracias a los cortos tiempos de formación de pico (peaking time) hasta 100 ns en algunos casos, como se mencionó anteriormente esto es fundamental para soportar las altas tasas de conteo (Amptek, 2020)(Wolff, 2006)

Los detectores SDD pueden alcanzar capacidades de tasa de impulsos de más de 100 kcps con un tiempo muerto de 30%, en algunos casos pueden operar hasta 6×10^5 cps con una resolución de 230 eV FWHM en Mn K_{α} .

La refrigeración en este diseño es realizada mediante celdas peltier (-20°C o -40°C), caso diferente a los detectores tradicionales que son refrigerados a través de nitrógeno líquido (Si(Li) y Ge(Li)) (Knoll, 2010) (von Bohlen, 2009).

La detección a bajas energías se ha reportado aceptable en los arreglos con ventanas ultra delgadas, cualidad sumamente útil para los rayos x de baja energía como Na y Mg (Corzo et al., 2022)(Fernández Ruiz, 2010).

Sería poco realista esperar tantas ventajas sin mencionar al menos un par de desventajas, una de las mayores desventajas de los SDD es su costo y complejidad, la operación de estos detectores es mas compleja de lo normal, a menos que se usen interfaces integradas por los fabricantes, lo que genera un costo añadido por la compra de los programas de operación.

El grosor que puede variar de entre 300 μm a 500 μm lo convierten en una mala elección para altas energías.

Los detectores Si(Li) tienen un volumen mas grande de interacción, lo que los vuelve mejores en las aplicaciones en altas energías frente a los SDD.

La colección de cargas puede verse interferida por la capa muerta (dead layer) que absorbe fotones de muy baja energía (menos de 2 keV) provocando una perdida parcial de la señal (Wolff, 2006).

Resolución espectral inferior a las HPGe (High Purity Germanium) para las variaciones de espectrometría por energía dispersa, por debajo de los 15 keV es inferior en la espectrometría de dispersión de longitud de onda (von Bohlen, 2009) (Klockenkämper & von Bohlen, 2014).

Capítulo 2

En este capítulo estudiaremos el proceso de producción, la fluorescencia de rayos x y la geometría necesaria para la producción de rayos x de reflexión total. También analizaremos las cifras de mérito utilizadas en la espectrometría de fluorescencia de rayos x por reflexión total, el efecto de matriz y su cuantificación mediante el parámetro S y W utilizado en la espectrometría por aniquilación de positrones.

Marco teórico

Las técnicas de análisis cuantitativo y cualitativo actuales tuvieron sus principios en diversos fenómenos físicos. En este trabajo hablaremos a profundidad sobre la espectrometría de fluorescencia de rayos x, en su variante de reflexión total.

La fluorescencia de rayos x es una técnica moderna de caracterización elemental de materiales, particular por ser rápida y no destructiva. Imposible omitir algunos nombres cuando se habla de la historia de la fluorescencia de rayos x (por sus siglas en inglés, XRF).

2.1 Historia breve de la fluorescencia de rayos x

Las técnicas de análisis cuantitativo y cualitativo actuales tuvieron sus principios en diversos fenómenos físicos. En este trabajo hablaremos a profundidad sobre la espectrometría de fluorescencia de rayos x, en su variante de reflexión total.

La fluorescencia de rayos x es una técnica moderna de caracterización elemental de materiales, particular por ser rápida y no destructiva. Imposible omitir algunos nombres cuando se habla de la historia de la fluorescencia de rayos x (por sus siglas en inglés, XRF).

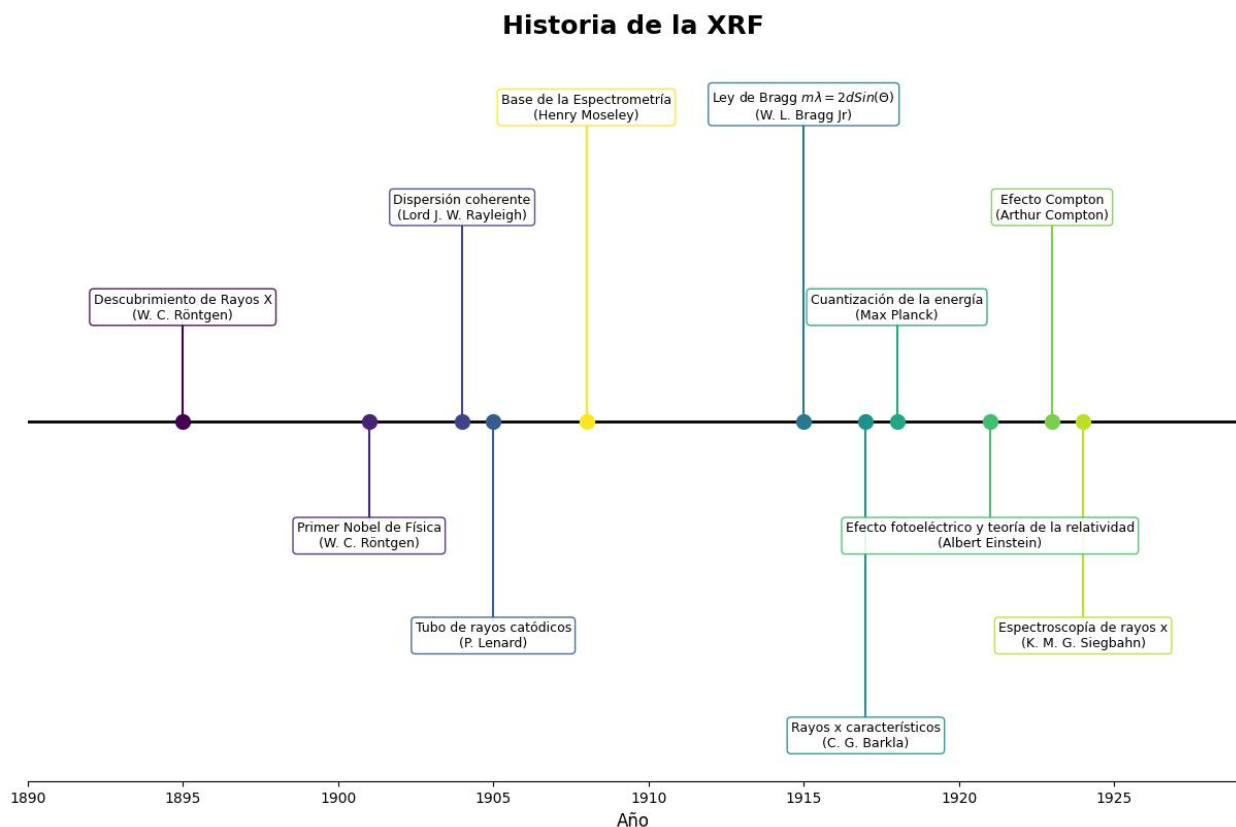


Figura 1 Línea del tiempo fluorescencia de rayos x. En esta imagen podemos ver los acontecimientos que añadieron poco a poco la ciencia de espectrometría de rayos x que conocemos hoy en día.

El desarrollo de la fluorescencia y espectroscopía de rayos X, se fundamenta en una serie de descubrimientos científicos que transformaron la comprensión de la materia y la radiación. Comenzó en 1895, cuando Wilhelm Conrad Röntgen encontró una nueva forma de radiación invisible capaz de atravesar cuerpos opacos y registrar imágenes internas, a los cuales se les llamó "Rayos X"; Este hallazgo no solo revolucionó la medicina, sino que abrió una nueva rama en la física experimental dedicada al estudio de la interacción entre la radiación y la materia.

Pocos años después, se perfeccionaron los tubos de rayos catódicos gracias a Philipp Lenard, lo que permitió producir rayos X de forma más controlada. Paralelamente, Lord Rayleigh explicó la dispersión coherente de la radiación, sentando las bases para entender cómo la energía electromagnética interactúa con los átomos. La comprensión del fenómeno avanzó con los estudios de Charles G. Barkla, quien demostró que los rayos X emitidos por distintos elementos eran característicos de cada uno, estableciendo así el principio de identificación elemental.

El inicio del siglo XX trajo consigo las teorías fundamentales de la física cuántica. En 1900, Max Planck formuló la cuantización de la energía, al proponer que la radiación se emite o absorbe en cantidades discretas llamadas 'cuantos'. Este concepto fue ampliado por Albert Einstein en 1905, al explicar el efecto fotoeléctrico, donde la energía de un fotón puede liberar un electrón de un átomo. Ambos aportes explicaron la naturaleza dual de la radiación y dieron soporte teórico a los procesos que originan la fluorescencia de rayos X.

En los años siguientes, Henry Moseley (1913) descubrió una relación matemática entre la frecuencia de las líneas de rayos X y el número atómico de los elementos, formulando la ley de Moseley, que se convirtió en la base del análisis elemental por XRF. Ese mismo año, William Lawrence Bragg y su padre William Henry Bragg enunciaron la Ley de Bragg ($m\lambda = 2d \sin \theta$), que describe la difracción de rayos X por los planos cristalinos y que posteriormente permitió desarrollar los espectrómetros dispersivos por longitud de onda (WDXRF).

La comprensión del comportamiento de los rayos X se amplió aún más con el efecto Compton (1923), que explicó la dispersión inelástica de los fotones al interactuar con electrones, introduciendo el concepto del cambio de energía en la radiación dispersada. Finalmente, en 1924, Karl Manne Georg Siegbahn estableció la espectroscopía de rayos X como disciplina formal,

desarrollando técnicas experimentales de alta resolución y la nomenclatura estándar (líneas $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, entre otras), la cual sigue vigente en la instrumentación moderna.

En conjunto, estos avances construyeron la base teórica y experimental sobre la que se desarrollaron posteriormente los métodos analíticos como la fluorescencia de rayos X (XRF) y la fluorescencia por reflexión total (TXRF).

2.1.1 Anatomía de un detector SDD.

El detector de barrido de silicio (SDD) es un dispositivo de estado sólido flexible que opera bajo el principio de una unión p-n polarizada inversamente, pero con una estructura de electrodos única que permite el desplazamiento lateral (sideward depletion) y el transporte lateral de carga (Strüder et al., 1998).

La anatomía clásica de un SDD consiste de una oblea de silicio de alta resistividad que es previamente vaciada de todos los portadores de carga libres (electrones y huecos) mediante la aplicación de un voltaje inversamente polarizado. Gracias a esta purga de portadores de carga se crea la región activa y sensible del detector, donde la radiación puede generar una señal medible (Knoll, 2010).

La región libre de portadores de carga se crea cuando una unión p-n se polariza inversamente (aplicando un voltaje negativo al lado p y positivo al lado n), se crea una región en el material donde la concentración de portadores de carga libre (electrones en el lado n y huecos en el lado p) se suprime enormemente. Esta región, llamada región de agotamiento o de vaciamiento (depletion region), exhibe una resistividad muy alta (Knoll, 2010).

Dentro de esta región, existe un campo eléctrico interno. Cuando un fotón (o una partícula ionizante, como un electrón) interactúa con el silicio, crea pares de electrón-hueco. El campo

eléctrico arrastra rápidamente estos pares de carga fuera de la región para crear la señal eléctrica básica que será procesada (Wolff, 2006)(Gugiatti et al., 2020)(Oxford Instruments, 2012)

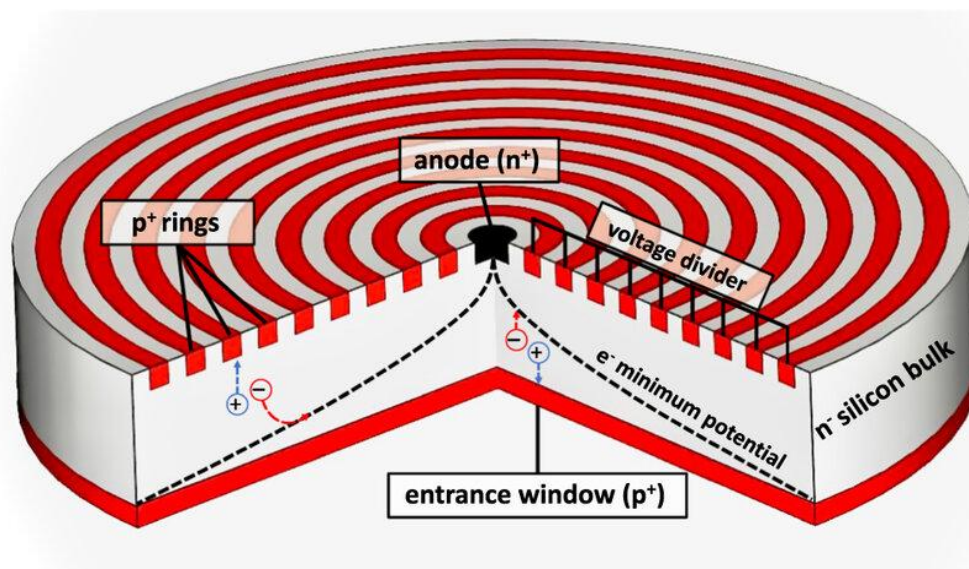


Figura 2 Corte transversal SDD. Sgaramella.(2022).[Figura].Recuperado de: The SIDDHARTA-2 calibration method for high precision kaonic atoms x-ray spectroscopy measurements

En el corazón de la primera etapa de amplificación se encuentra un transistor de efecto de campo (JFET) que está directamente integrado a la oblea del detector. El transistor actúa como la primera etapa de la cadena de integración de carga y amplificación de la señal. (Biassoni et al., 2020)

La integración del JFET reduce la capacitancia total del sistema detector-amplificador a valores muy bajos (a veces menos de 250fF o incluso alrededor de 120fF en diseños avanzados). Esta característica permite el uso de tiempos de conformación muy cortos y, consecuentemente, un funcionamiento a muy altas tasas de conteo sin degradación significativa de la resolución (Strüder et al., 1998).

