



ISSN 2178-4507

LFNATEC

Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada

Volume 09, Número 02 Maio de 2005 - 1ª Edição Londrina - Paraná

LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada

ISSN 2178-4507

COMISSÃO EDITORIAL (LFNA- UEL) Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni Prof. Dr. Otávio Portezan Filho Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello Prof. Dr. Paulo Sérgio Parreira

APOIO TÉCNICO: Msc. Fábio Lopes

ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO Camila Veiga

EDITORAÇÃO WEB Eduardo Galliano

CORRESPONDÊNCIA

LABORATÓRIO DE FÍSICA NUCLEAR APLICADA Departamento de Física Centro de Ciências Exatas Universidade Estadual de Londrina CEP 86055 - 900 Caixa Postal 6001 Londrina – Paraná

TELEFONES

(43) 3371-4169 (43) 3371-4736

FAX (43) 3371-4166

EMAIL: appoloni@uel.br HOMEPAGE: http://www.fisica.uel.br/gfna/ publictec.html

Os artigos aqui publicados são de inteira responsabilidade dos autores e seus colaboradores, sempre identificados em cada texto. A reprodução parcial ou total do conteúdo aqui publicado, para fins que não sejam educacionais, de divulgação científica e não comerciais, é proibida.

UTILIZAÇÃO DE SOFTWARES EM ANÁLISES ESPECTRAIS DE XRF

MARCELO ESTEVAM

Universidade Estadual de Londrina, CCE, Departamento de Física, C.P 6001, CEP 86051-990, Londrina, Brasil. Contato: marceloestevam@yahoo.com.br



Agradecimentos

Prof^o. Dr. Paulo Sérgio Parreira pela leitura cuidadosa dos originais e sugestões de melhoria do texto.

Prof^o. Dr. Carlos Roberto Appoloni pela correção dos originais e incentivo.

Prof^a. Esp. Jaquelini Nishida pela revisão da sintaxe.

Prefácio

A principal intenção na elaboração desse material é facilitar o aprendizado de novos usuários na análise de espectros em XRF via software (WinQXAS, QXAS e WinSPEDAC). Estes softwares são fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), <http://www.iaea.or.at/>. Críticas ou sugestões enviar para: marceloestevam@yahoo.com.br

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	2
1.1	Sistemas de Análise Quantitativa de Raios-X	2
1.2	Avaliação de WinQXAS e AXIL	3
2	INSTALAÇÃO DO SOFTWARE AXIL	3
2.1	Instalação através dos arquivos de instalação (recomendado)	3
2.2	Instalação através dos arquivos online da IAEA	4
2.3	Instalação através de arquivos sem auto-instalação	4
3	INSTALAÇÃO DO SOFTWARE WINQXAS	5
4	INSTALAÇÃO DO SOFTWARE WINSPEDAC	5
5	CONVERTENDO FORMATOS DE ARQUIVOS	5
5.1	Conversão de arquivos através do software WinSPEDAC	6
5.2	Conversão de arquivos através do software AXIL	8
6	CALIBRAÇÃO DO SOFTWARE WINQXAS – CRIANDO O	
	MODELO	10
7	ANÁLISE DE ESPECTROS COM O SOFTWARE WINQXAS	19
8	CALIBRAÇÃO E ANÁLISE DE ESPECTROS UTILIZANDO O	
	SOFTWARE AXIL	26
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
AP. A	PRINCIPAIS COMANDOS DO SOFTWARE WINQXAS	42
A. 1	MENU PRINCIPAL	42
A. 1.1	Menu File (menu principal)	43
A. 1.2	Menu library (menu principal)	44
A. 1.3	Menu Model (menu principal)	44
A. 1.4	Menu View (menu principal)	45
A. 1.5	Menu Espectra (menu principal)	46
A. 1.6	Menu Simple Qxas (menu principal)	47