Dentro de la anatomía del SDD, existen estructuras hechas de metal o de semiconductores dopados con geometrías de tiras o anillos que cumplen funciones de conducción, referencia y

definición de campo. Los electrodos de barrido se encuentran en la cara posterior del SDD. Una serie de anillos de barrido que, al estar polarizados en un gradiente de voltaje, producen un campo eléctrico radial que guía los electrones hacia el ánodo central (Sgaramella et al., 2022)

2.2 Fluorescencia de rayos x

La Fluorescencia de Rayos X (XRF) es un método de investigación eficaz y no destructivo para determinar la composición elemental de materiales. El proceso se inicia cuando la radiación de una fuente de rayos X (como un tubo de rayos X) ioniza las capas internas de los átomos en la muestra, lo que desencadena una serie de transiciones de rayos X que se observan como líneas características en un espectro (Manual de Usuario S2 PICOFOX™, 2012)(Carvalho et al., 2007)(Wolff, 2006)(Ru et al., 2007)

La técnica de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) es una variación de la XRF por dispersión de energía (EDXRF) que utiliza una geometría única: el haz primario incide sobre el portamuestras pulido con un ángulo rasante inferior al ángulo crítico (aproximadamente $<0.1^\circ$). Esta geometría de reflexión total reduce drásticamente el fondo espectral (hasta en un factor de 500 o más), y la muestra (preparada como una capa delgada) es excitada tanto por el haz incidente como por el haz reflejado, lo que resulta en una elevada sensibilidad que permite la detección de elementos traza hasta el nivel de picogramos (pg) o partes por mil millones (ppb) (Planeta et al., 2021)(Subramanian, 2000b).

Una de las mayores ventajas analíticas del TXRF es su capacidad de análisis multielemental simultáneo con una cuantificación simple, generalmente utilizando un estándar interno, ya que los

efectos de matriz se minimizan o se vuelven insignificantes para muestras preparadas como capas delgadas (Fernández-Ruiz, 2022)(Fernández-Ruiz, 2014)(Fernández Ruiz, 2010).

2.2.1 Fluorescencia de rayos x por reflexión total (TXRF)

La base de la técnica de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) radica en el fenómeno de la reflexión total externa de los rayos X, un concepto que fue descubierto por Compton en 1923. La reflexión total se fundamenta en que, a diferencia de la óptica de la luz visible, para la radiación x, todo medio material es ópticamente menos denso que el vacío (es decir, el índice de refracción n es ligeramente menor que 1, $n < 1$) (Fernández-Ruiz, 2014)(Manual de Usuario S2 PICOFOXTM, 2012)(Klockenkämper & von Bohlen, 2014).

Este hecho permite que, cuando un haz de rayos X incide sobre una superficie pulida (conocida como reflector o portamuestras) con un ángulo rasante extremadamente pequeño (ángulo de incidencia α_1), si este ángulo es inferior a un valor crítico (α_c), el haz se refleja casi completamente de vuelta al medio inicial (aire o vacío) (Klockenkämper & von Bohlen, 2014)(Vitha et al., n.d.).

El ángulo crítico (α_c) es típicamente muy pequeño, alrededor de 0.1° o menos para las energías de rayos x convencionales (como el Mo-K α de 17.5 keV sobre cuarzo o silicio). Para ángulos inferiores a α_c , la ley de Snell no produce valores reales para el ángulo de refracción α_2 , lo que indica que la energía incidente no se transmite al segundo medio (Fernández Ruiz, 2010)(Klockenkämper & von Bohlen, 2014).

Comportamiento del Haz Incidente y Profundidad de Penetración (Onda Evanesciente).
Cuando se trabaja por debajo del ángulo crítico, la interfaz (la superficie especular del reflector)

se comporta como un espejo casi ideal, reflejando totalmente el haz incidente de vuelta al primer medio.

Solo una pequeña fracción de la radiación es refractada y penetra en el portamuestras. Esta onda que se propaga dentro del reflector se conoce como onda evanescente. En la condición de reflexión total ($\alpha < \alpha_c$), la profundidad de penetración (z_n) de la onda evanescente en el reflector se reduce drásticamente. Esta penetración es mínima, alcanzando solo el rango de pocos nanómetros (nm)(De La Calle et al., 2013)(Klockenkämper & von Bohlen, 2014)(von Bohlen & Fernández-Ruiz, 2020).

El Papel de la Interferencia y las Ondas Estacionarias (XSW). Para poder comprender las características únicas y la alta sensibilidad de la TXRF, es imprescindible el estudio de la interferencia y la formación de ondas estacionarias. Para los ángulos por debajo del ángulo crítico, el haz incidente y el haz reflejado se superponen e interfieren constructivamente justo por encima de la superficie del portamuestras. El resultado de esta interferencia es la generación de un campo de Ondas Estacionarias de Rayos X (XSW) sobre la superficie del reflector.

Este campo XSW es el responsable de las características únicas que presenta la TXRF. El fenómeno de interferencia constructiva resulta en una amplificación de la intensidad en el interior del campo, lo que permite una doble excitación del material de la muestra depositado en la superficie (una por el haz incidente y otra por el haz reflejado). Además, la supresión del fondo, debido a la mínima penetración del haz en el sustrato, reduce drásticamente el ruido de fondo (Klockenkämper & von Bohlen, 2014)(Fernández-Ruiz, 2014)(Fernández Ruiz, 2010).

El estudio de estos conceptos (reflexión total, ángulo crítico, onda evanescente y XSW) es lo que permite entender por qué la TXRF es una herramienta poderosa, que combina la potencialidad del

análisis elemental con límites de detección extremadamente bajos, en el orden de picogramos (Wolff, 2006).

Campo de ondas estacionarias de rayos x.

El índice de refracción n de rayos x es menor que 1 en un material, la reflexión total se genera si $\theta < \theta_c$ para

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1)$$

Donde δ y β son $\leq 10^{-15}$, $\theta_c = (2\delta)^{\frac{1}{2}}$

2.2.2 Arreglo experimental Bruker S2 picofox

El arreglo experimental dentro del espectrometro TXRF S2 picofox cuenta con las características mencionadas anteriormente

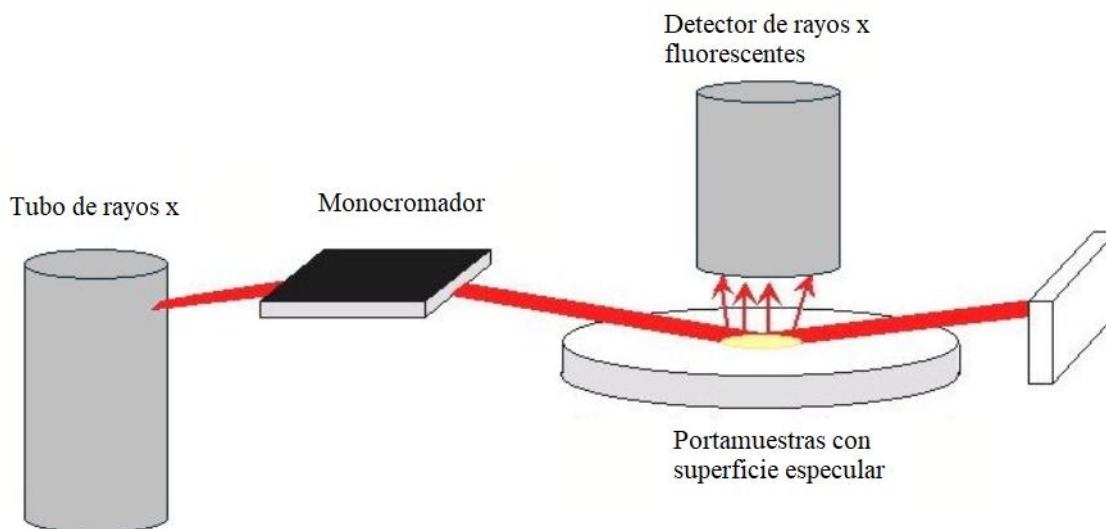


Figura 3 Geometría de un espectrómetro de fluorescencia de rayos x por reflexión total. P. Wobrauschek (2007). [Figura]. Recuperado de: Total reflection x-ray fluorescence analysis- Review.

El espectrómetro Bruker S2 PICOFOX es un equipo de sobremesa transportable, clasificado como una variante de la Fluorescencia de Rayos X por dispersión de energía (EDXRF), diseñado específicamente para el microanálisis multielemental de trazas; este instrumento utiliza un tubo de rayos X de ánodo de Molibdeno (Mo), operado a 50 kV y 0.6 mA, y un monocromador multicapa (como el de Ni/C) para generar un haz monocromático de excitación, generalmente la línea Mo-K α a 17.5 keV; la geometría clave de TXRF dirige este haz hacia un portamuestras liso (como el cuarzo) con un ángulo rasante inferior al ángulo crítico (aproximadamente $\leq 0.1^\circ$), lo que provoca que el haz incidente se refleje totalmente, minimizando la penetración en el sustrato (solo unos pocos nanómetros) y reduciendo drásticamente el fondo espectral (hasta en un factor de 500); simultáneamente, la superposición del haz incidente y el reflejado en la superficie de la muestra (preparada como una capa delgada de 0.1 a 10 μm de espesor) genera ondas estacionarias de rayos X (XSW) que garantizan la doble excitación de los átomos; la radiación de fluorescencia resultante es capturada por un SDD enfriado por Peltier y ubicado muy cerca de la muestra, logrando una elevada sensibilidad absoluta que permite el análisis multielemental simultáneo con límites de

detección en el rango de los picogramos (pg) o partes por mil millones (ppb), y facilitando la cuantificación mediante un simple estándar interno (Manual de Usuario S2 PICOFOXTM, 2012).

2.3 Cifras de mérito

La calidad de la espectrometría de fluorescencia de rayos x por reflexión total es evaluada por las cifras de mérito estadístico. Las cifras de mérito son definidas por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

2.3.1 Resolución energética

Se conoce resolución energética del detector como el cociente entre el ancho a la mitad del punto máximo del pico y la energía del punto máximo del pico en la ROI. Se define matemáticamente como:

$$R = \frac{FWHM}{E} \quad (2)$$

En la ec. (x) FWHM como el ancho a la mitad del punto máximo del pico obtenido a través del software y E como la energía fluorescente.

2.3.2 Sensibilidad

La sensibilidad es la capacidad del instrumento para diferenciar la señal del elemento traza del resto de elementos.

$$S_i = \frac{N_i F_i}{LTIC_i} \quad (3)$$

Donde S_i es la sensibilidad el i ésimo elemento, F_i es el factor de absorción del i ésimo elemento, LT es el tiempo vivo (Live Time) del detector en la adquisición del espectro, I es la corriente del tubo de rayos x, C_i es la concentración del i ésimo elemento.

2.3.3 Colección incompleta de cargas (ICC)

Ahora con los datos obtenidos definiremos uno de los parámetros importantes en este estudio, la colección de cargas incompletas (por sus siglas en inglés, ICC, Incomplete Charge Collection).

$$W_T^2 = W_D^2 + W_x^2 + W_E^2 \quad (4)$$

En la ec. (x) observamos la definición matemática de la colección incompleta de cargas, donde W_T^2 es definido como el FWHM, W_D^2 está definido como la fluctuación estadística debido al arrastre de cargas. A continuación especificamos definimos este parámetro:

$$W_D^2 = (2.35)^2 FeE \quad (5)$$

Donde F es el factor fano, e es la energía necesaria para la creación de un par electrón hueco y E es la energía de los rayos x incidentes. W_x^2 es atribuido a la colección incompleta de cargas. W_E^2

es el termino atribuido al ruido electrónico, este es estimado a través del FWHM del pico de ruido electrónico ubicado en el canal 0 del espectro.

2.3.4 Ecuación de calibración de energía

La Ecuación de Calibración de Energía (también denominada calibración energía/canal) es esencialmente una función de conversión que traduce la posición de un pico en un espectro digital (el número de canal) a su energía en kiloelectronvolts (keV) o electronvolts (eV).

La relación utilizada es típicamente lineal:

$$E = aCanal + b \quad (6)$$

Donde E es la energía del fotón de rayos x detectado (por ejemplo, en keV), canal es el número de canal en el analizador multicanal (MCA) donde se registra la señal, a es el gradiente o pendiente de la curva de calibración, que representa la energía por canal (por ejemplo, en

keV/canal), b es el intercepto o desplazamiento (offset), que es un valor de energía que representa el canal cero o la calibración de la forma.

La calibración de energía es un paso crucial en la cuantificación y la identificación elemental. Asignación de Canales a Energía, cuando un cuanto de radiación X choca con el detector semiconductor (como un SDD), se genera una señal eléctrica (impulso de tensión) cuya amplitud es proporcional a la energía del cuanto de rayos X detectado. El conversor analógico/digital (ADC) digitaliza esta amplitud y el analizador multicanal (MCA) asigna el pulso a un canal específico. La ecuación de calibración determina exactamente qué canal corresponde a qué rango de energía. Identificación Elemental, al conocer la energía precisa de los picos en el espectro, el software puede compararla con la biblioteca de datos atómicos para identificar qué elementos están presentes en la muestra, ya que cada elemento tiene un espectro de líneas característico y muy determinado.

2.3.5 *Proporción Peak to Background (P/B)*

Se conoce como P/B a la relación existente entre los conteos netos en la ROI definida para el elemento de interés con los conteos del ruido de fondo de la misma ROI. Se define matemáticamente como:

$$P/B = \frac{Net_c}{Bg_c} \quad (7)$$

2.3.6 *FWHM*

Los picos de rayos X fluorescentes sigue una distribución gaussiana. Estos parámetros están relacionados con el ajuste de la distribución σ . El análisis de la forma del pico generalmente se refiere a la ampliación de la línea espectral.

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma \quad (8)$$

Usando σ conoceremos los valores de FWHM

Capítulo 3

Método experimental

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el detector SDD Ketek de tipo lagrima con un área de 30 mm² incorporado en el espectrometro S2 Picofox de la compañía Bruker GmbH. La caracterización-temporal del detector abarca un periodo de 6 años. Los datos extraídos se analizaron con el software Spectra 7 software desarrollado por la misma empresa.

Adquisición de espectros

Previo a la adquisición de los espectros a analizar se realiza la calibración del equipo, esta calibración consiste en:

- Corrección de ganancia (muestra de As)
- Resolución espectroscópica (muestra de Mn)
- Sensibilidad (muestra de Ni)
- Precisión de la cuantificación. (muestra de Kraft)

Los espectros fueron tomados a través de la técnica TXRF con el equipo mencionado anteriormente. La muestra utilizada como espectro para este trabajo es el estándar de referencia *Kraft* las especificaciones de este material son las siguientes:

Tabla 1 Contenido elemental de los discos estándares de calibración Kraft.

Kraft	
Elemento	Masa [ng]
Ti	1
V	1
Cr	1
Mn	1
Fe	1
Co	1
Ni	1
Cu	1
Zn	1
Rb	1

Esta muestra está depositada sobre un porta muestras de cristal de cuarzo.

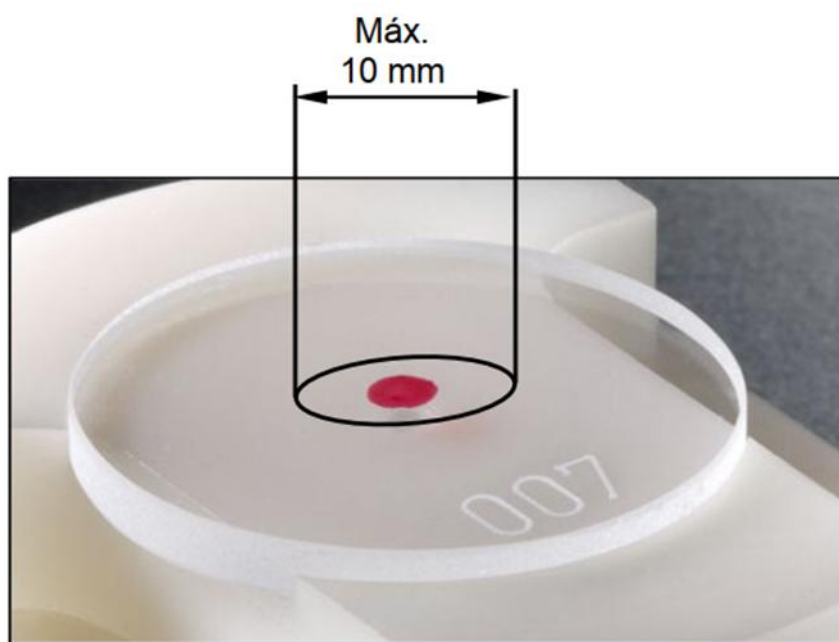


Figura 4 Alusión al disco muestra.

3.1 Configuración experimental

Para todos los análisis realizados la configuración de la adquisición del espectro es la siguiente:

Tabla 2 Configuración de la adquisición del espectro de Ni.

Método	Tiempo [s]	Elemento estándar	Concentración del estándar [mg/l]	Tipo de cuantificación
Kraft_10	500	Ni	1	Líquida

Parámetros instrumentales

Ya definidos los aspectos operativos de las mediciones, ahora nos concentraremos de describir los parámetros de funcionamiento del equipo.

Tabla 3 Condiciones de adquisición del espectro.

Condiciones del espectro	
Canales totales	4096
Energía absoluta	-0.4843 [keV]
Energía lineal	0.005004 [keV/ch]
FWHM Mn-K	138.53
Factor Fano	0.11

Tabla 4 Parámetros del tubo de rayos x del espectrómetro S2 picofox.

Excitación	
Anodo	Mo
Filtro	Mo 9.00 [μm]
Energía	20.0 [keV]
Óptica	Monocromador de 17.500
Atmósfera	Aire

Tabla 5 Tiempo real y programado en el proceso de adquisición.

Medición	
Tiempo real	502 [s]
Tiempo programado	500 [s]
Tiempo muerto	0.4 %
Densidad de pulso	1627 [cps]

Tabla 6 Parámetros del generador de rayos x.

Generador de rayos-x	
Voltaje	50 [kV]
Corriente	1000 [μ A]

Tabla 7 Configuración de la adquisición de espectro con ajuste Bayes optimizado.

Método		
Nombre	Kraft_10	
Correcciones	Escape	Si
	Ruido de fondo	Si
	Ciclos	200
Método de identificación	Predeterminado	
Método de deconvolución	Bayes optimizado	
Cuantificación	Si	

3.2 Adquisición de espectros

Ahora que ya conocemos la composición elemental del material de referencia estándar y los parámetros instrumentales, describiremos el proceso de adquisición de los datos a través de 6 años.

La calibración del instrumento, es realizada antes de medir muestras experimentales, en los siguientes diagramas podemos observar como se realiza dicho proceso.

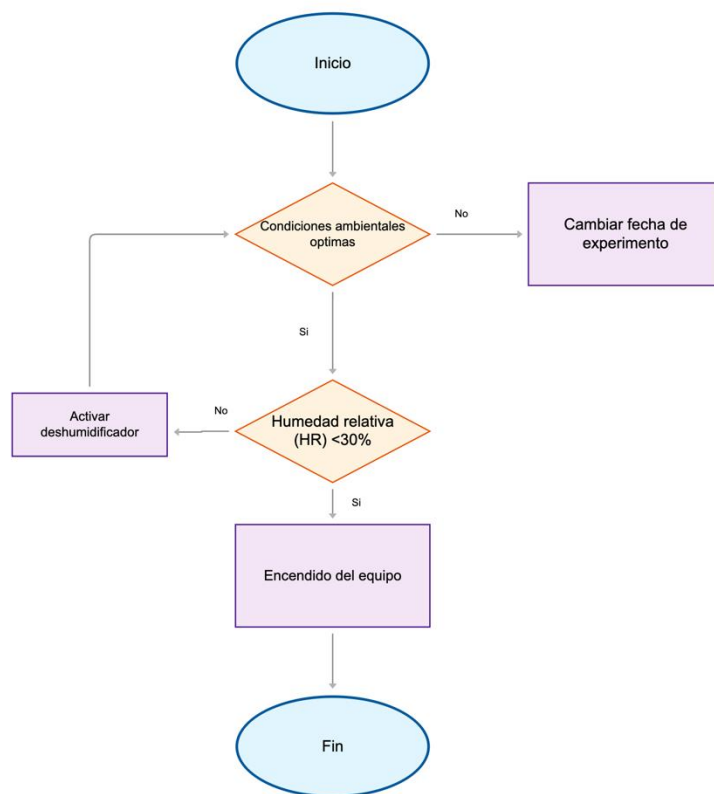


Figura 5 Proceso de calibración

En la figura 6 se observan los criterios considerados para dar inicio al proceso de calibración. Las condiciones de ambientales optimas se consideran en días sin lluvias y/o tormentas eléctricas, esto debido a la alta sensibilidad del equipo a ruido eléctrico y la posible condensación de la humedad ambiental sobre la superficie del detector (causada por la temperatura inducida por la celda peltier).

Es recomendable durante el uso del equipo, salir del cuarto de experimentación, debido a que la propia respiración humana tiende a incrementar la humedad ambiental.

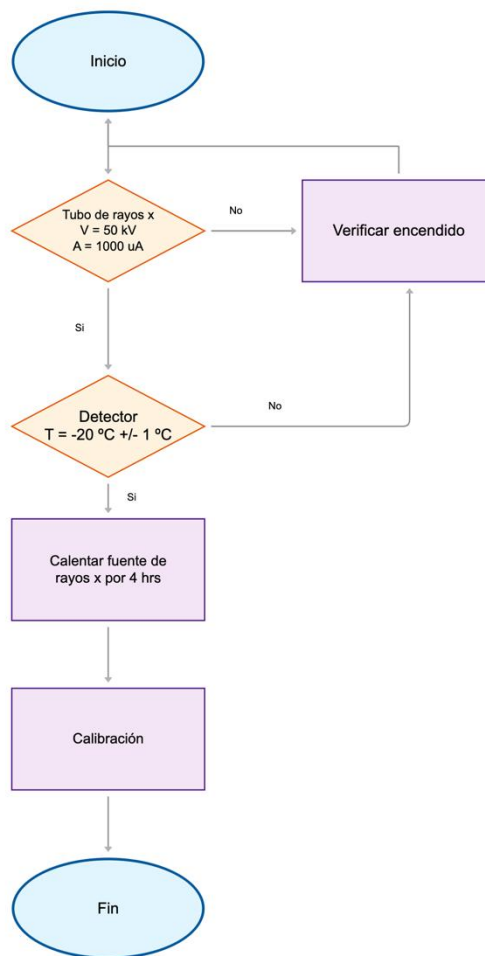


Figura 6 Verificación de buen funcionamiento instrumental y calibración.

El tubo de rayos x encuentra las condiciones optimas de operación cuando el voltaje alcanza los 50 keV de la misma manera con la corriente cuando llega a los 1000 μ A, la temperatura optima del detector se encuentra alrededor de los -20 °C esto a debido al ruido termal (para mayor información referirse a la sección SDD).

Una vez que estos parámetros han sido alcanzados por el equipo, es necesario tener un flujo constante y estable del tubo de rayos x, para esto se debe dejar el equipo encendido (con la fuente de radiación activa) durante 4 hrs previas a la calibración del equipo.

Ciertamente el equipo cuenta con medidas de protección y blindajes acreditados por los sellos de conformidad europea (CE) a pesar de esto, se han establecido en las buenas prácticas de laboratorio seguir el criterio ALARA (As Low As Reasonably Achievable) para una mayor perspectiva de esta filosofía de trabajo referirse a la sección de Anexos.

Es superlativo mantener las condiciones constante durante los experimentos y a través del tiempo (al menos las condiciones que quedan dentro de nuestro alcance, es claro que las condiciones climáticas nos superan).

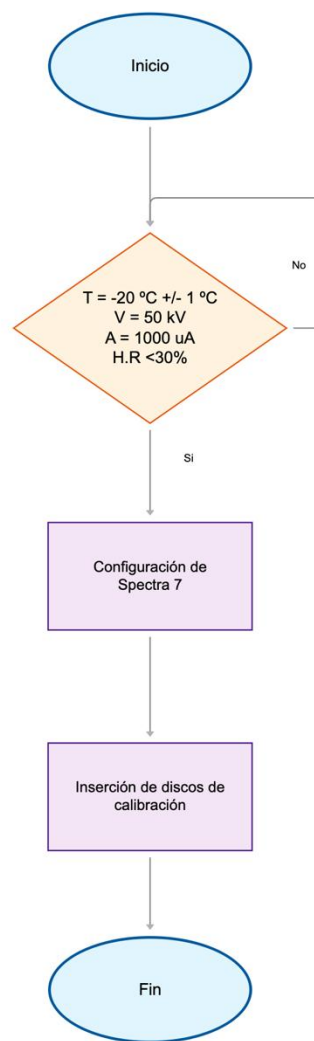


Figura 7 Configuración de Software Spectra 7.

Ya verificados los pasos anteriores y asegurándonos que los parámetros del equipo se mantienen en lo establecido, se procede a configurar el software Spectra 7 para la adquisición del espectro.

Los parámetros de adquisición fueron descritos en la sección anterior *Adquisición de espectros*.

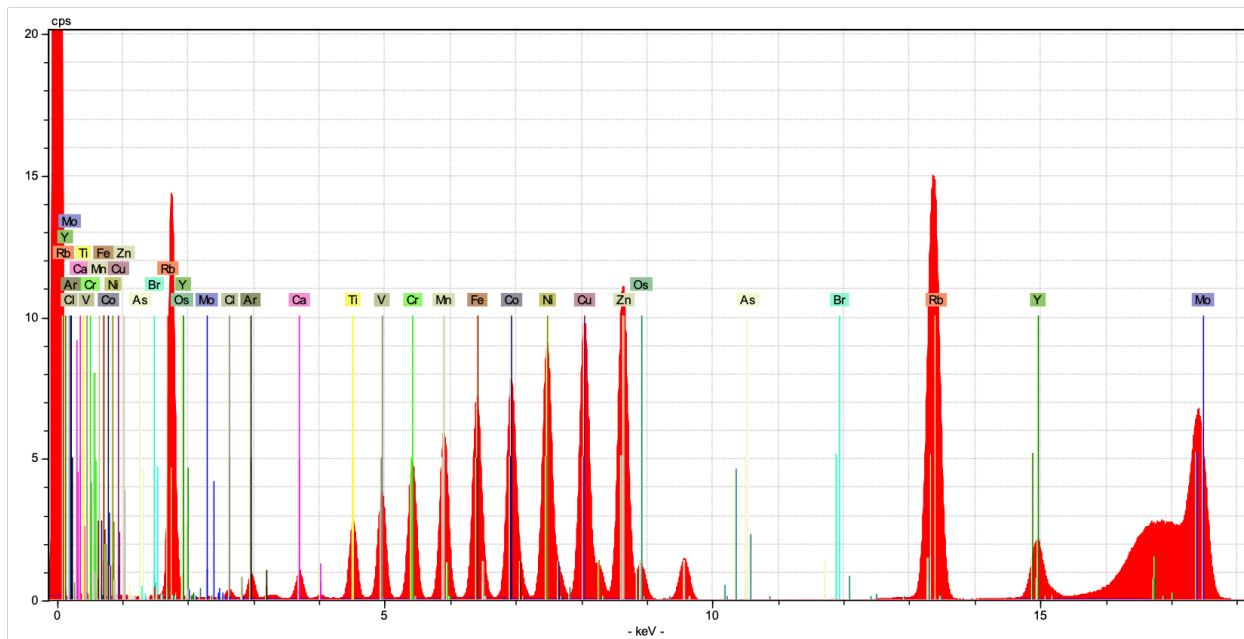


Figura 8 Espectro de disco estándar de calibración Kraft 2.

En la figura 9 podemos observar el espectro resultante de la adquisición del estándar de referencia Kraft. En el eje x encontraremos la energía fluorescente en keV y en el eje y los conteos por segundo en cps. Spectra 7 cuenta con la capacidad de indexar la energía fluorescente a cada uno de los elementos basado en la corrección de ganancia y los valores teóricos de fluorescencia de los elementos (para mayor información consultar el X-ray data booklet). Esta configuración de ejes permanecerá para todos los espectros mostrados en este trabajo, salvo explícito aviso.