Menu Window (menu principal)	48
Menu Help (menu principal)	49
BARRA DE TÍTULO	49
BARRA DE FERRAMENTAS PRINCIPAL	49
Barra de ferramentas show e análises	50
EXTENSÕES ESPECÍFICAS	51
INFORMAÇÕES GERAIS	53
BIBLIOTECA DE RAIOS X: INFORMAÇÃO GERAL	53
PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO	57
PARÂMETROS DE AJUSTE DE CONTROLE	58
PROVA DE ABSORÇÃO	59
(FUNNY) FILTRO DE ABSORÇÃO	62
ABSORÇÃO DO FILTRO	63
PARÂMETROS DE FUNDO	64
CARACTERÍSTICAS DO DETECTOR	65
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	66
COMANDO PARA EDITAR A BIBLIOTECA (MENU	
BIBLIOTECA)	68
MARQUE LINHAS DE RAIOS X - MARQUE KLM (MENU	
ESPECTROS)	68
DEFININDO ROI (MENU ESPECTROS)	70
EXIBIR RELATÓRIO (MENU ESPECTROS)	71
EXIBIR RELATÓRIO COMPLETO (MENU ESPECTROS)	72
MOSTRAR RESÍDUOS (MENU ESPECTROS)	73
	Menu Window (menu principal) Menu Help (menu principal) BARRA DE TÍTULO BARRA DE FERRAMENTAS PRINCIPAL Barra de ferramentas show e análises EXTENSÕES ESPECÍFICAS INFORMAÇÕES GERAIS BIBLIOTECA DE RAIOS X: INFORMAÇÃO GERAL PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO PARÂMETROS DE AJUSTE DE CONTROLE PROVA DE ABSORÇÃO (FUNNY) FILTRO DE ABSORÇÃO ABSORÇÃO DO FILTRO PARÂMETROS DE FUNDO CARACTERÍSTICAS DO DETECTOR CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS COMANDO PARA EDITAR A BIBLIOTECA (MENU BIBLIOTECA) MARQUE LINHAS DE RAIOS X - MARQUE KLM (MENU ESPECTROS) DEFININDO ROI (MENU ESPECTROS) EXIBIR RELATÓRIO COMPLETO (MENU ESPECTROS) MOSTRAR RESÍDUOS (MENU ESPECTROS)

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sistemas de Análise Quantitativa de Raios-X

A sigla QXAS (Quantitative X-ray Analysis System) indica os conteúdos do pacote de software que visam melhorar a avaliação de dados em XRF. A primeira versão do sistema de QXAS foi para MS-DOS (Microsoft Corp.), esse sistema operacional foi elaborado e patrocinado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), por um grupo chefiado pelo Prof^o. Dr. P. Van Espen da Universidade de Antuérpia, Bélgica em 1987 a 1994. O sistema QXAS foi posteriormente desenvolvido, principalmente nos Laboratórios da IAEA em Seibersdorf, este software foi extensivamente testado em atividades de laboratório, para a determinação das áreas líquidas de picos de linhas características de interesse. Para o procedimento de quantificação existem vários métodos, de acordo com a necessidade do usuário, só o mais simples é implementado nestes softwares.

Para Windows 95 a 98 (Microsoft Corp.) foi desenvolvido uma versão do sistema de QXAS, o WinQXAS, este é o resultado de esforços contínuos da Agência Internacional de Energia Atômica para ajudar os laboratórios do mundo inteiro, em técnicas analíticas de espectroscopia de raio X, onde são aplicadas análise elementar de amostras diferentes.

O WinQXAS é escrito em C++, com exceção de algumas seqüências de dados que são escritas em FORTRAN, WinQXAS é um sistema de software modular. Este sistema pode ler espectros de raios X experimentais em formato IAEA (*.spe), o formato em MS-DOS do QXAS, gera arquivos de modelo para análise de fotopicos (*.inp); de resultados das áreas dos fotopicos (*.asr , para serem utilizados em análises de concentração); (*.out para impressão); de resultados para gerar gráficos de espectros (*.dmp).

O sistema inteiro está livremente disponível na Seção de Física da Agência Internacional de Energia Atômica.