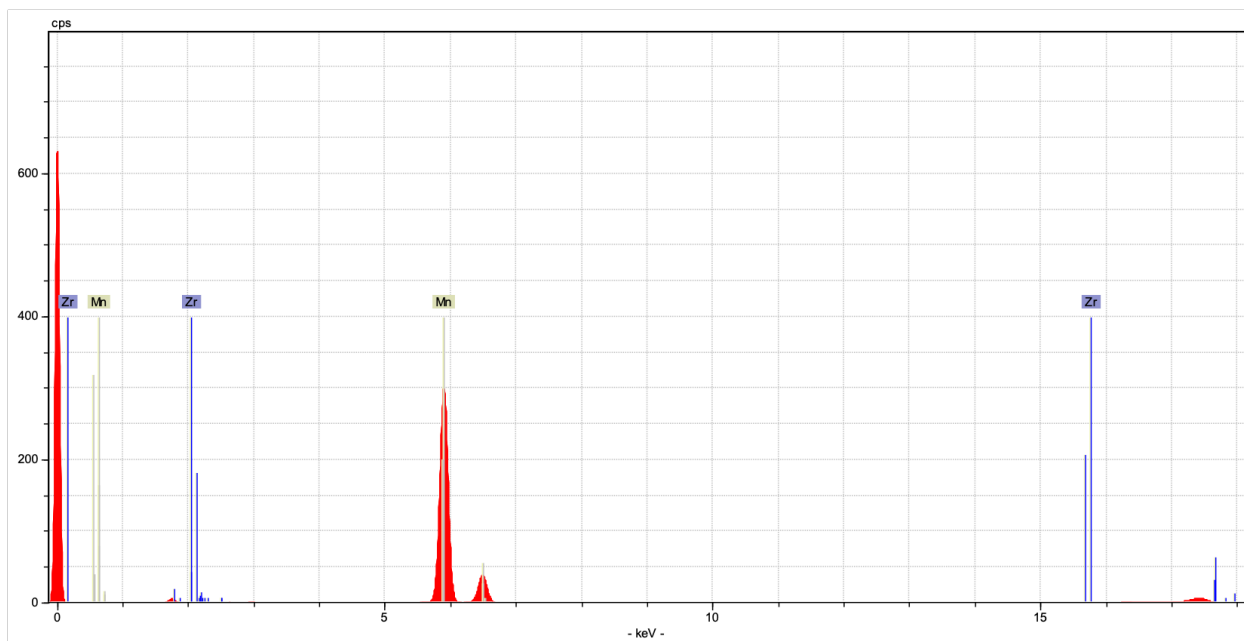


Figura 9 Espectro de disco estándar de referencia Mn.

En la figura 10 observamos el espectro del disco estándar de Mn utilizado para el ajuste de resolución del equipo, el punto máximo del pico mostrado se encuentra en 5.896 keV.

Para fines de claridad tomaremos como referencia del proceso el espectro de Mn. Una vez definido el elemento que analizaremos, debemos definir la ROI, el criterio utilizado en este trabajo es el lugar más cercano al punto máximo del pico que tenga menor cps. En la siguiente figura podemos observar lo descrito.

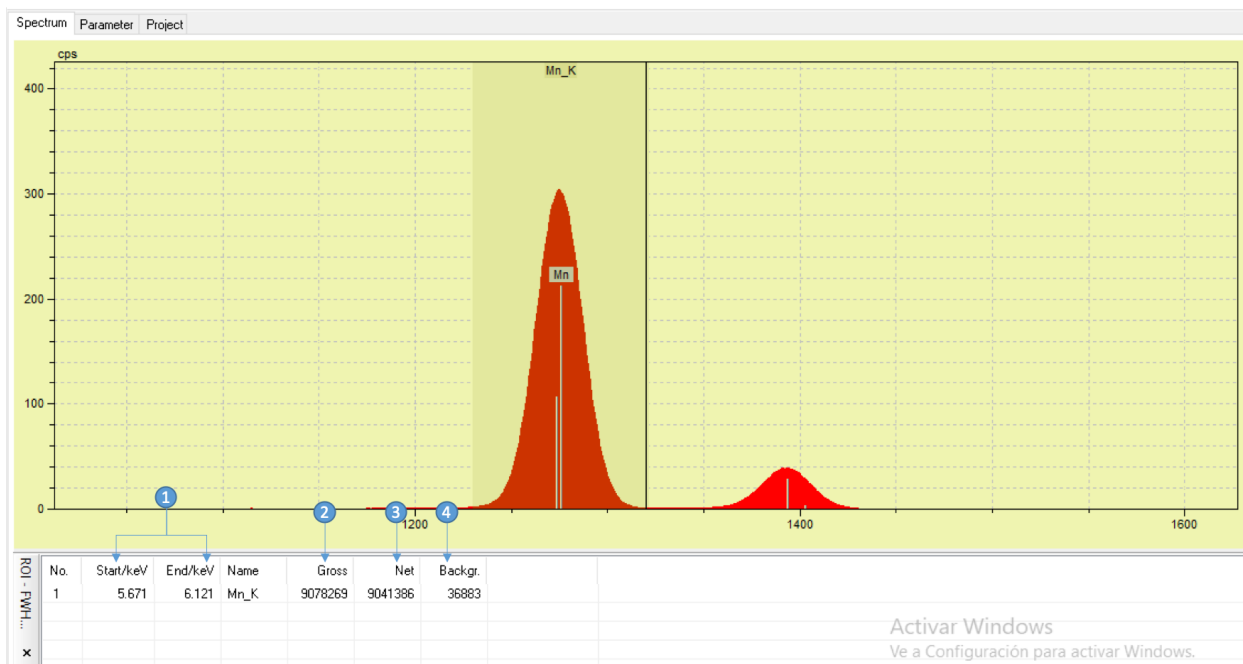


Figura 10 Selección de la región de interés en el disco estándar de referencia de Mn.

Para definir la ROI de forma precisa, se procedió a cambiar el espectro a la forma de canales, esto mediante las opciones brindadas en el software. En la parte inferior izquierda de la figura podemos observar los marcadores azules con los correspondientes números, a continuación se definirán cada una de las anotaciones:

1. Inicio y final de la ROI, nótese que a pesar de estar calibrado en canales el espectro el software hace un alusión a energía. Start/keV indica el punto de inicio de la ROI, End/keV respectivamente el final. Anteriormente se mencionó el criterio de selección de canales.
2. Gross muestra el número total de conteos en la ROI, esto se refiere a los conteos provenientes del ruido de fondo y a los conteos netos.
3. Net muestra los conteos netos en la ROI, es decir, los conteos totales menos los conteos del ruido de fondo.
4. Backgr muestra los conteos del ruido de fondo.

Una vez definido el proceso de selección de la ROI así como la extracción de los conteos gross, net y backgr se procede a extraer el FWHM del pico de Mn utilizando la función de análisis de pico incluida en el software.

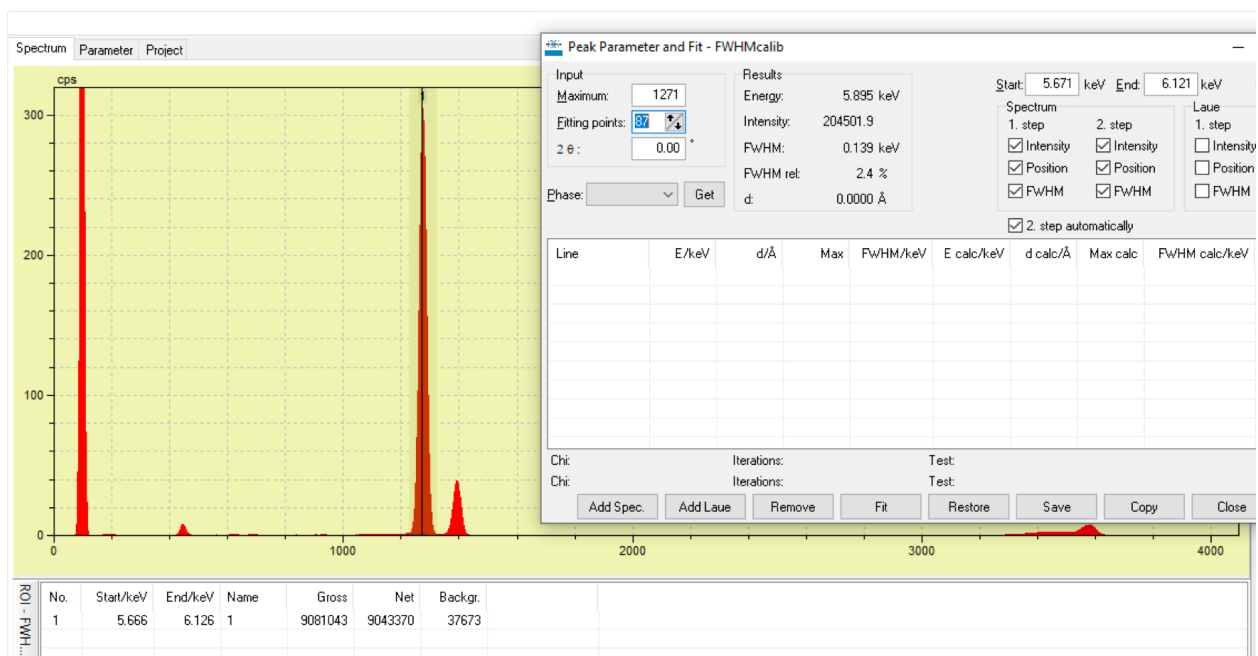


Figura 11 Configuración de la herramienta *Peak Parameter and Fit*.

En la figura de arriba podemos observar la función *Peak Parameter and Fit* esta función calcula el FWHM y nos muestra el punto máximo del pico (en keV), de esta forma podremos caracterizar el pico de Mn necesario para conocer la resolución del instrumento.

Este mismo proceso ha sido realizado para cada uno de los elementos de interés en este trabajo Mn, Ni, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Rb. En la siguiente figura podemos observar el mismo proceso para el disco kraft.

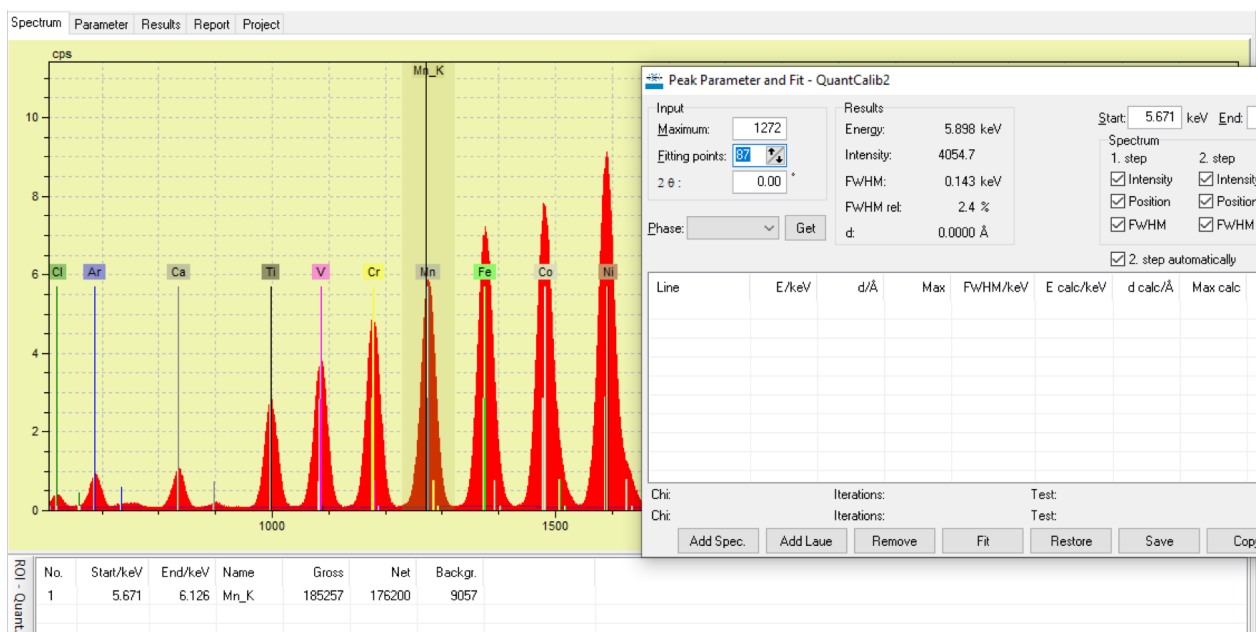


Figura 12 Configuración de Peak Parameter and Fit para el pico de Mn en el disco Kraft 2.

3.3 Extracción y arreglo de datos

Los datos han sido extraídos de forma manual del software a una hoja de Excel. Realizando un acomodo de forma cronológica.

Se definirá como día 1 a la primera calibración realizada al equipo, de forma consecutiva a cada calibración se le asignará un día hasta alcanzar los 6 años. En el diagrama de abajo podemos observar la distribución de días.

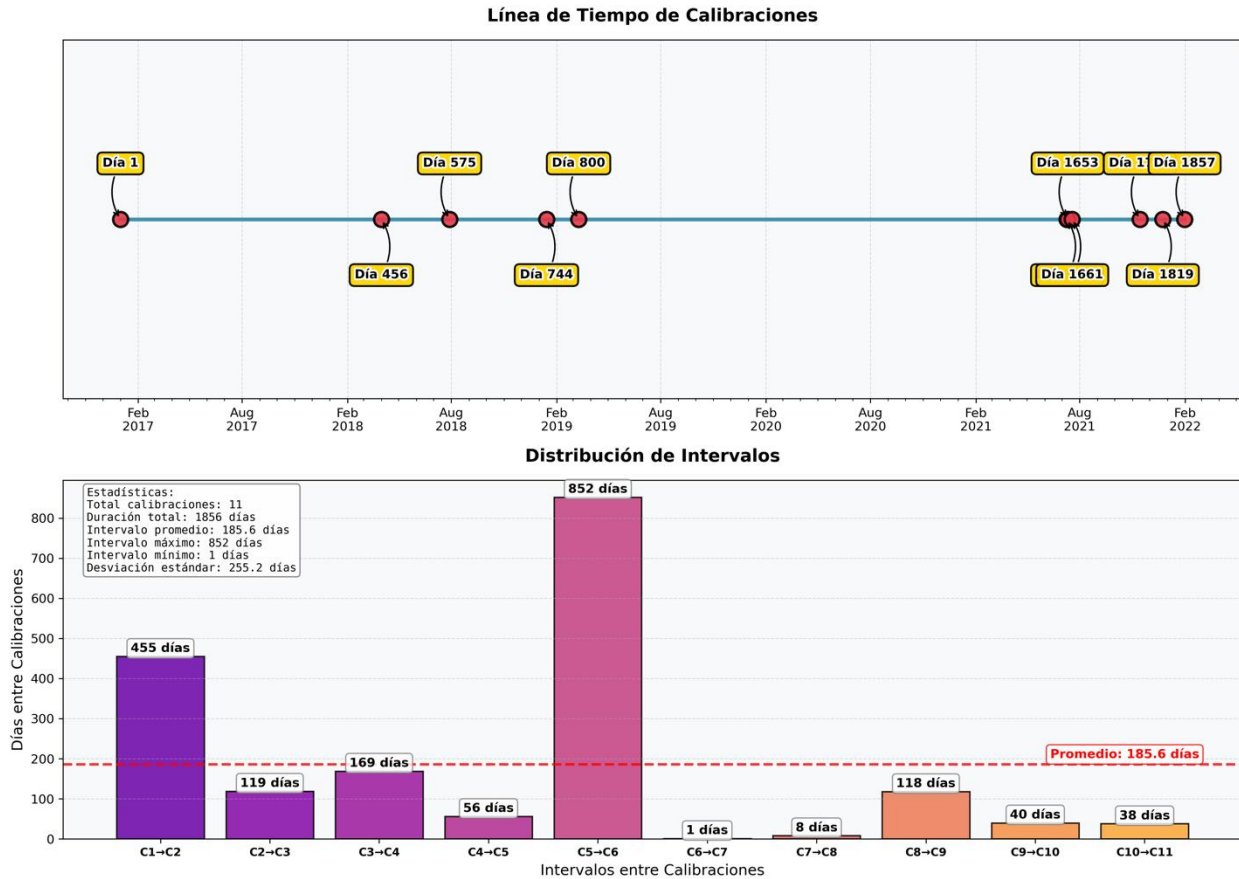


Figura 13 Arreglo y análisis de datos en orden temporal.

En la figura de arriba podemos observar una línea de tiempo de las calibraciones realizadas para el equipo por días, debajo, encontramos una gráfica de distribución de los intervalos entre cada calibración, definiendo C1, C2,...,C11 como cada una de las calibraciones, la grafica de barras ilustra los periodos entre cada calibración en días. El intervalo máximo de 852 días y el mínimo de 1 día, el promedio de calibraciones es de 185 días aproximadamente, contar con estos parámetros nos permite caracterizar de una forma fina el equipo y por consiguiente el detector.

Si se toma en cuenta el uso de este tipo de equipos en industrias de semiconductores, agrícolas o ambientales podría saltar a la vista de inmediato que 11 calibraciones no son demasiadas, ya que el uso de este equipo es designado para investigación básica y aplicada, es necesario establecer un parámetro de partida y monitoreo.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 Disco de Mn

Las dimensiones del analito son un parámetro que se debe de tomar en cuenta para realizar la espectrometría debido a que una altura mayor a 100 μm puede dañar la ventana de berilio del detector y acortar de manera considerable la vida útil del equipo.

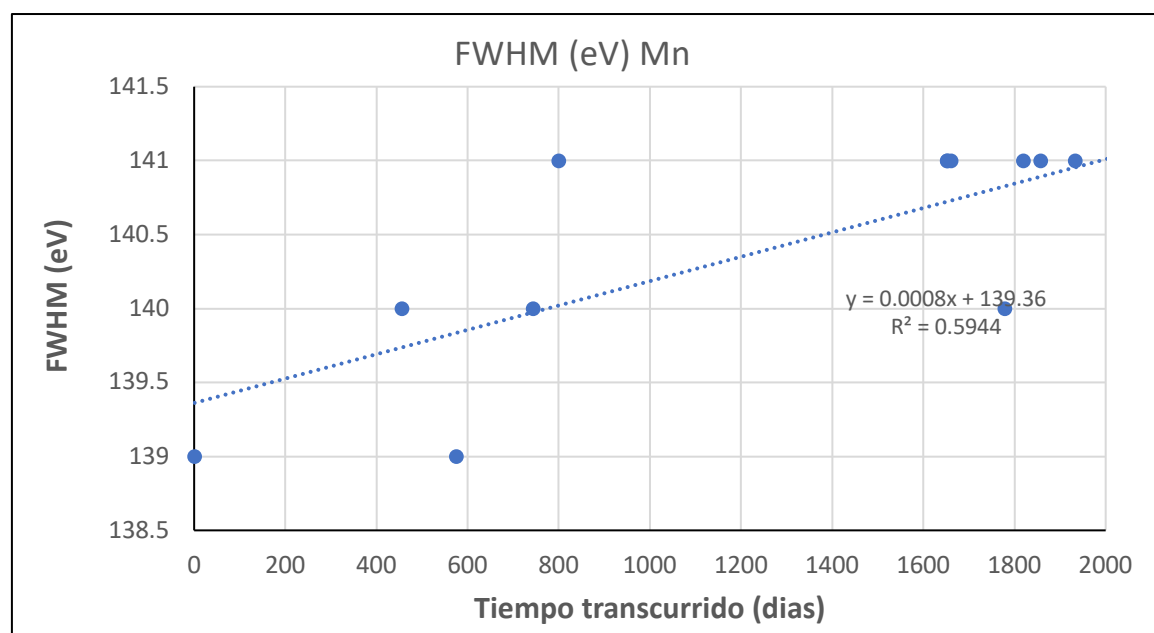


Figura 14 FWHM (ev) del disco de Mn para 7 años de datos.

En la figura 15 podemos observar los datos colectados para el disco estándar de Mn durante 7 años de calibración.

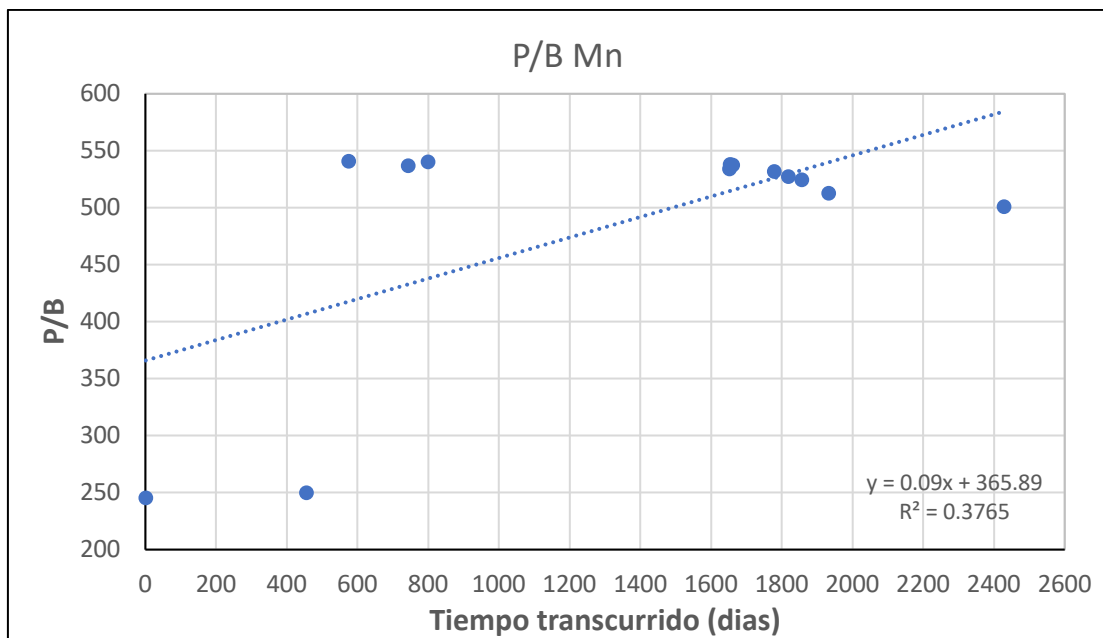


Figura 15 P/B de disco estándar de Mn durante 7 años de datos colectados.

En la figura 16 podemos observar la proporción P/B para el disco estándar de Mn, también se puede observar la regresión lineal que nos indica la tendencia de los datos colectados así como el ajuste R^2 del conjunto de datos.

Tabla 8 Datos de P/B y FWHM (eV) para los 7 años de calibraciones.

Días	P/B ratio	FWHM (eV)
1	245.14	139
456	249.66	140
575	540.60	139
744	537.07	140
800	540.07	141
1652	533.89	141
1653	538.08	141
1661	537.16	141
1779	531.78	140
1819	527.56	141
1857	524.39	141
1933	512.69	141
2428	501.1	141

4.2 Disco Kraft datos de Mn

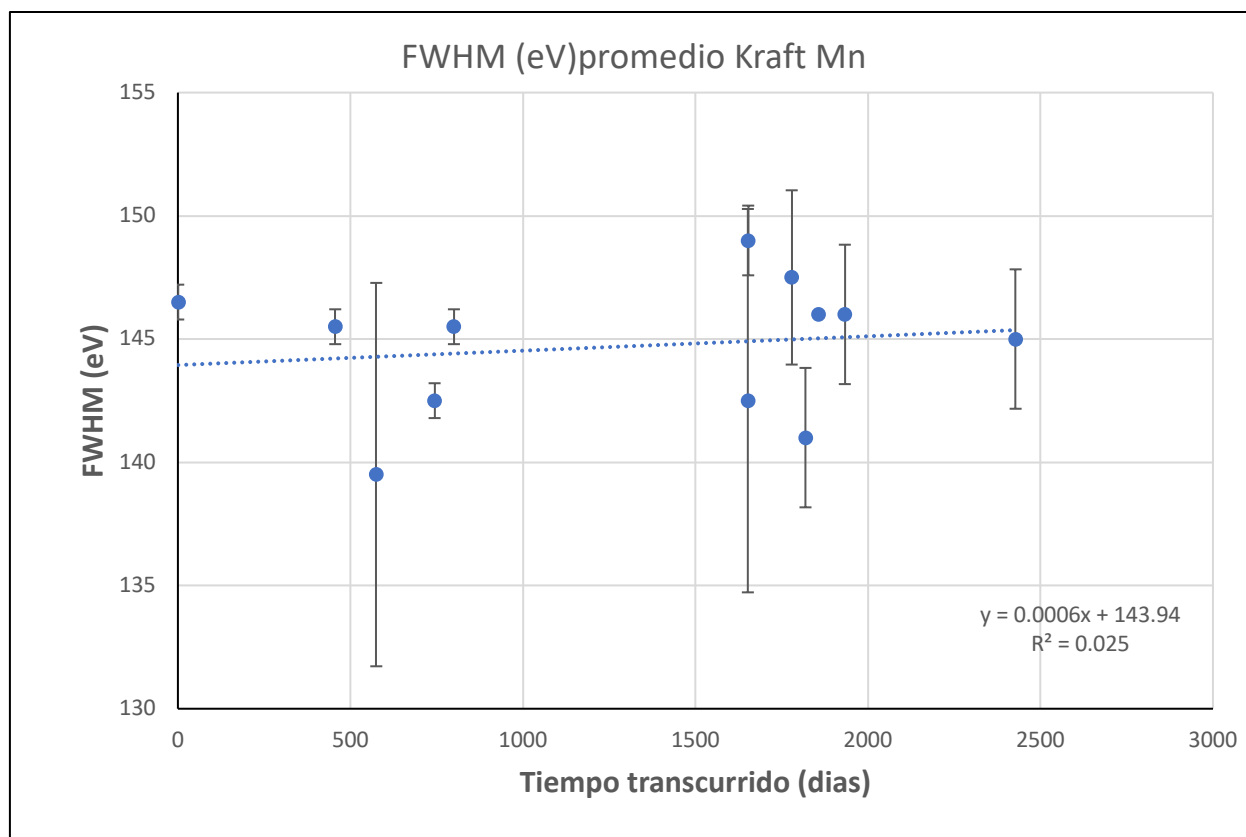


Figura 16 FWHM promedio de Mn en disco multielemental.

En la figura 17 podemos observar la distribución de los datos del FWHM promedio de Mn en el disco multielemental kraft. El ajuste de regresión lineal y el factor R^2 indican que la tendencia de los datos no se comporta de forma lineal, esto puede ser atribuido a la naturaleza de la muestra, debido a la complejidad de la matriz en el disco podemos observar una deformación en el pico.

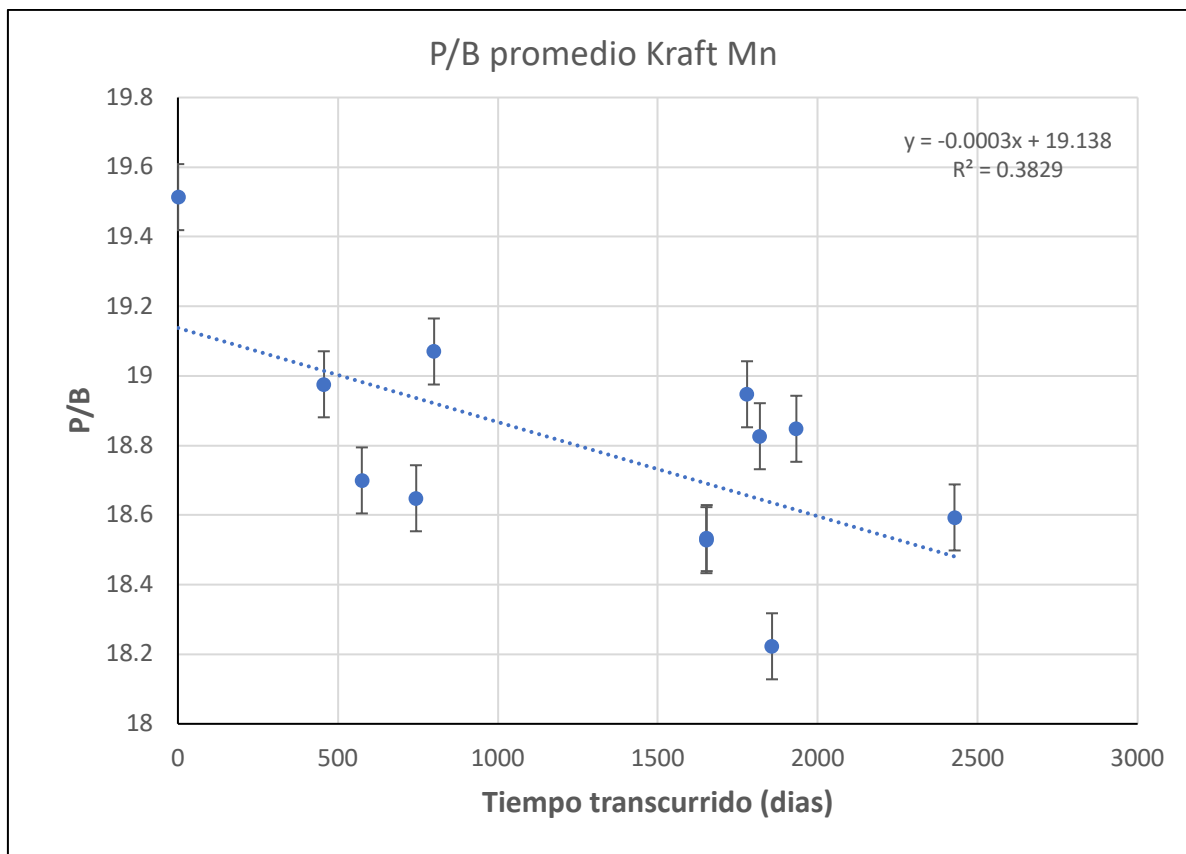


Figura 17 P/B promedio kraft Mn para los 7 años de datos colectados.

En la figura podemos observar los datos colectados para el P/B promedio kraft de Mn para el periodo de 7 años, por la regresión lineal y el ajuste R^2 podemos inferir que existe una leve tendencia en decaimiento del P/B. Esto nos puede sugerir una pérdida de la capacidad del detector para diferenciar este analito sobre el ruido de fondo.

Esto podría indicar un incremento leve en el ruido de fondo (es razonable sospechar este efecto por la matriz de la muestra).

Tabla 9 Datos de P/B y FWHM de Mn en los discos estándares Kraft.

Días	Promedio P/B	Promedio FWHM (eV)
1	19.5	146.5
456	18.9	145.5
575	18.6	139.5
744	18.6	142.5
800	19.0	145.5
1652	18.5	142.5
1653	18.5	149
1779	18.9	147.5
1819	18.8	141
1857	18.2	146
1933	18.8	146
2428	18.5	145

4.3 Disco de Ni

El elemento utilizado para la corrección de ganancia es el disco de Ni.

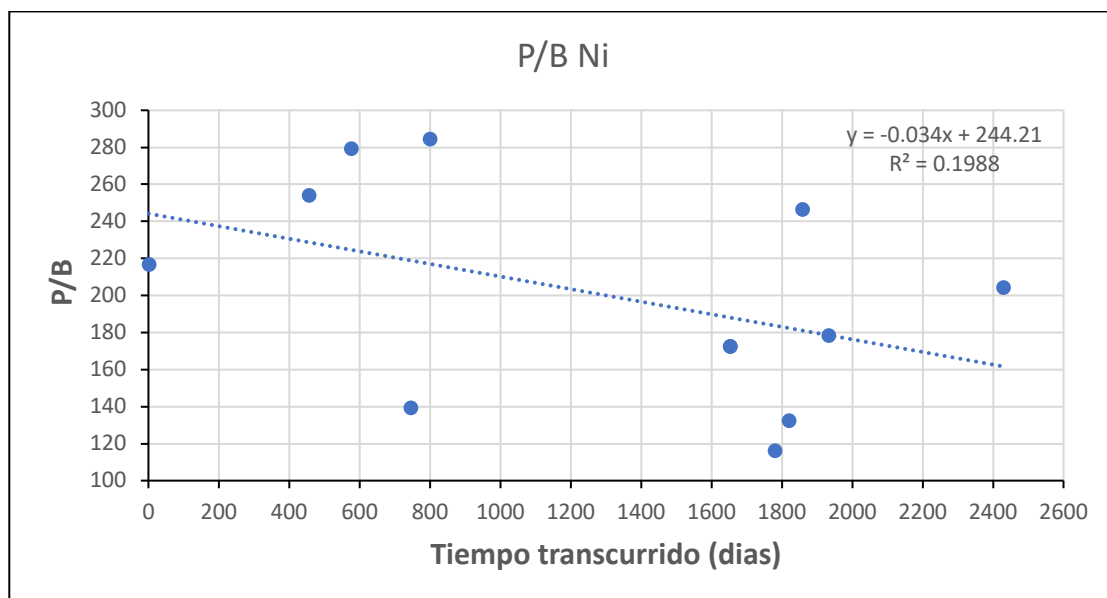


Figura 18 P/B del disco estándar de Ni a través de 7 años.

Para la sensibilidad partiremos de la siguiente formula:

$$S_{Ni} = \frac{N_{Ni}}{tIm} \quad (9)$$

Donde N_{Ni} es el número de impulsos neto de Ni (cts), t es tiempo de medición (s), I es la corriente del tubo de rayos x (mA) y m es la masa de Ni en el disco de calibración.

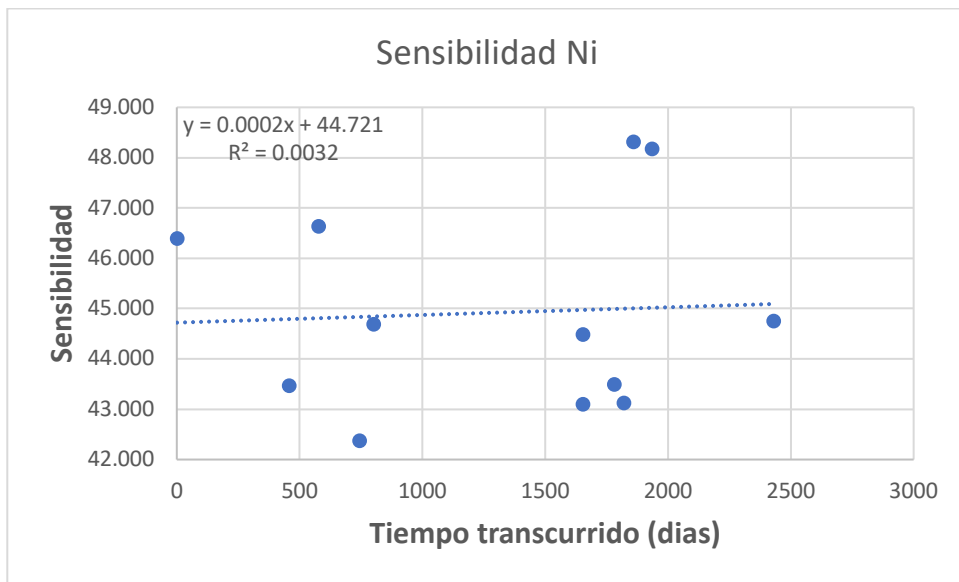


Figura 19 Sensibilidad de Ni en el disco estándar de calibración.

El ajuste lineal observado en la gráfica no muestra una tendencia significativa, aunque aparentemente una gran variación los valores oscilan entre 42 el min y 48 el max con un promedio de 44.9, esto nos da una vista de que no es muy grande la variación.

4.4 Datos de Ni en disco Kraft

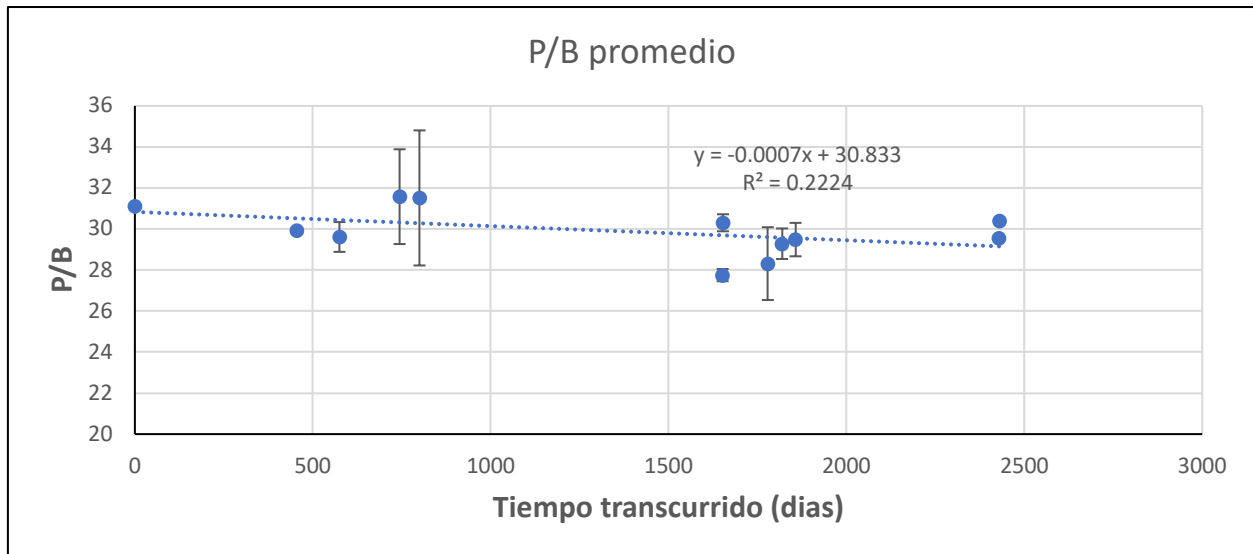


Figura 20 P/B promedio de Ni en los discos multielementales Kraft.

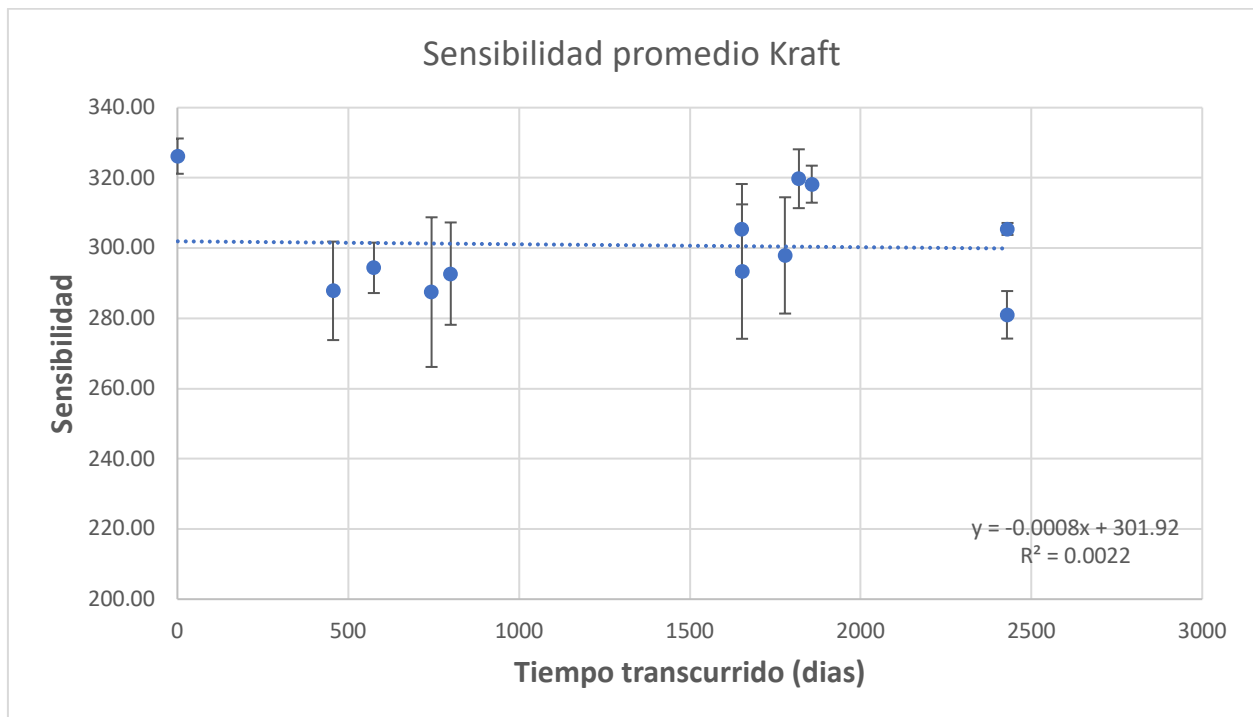


Figura 21 Sensibilidad promedio de Ni en los discos multielementales Kraft.

En la figura 21 podemos observar el P/B promedio de Ni en los discos de kraft, podemos observar un leve deterioro del coeficiente P/B lo que podría indicar un incremento del porcentaje de ruido observado en la medición, esto puede ser atribuido a la mayor cantidad de tiempo de exposición de la muestra a la irradiación.

En la Figura 22 observamos la sensibilidad del Ni promedio de los discos Kraft la desviación estándar de las mediciones es considerable, la matriz es compleja en este caso, los ajustes de la regresión lineal no son ideales en este caso. El valor min es de 305 y el max de 326 el promedio es de 300.

4.5 FWHM kraft

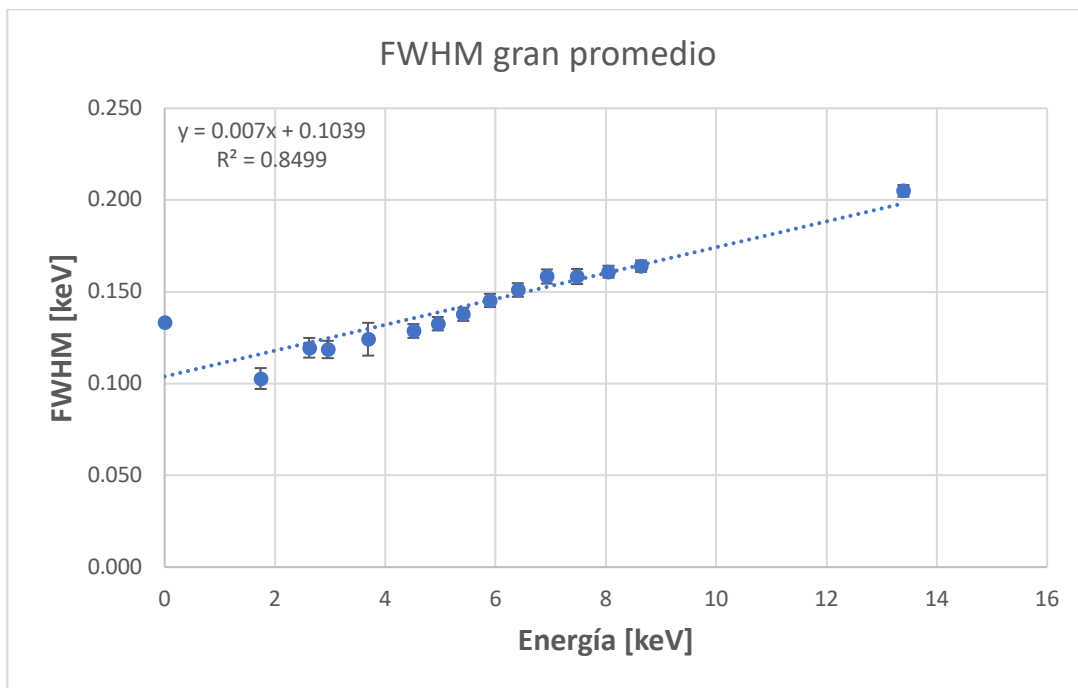


Figura 22 FWHM promedio de los elementos de los discos kraft.

En la figura 23 podemos observar la tendencia del FWHM de los elementos en los discos kraft, en esta ocasión el resultado es esperado conforme a lo que la literatura reporta, a un incremento de la energía se muestra un incremento del FWHM. El ajuste lineal y el factor R^2 muestran una clara tendencia al ensanchamiento del pico a altas energías. De acuerdo con la literatura los detectores SDD no son la mejor opción para altas energías.

4.6 Análisis de la detección de Ar en el arreglo experimental

En los discos de kraft descritos anteriormente no se encuentra el Ar, este elemento es parte de la composición del aire, el espectrómetro S2 picofox cuenta con una atmósfera de aire a diferencia de otro tipo de configuraciones de atmósfera controlada. El comportamiento del argón durante el tiempo podría darnos una idea sobre una posible modificación del arreglo óptico del equipo.

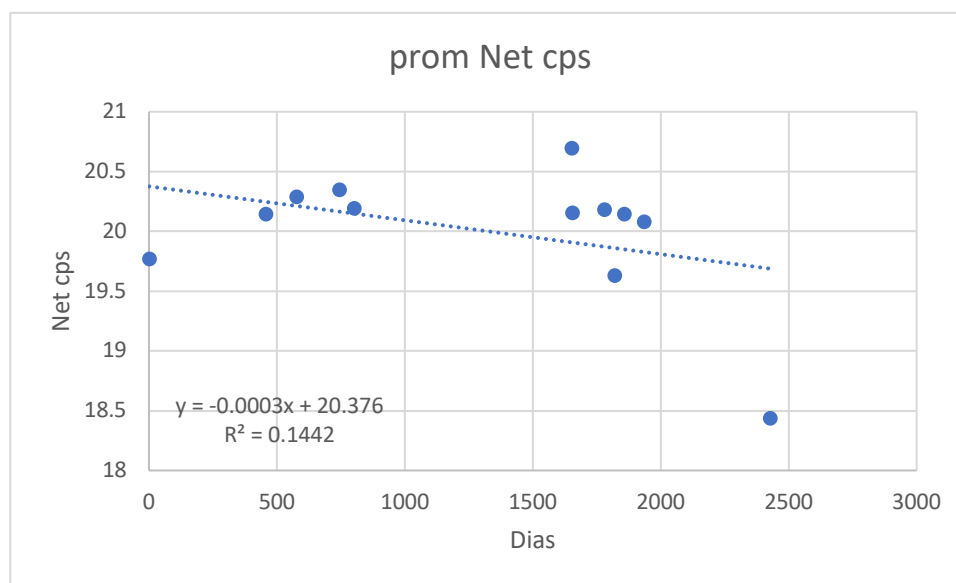


Figura 23 Net cps promedio de discos kraft.

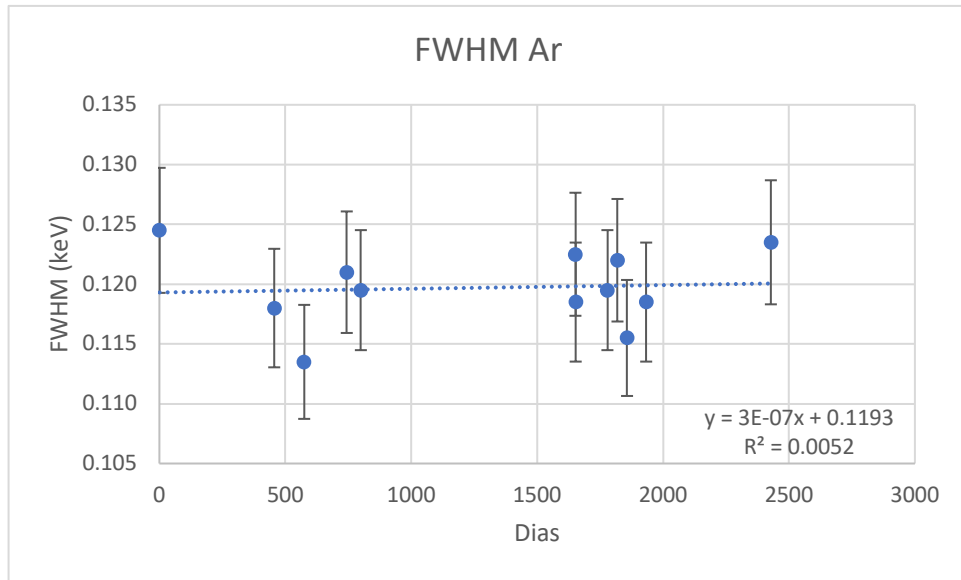


Figura 24 FWHM de los discos de kraft.

La figura 24 nos muestra los conteos por segundo registrados en la línea de emisión K_{α} de Ar. Se observa un decaimiento de los conteos de Ar, es interesante el último dato registrado ya que es menor que el primer dato observado en el estado “original” del espectrómetro.

En la figura 25 tenemos una regresión lineal, el ajuste R^2 en esta ocasión nos sugiera que no es el modelo adecuado de ajuste. Es necesario continuar con una hipótesis explorativa en este caso, para poder establecer una interpretación adecuada de los datos observados.

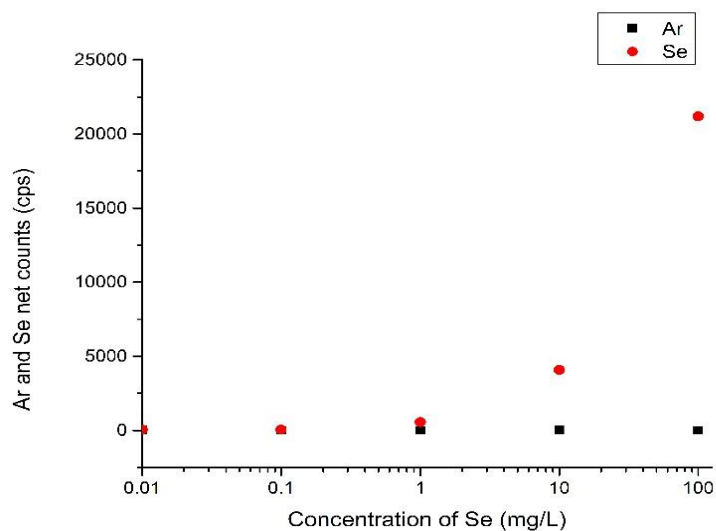


Figura 25 Net cps de Se y Ar a diferentes concentraciones.

En la figura 26 comparamos los conteos de selenio (Se) a diferentes concentraciones, de tal manera que se pueda observar el comportamiento del argón con un elemento de concentración conocida como referencia. Las concentraciones de Se fueron 0.01 mg/l, 0.1 mg/l, 1 mg/l, 10 mg/l y 100 mg/l.

Se observa un aparente comportamiento constante del Ar en las diferentes mediciones.

4.7 Colección incompleta de cargas (ICC)

La colección incompleta de cargas es una parte fundamental en la caracterización de detectores, por esta razón, se estimó la contribución de este factor al ensanchamiento del pico (FWHM) para todas las energías involucradas en el disco multielemental Kraft.

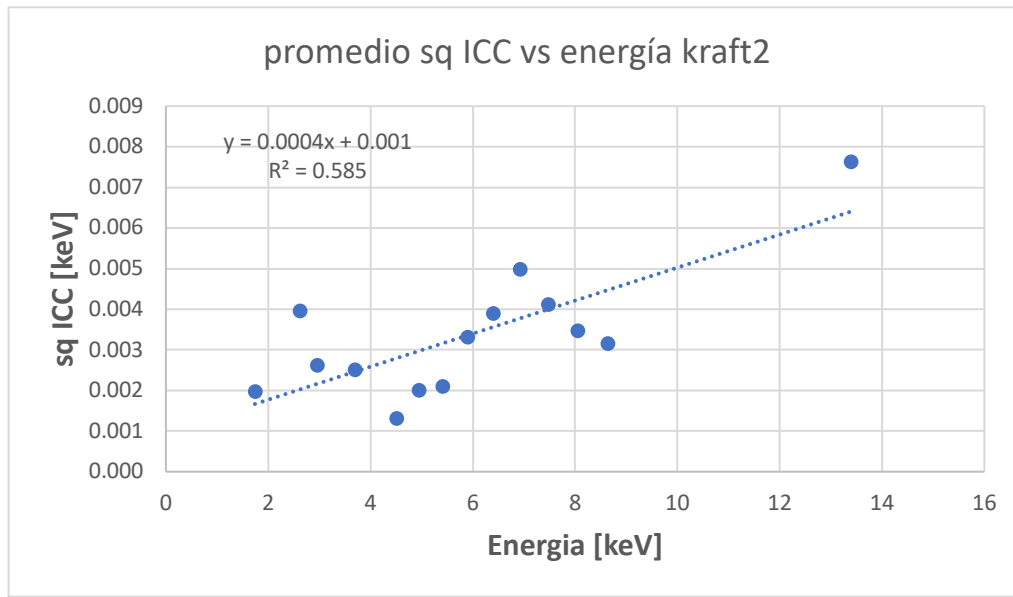


Figura 26 ICC del disco kraft 2.

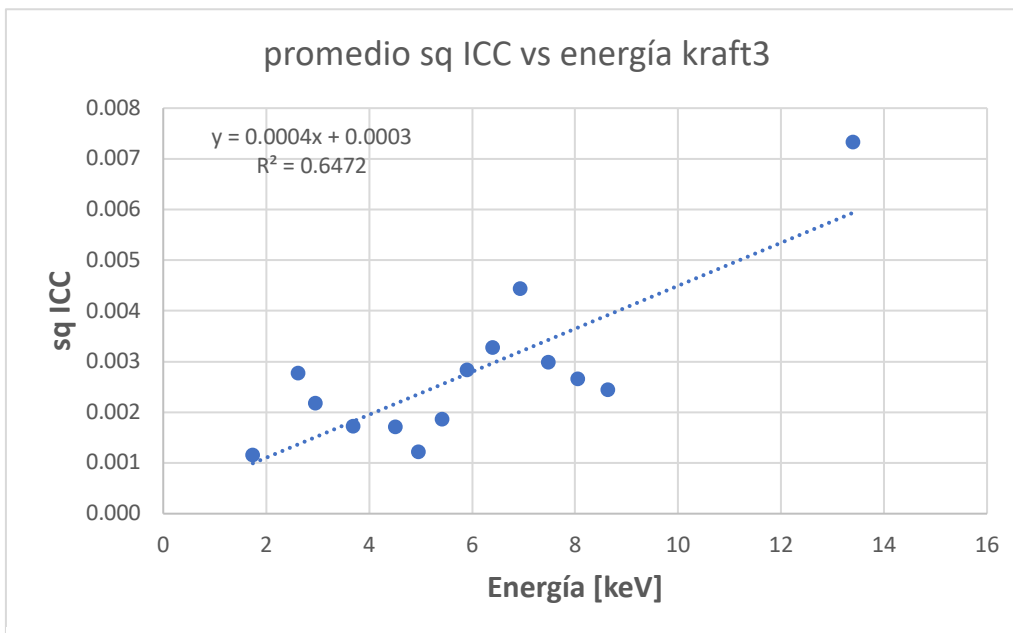


Figura 27 ICC del disco kraft 3

En la figura 27 y 28 podemos observar el promedio del ICC en todas las energías fluorescentes que se encuentran en los kraft. Los ajustes lineales y los factores R^2 (0.5 y 0.6 respectivamente) sugieren un incremento del ICC conforme incrementan las energías.

Se observa un fenómeno curioso entre los 7 y 9 keV donde a mayor energía el ICC decae incrementando de inmediato en la siguiente línea de emisión.

4.8 Ecuación de calibración de energía

La ecuación de calibración de energía del S2 picofox es:

$$E = 0.005004x - 0.4843 \quad (10)$$

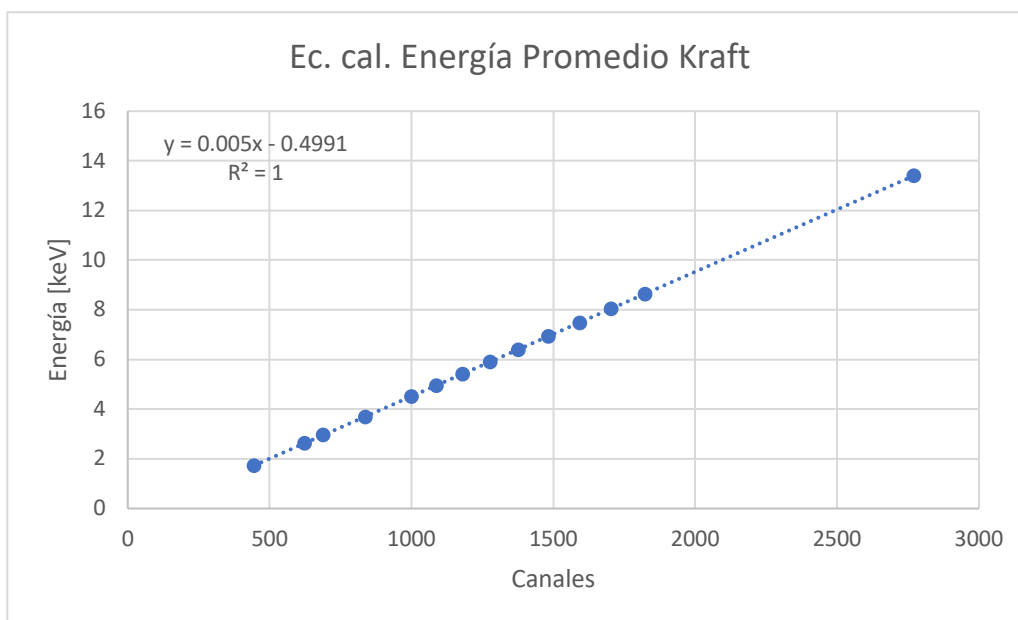


Figura 28 Ec. de Cal. de Energía promedio kraft

La ecuación de calibración obtenida de forma manual es:

$$E = 0.005x - 0.4991 \quad (11)$$

Los datos utilizados para realizar la figura 29 son:

Tabla 10 Datos obtenidos para la ecuación de calibración manual

Elemento	Energía XRDB	Ch (prom)
Si	1.739	445
Cl	2.622	621.8
Ar	2.957	688.6
Ca	3.691	836
Ti	4.51	999.4
V	4.952	1086.2
Cr	5.414	1179.6
Mn	5.898	1277
Fe	6.403	1375.2
Co	6.93	1482.2
Ni	7.478	1591.2
Cu	8.047	1702
Zn	8.638	1822
Rb	13.395	2769.4

Para verificar si existe alguna diferencia entre los valores arrojados por las ecuaciones de calibración utilizaremos los canales promedio y obtendremos la energía directamente de los cálculos.

Elemento	Ch	Manual	S7	Diferencia de energía (keV)	Diferencia de energía (eV)
Si	445	1.7259	1.74248	0.01658	16.58
Cl	621.8	2.6099	2.6271872	0.0172872	17.2872
Ar	688.6	2.9439	2.9614544	0.0175544	17.5544
Ca	836	3.6809	3.699044	0.018144	18.144
Ti	999.4	4.4979	4.5166976	0.0187976	18.7976
V	1086.2	4.9319	4.9510448	0.0191448	19.1448
Cr	1179.6	5.3989	5.4184184	0.0195184	19.5184
Mn	1277	5.8859	5.905808	0.019908	19.908
Fe	1375.2	6.3769	6.3972008	0.0203008	20.3008
Co	1482.2	6.9119	6.9326288	0.0207288	20.7288
Ni	1591.2	7.4569	7.4780648	0.0211648	21.1648
Cu	1702	8.0109	8.032508	0.021608	21.608
Zn	1822	8.6109	8.632988	0.022088	22.088
Rb	2769.4	13.3479	13.3737776	0.0258776	25.8776

La diferencia de energía entre las ecuaciones de calibración sugiere que el equipo realiza una corrección de ganancia a través del software Spectra 7.

El cambio entre las ecuaciones de calibración de energía puede sugerir diferentes situaciones, es necesario analizar a mayor profundidad estos detalles para poder obtener una conclusión de forma inapelable.

Capítulo 5

Conclusión

Este trabajo es una oportunidad de explorar los parámetros fundamentales del detector tipo SDD, se ha realizado un banco de datos que crecerá con el tiempo permitiendo detectar el desgaste del instrument (el cuál se ha encontrado minimo para este estudio) así como la pertinencia del uso de este instrumento en diversas aplicaciones que requieran de una precisión elevada.

Los aspectos remarcables son:

1. La estabilidad de los parámetros a través de los 7 años muestreados.
2. El FWHM de Mn no ha variado de forma considerable a través de los ciclos de uso y el tiempo propuesto.
3. La proporción P/B y sensibilidad en Ni son favorables para concluir el buen funcionamiento del detector.
4. El estudio del comportamiento de las cifras de mérito de Ar apoyará a detectar un incremento en la capa muerta del detector y puede ser usado como un estándar de calibración externo una vez caracterizado.
5. La colección de cargas incompletas es despreciable bajo las condiciones en las que se encuentra el detector, se sugiere un análisis extensivo a futuro para explicar lo observado en los rangos de 7-9 keV.

Bibliografía

1. Biassoni, M., Gugiatti, M., Capelli, S., Carminati, M., Cremonesi, O., Fiorini, C., Lechner, P., Mertens, S., Pagnanini, L., Pavan, M., & Pozzi, S. (2020). *Electron spectrometry with SDDs: a GEANT4 based method for detector response reconstruction*. <http://arxiv.org/abs/2003.11026>
2. Carvalho, M. L., Magalhães, T., Becker, M., & von Bohlen, A. (2007). Trace elements in human cancerous and healthy tissues: A comparative study by EDXRF, TXRF, synchrotron radiation and PIXE. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 62(9), 1004–1011. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.03.030>
3. De La Calle, I., Cabaleiro, N., Romero, V., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2013). Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 90, 23–54. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.10.001>
4. Fernández Ruiz, R. (2010). Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF): Una gran desconocida. *An. Química*, 106 (1)(January 2010), 5–12. <http://analesdecp22.webjoomla.es/index.php/AnalesQuimica/article/viewFile/319/312>
5. Fernández-Ruiz, R. (2014). TXRF Spectrometry as a Powerful Tool for the Study of Metallic Traces in Biological Systems. In *Development in Analytical Chemistry* (Vol. 1). www.seipub.org/dac
6. Fernández-Ruiz, R. (2014). TXRF Spectrometry as a Powerful Tool for the Study of Metallic Traces in Biological Systems. *Development in Analytical Chemistry*, 1, 1–14. www.seipub.org/dac
7. Fernández-Ruiz, R. (2022). <scp>TXRF</scp> spectrometry in the bioanalytical sciences: A brief review. *X-Ray Spectrometry*, 51(3), 279–293. <https://doi.org/10.1002/xrs.3243>
8. Klockenkämper, R., & von Bohlen, A. (2014). Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods. In R. Klockenkämper & A. von Bohlen (Eds.), *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods* (2nd editio, Vol. 9781118460). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118985953>
9. *Manual de usuario S2 PICOFOX™*. (2012). www.bruker.com
10. Marcó P., L. M., & Hernández-Caraballo, E. A. (2004). Direct analysis of biological samples by total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(8), 1077–1090. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.05.017>
11. Marguá, E., Jablan, J., Queralt, I., Bilo, F., & Borgese, L. (2022). Potential of total-reflection X-ray spectrometry for multielement analysis of biological samples using dilution or suspension sample preparation techniques. *X-Ray Spectrometry*, 51(3), 230–240. <https://doi.org/10.1002/xrs.3230>

12. Planeta, K., Kubala-Kukus, A., Drozd, A., Matusiak, K., Setkowicz, Z., & Chwiej, J. (2021). The assessment of the usability of selected instrumental techniques for the elemental analysis of biomedical samples. In *Scientific Reports* (Vol. 11, Issue 1). Nature Publishing Group UK. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82179-3>
13. Polgári, Z., Szoboszlai, N., Óvári, M., & Zár, G. (2011). Possibilities and limitations of the total reflection X-ray fluorescence spectrometry for the determination of low Z elements in biological samples. *Microchemical Journal*, 99(2), 339–343. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.002>
14. Ru, E., Limits, L., & Lld, T. (2007). Lab Report XRF 426 S2 PICOFOX Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy - Working Principles. *Spectroscopy*.
15. Sarapura, P., Gonzalez, M. F., Gonzalez, F., Morzan, E., Cerchietti, L., & Custo, G. (2019). Application of total X-Ray fluorescence to gunshot residue determination. *Applied Radiation and Isotopes*, 153. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108841>
16. Sgaramella, F., Miliucci, M., Bazzi, M., Bosnar, D., Bragadireanu, M., Carminati, M., Cargnelli, M., Clozza, A., Deda, G., De Paolis, L., Del Grande, R., Fiorini, C., Guaraldo, C., Iliescu, M., Iwasaki, M., King, P., Levi Sandri, P., Marton, J., Moskal, P., ... Curceanu, C. (2022). The SIDDHARTA-2 calibration method for high precision kaonic atoms x-ray spectroscopy measurements. *Physica Scripta*, 97(11). <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac95da>
17. Strel, C. (2006). Recent advances in TXRF. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41(5), 473–489. <https://doi.org/10.1080/10543400600809318>
18. Strüder, L., Lechner, P., & Leutenegger, P. (1998). Silicon drift detector - The key to new experiments. In *Naturwissenschaften* (Vol. 85, Issue 11, pp. 539–543). <https://doi.org/10.1007/s001140050545>
19. Subramanian, K. S. (2000a). Sample Preparation for Elemental Analysis of Biological Samples in the Environment. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (1st editio, pp. 1–23). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0861>
20. Subramanian, K. S. (2000b). Sample Preparation for Elemental Analysis of Biological Samples in the Environment. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0861>
21. Szoboszlai, N., Polgári, Z., Mihucz, V. G., & Zár, G. (2009). Recent trends in total reflection X-ray fluorescence spectrometry for biological applications. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 633, Issue 1, pp. 1–18). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.11.009>
22. Vitha, M. F., Klockenkämper, R., & Von Bohlen, A. (n.d.). *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications Total-Relection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods SECOND EDITION*.
23. von Bohlen, A., & Fernández-Ruiz, R. (2020). Experimental evidence of matrix effects in total-reflection X-ray fluorescence analysis: Coke case. *Talanta*, 209(November), 120562. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120562>

24. Wolff, N. L. R. W. H. (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>
25. Pashkova, G. V., & Revenko, A. G. (2015). A review of application of total reflection X-Ray fluorescence spectrometry to water analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50(6), 443–472. <https://doi.org/10.1080/05704928.2015.1010205>
26. Tugulan, L. C., Gradinaru, J., & Dului, O. G. (2016). An EDXRF and WDXRF intercomparison case study: Major elements content of dobrogea loess. *Romanian Journal of Physics*, 61(9–10), 1626–1634.
27. Çümen, H., Hatipoğullari, M. M., Akkuş, T., & Durdağı, S. P. (2019). *Analysis of Magnetic Field Effects on $K\alpha$ And $K\beta$ XRF Spectra of Selenide Compounds*. (Nsp 2018), 52–58.
28. Flay, N., & Leach, R. K. (2012). Application of the optical transfer function in X-ray computed tomography – a review. *National Physical Laboratory*, 41(November), 26.
29. Cone, B. M. (n.d.). *Are Selenium Levels Linked to Diabetes ?*
30. Khan, L. B., Read, H. M., Ritchie, S. R., & Proft, T. (2017). Artificial Urine for Teaching Urinalysis Concepts and Diagnosis of Urinary Tract Infection in the Medical Microbiology Laboratory †. *Journal of Microbiology & Biology Education*, 18(2), 1–6. <https://doi.org/10.1128/jmbe.v18i2.1325>
31. Life, P., & Sciences, A. (2004). *Concepts-of-ICP-OES-Booklet*. <https://doi.org/005446B>
32. Rodríguez Bolaños, R. de L. Á., Reynales Shigematsu, L. M., Jiménez Ruíz, J. A., Juárez Márquezy, S. A., & Hernández Ávila, M. (2010). [Direct costs of medical care for patients with type 2 diabetes mellitus in Mexico micro-costing analysis]. *Revista Panamericana de Salud Publica = Pan American Journal of Public Health*, 28(6), 412–420. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21308167>
33. Yim, S. D., Kim, S. J., Baik, J. H., Nam, I., Mok, Y. S., Lee, J.-H., ... Oh, S. H. (2004). Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR Process . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(16), 4856–4863. <https://doi.org/10.1021/ie034052j>
34. Porikli, S., & Kurucu, Y. (2012). Determination of Chemical State and External Magnetic Field Effect on the Energy Shifts and X-Ray Intensity Ratios of Yttrium and Its Compounds. *Radioisotopes - Applications in Physical Sciences*. <https://doi.org/10.5772/20757>
35. Chandrasekaran, K., Ranjit, M., & Arunachalam, J. (2009). Determination of inorganic selenium species [Se(IV) and Se(VI)] in tube well water samples in Punjab, India. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 21(1), 15–22. <https://doi.org/10.3184/095422909X416405>
36. Greaves, E. D., Marcó Parra, L. M., Rojas, A., & Sajo-Bohus, L. (2000). Determination of platinum levels in serum and urine samples from pediatric cancer patients by TXRF. *X-Ray Spectrometry*, 29(5), 349–353. [https://doi.org/10.1002/1097-4539\(200009/10\)29:5<349::AID-XRS434>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1097-4539(200009/10)29:5<349::AID-XRS434>3.0.CO;2-8)
37. Determination of trace elements in blood samples by TXRF analysis. (2004). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259(3), 511–514. <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000020928.45385.5f>
38. Hernández-ávila, M. (2013). Diabetes Mellitus en Mexico. El estado actual de la epidemia. *Salud Pública de México*, 55(2), 129–136.

39. Ayala, R. E., Alvarez, E. M., & Wobrauschek, P. (1991). Direct determination of lead in whole human blood by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 46(10), 1429–1432. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(91\)80193-7](https://doi.org/10.1016/0584-8547(91)80193-7)
40. Leitão, R. G., Palumbo, A., Souza, P. A. V. R., Pereira, G. R., Canellas, C. G. L., Anjos, M. J., ... Lopes, R. T. (2014). Elemental concentration analysis in prostate tissues using total reflection X-ray fluorescence. *Radiation Physics and Chemistry*, 95, 62–64. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.12.044>
41. Redus, R., & Huber, A. (2012). Figure of merit for spectrometers for EDXRF. *X-Ray Spectrometry*, 41(6), 401–409. <https://doi.org/10.1002/xrs.2420>
42. Fernández Ruiz, R. (2010). Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF): una gran desconocida. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, (1), 5–12.
43. Wolff, N. L. R. W. H. (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>
44. Gonzalez, M., Tapia, L., Alvarado, J., Tornero, J. D., & Fernandez, R. (1999). intracellular determination of elements in mammalian cultured cells by TXRF. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 885.
45. Abraham, J. A., Sánchez, H. J., Valentinuzzi, M. C., & Grenón, M. S. (2010). Influence of smoking on the elemental composition of oral fluids: A TXRF approach. *X-Ray Spectrometry*, 39(6), 372–375. <https://doi.org/10.1002/xrs.1278>
46. Stockman, M. I. (2015). Nanoplasmonic sensing and detection. *Science*, 348(6232), 287–288. <https://doi.org/10.1126/science.aaa6805>
47. Kaur, K., & Mittal, R. (2014). Measurement of shift in K X-ray peak energies of potassium and calcium in different compounds using EDXRF. *The European Physical Journal Applied Physics*, 68(3), 30701. <https://doi.org/10.1051/epjap/2014140235>

Jorge Luis Rodríguez Alejandro

Evaluación del rendimiento a largo plazo de un detector SDD para espectrometría de fotones.pdf

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:526386379

Fecha de entrega

11 nov 2025, 8:44 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

11 nov 2025, 8:53 a.m. GMT-6

Nombre del archivo

Evaluación del rendimiento a largo plazo de un detector SDD para espectrometría de fotones.pdf

Tamaño del archivo

2.7 MB

72 páginas

12.962 palabras

71.387 caracteres

17% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

- 16%  Fuentes de Internet
- 9%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
14 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Doctorado en Ciencias en Ingeniería Física	
Título del trabajo	Evaluación del rendimiento a largo plazo de un detector SDD para espectrometría de fotones	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Jorge Luis Rodríguez Alejandre	0708183c@umich.mx
Director	Dra. Nabanita Dasgupta-Schubert	nabanita.schubert@umich.mx
Codirector	Dr. Vivechana Agarwal	vagarwal@uaem.x
Coordinador del programa	Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa	doc.cs.ingenieria.fisica@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	no	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	no	
Traducción a otra lengua	no	
Revisión y corrección de estilo	no	
Análisis de datos	no	
Búsqueda y organización de información	si	
Formateo de las referencias bibliográficas	no	
Generación de contenido multimedia	no	
Otro	no	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Jorge Luis Rodríguez Alejandre
Lugar y fecha	Morelia, Mich. 11 de noviembre de 2025