Você também pode encontrar informação sobre uso de WinQXAS e novos lançamentos pela rede no endereço <<u>http://www.iaea.or.at</u>>

1.2 Avaliação de WinQXAS e AXIL

Por motivo de velocidade deve-se utilizar um computador classe processador PENTIUM com no mínimo 16MB de memória RAM.

Esses softwares oferecem um ambiente no qual tarefas bastante complexas relativo à avaliação e processamento de espectros de raios X podem ser executados. Para obter experimentalmente informação qualitativa e quantitativa de espectros de raios X, devem ser seguidas seqüências específicas de ações sucessivas. Estas ações são descritas neste guia.

2 INSTALAÇÃO DO SOFTWARE AXIL

A versão distribuída atualmente possui uma instalação automática, portanto para utilizar o software siga os passos descritos abaixo, nos itens 2.1 ou 2.2.

2.1 Instalação através dos arquivos de instalação (recomendado)

a) No CD-ROM de instalação, na pasta QXAS, são nomeados como d1
 e d2, os arquivos de instalação. Extraia os arquivos em dois disquetes. Insira o disquete d1 no drive de disquetes e reinicie o computador no modo MS-DOS.

b) Digite: A:\ install

c) Siga atentamente todos os passos descritos na instalação, quando esta for finalizada, insira o disquete d2, e repita a operação (b), com o disquete d2, (na instalação algumas vezes o comando <Esc> significa confirmar).

d) No disquete d2 algumas funções são opcionais, recomenda-se que sejam selecionadas todas as opções e finalize teclando <Esc> para confirmar.

e) Retorne ao ambiente operacional (Windows) digitando exit.

f) Na raiz do seu disco rígido (C:) foi criado uma pasta chamada Axil, dentro desta pasta abra a pasta Bin e localize o aplicativo Axil, recomenda-se que se faça um atalho na área de trabalho para facilitar.

2.2 Instalação através dos arquivos on-line da IAEA

a) Faça o download dos arquivos disponíveis no site da IAEA.

b) Salve os dois arquivos e extraia em dois disquetes utilizando programas do tipo Zip, e siga os passos descritos no item 2.1.

2.3 Instalação através de arquivos sem auto-instalação

Algumas versões antigas da instalação do aplicativo AXIL não possuem as rotinas responsáveis pela auto-instalação, desta forma você deverá seguir os passos descritos abaixo:

 a) Copie todos os arquivos e diretórios para o seu disco rígido, menos o arquivo <setup.ax>.

b) Copie o arquivo <setup.ax>, na raiz do disco.

c) Inclua o caminho c:\axil\bin no arquivo <autoexec.bat>, na raiz do seu computador.

3 INSTALAÇÃO DO SOFTWARE WINQXAS

 a) No CD-ROM de instalação existe uma pasta chamada WinQXAS, esta pasta contém um arquivo executável que é alto explicativo, através dele toda o processo de instalação é concluído. O arquivo de instalação também pode ser obtido no site da IAEA.

b) É recomendado que a instalação seja do tipo completa, assegurandose assim que o programa será totalmente instalado, inclusive suas sub-rotinas.

4 INSTALAÇÃO DO SOFTWARE WINSPEDAC

 a) No CD-ROM de instalação existe uma pasta chamada WinSPEDAC, esta pasta contém um arquivo executável que é alto explicativo, através dele toda o processo de instalação é concluído. O arquivo de instalação também pode ser obtido através do site da IAEA.

b) É recomendado que a instalação seja do tipo completa, assegurandose assim que o programa será totalmente instalado, inclusive suas sub-rotinas.

5 CONVERTENDO FORMATOS DE ARQUIVOS

Para utilizar os programas WinQXAS ou AXIL, os arquivos de espectros devem estar no formato *.spe (formato IAEA), geralmente estes espectros são salvos durante a aquisição de dados como *.asc. É necessário um programa que converta esses arquivos. O software AXIL possui uma função para converter arquivos, já o software WinQXAS não possui essa função, assim os arquivos devem ser convertidos ou no software AXIL ou no software WinSPEDAC.

5.1 Conversão de arquivos através do software WinSPEDAC

Para utilizar o software WinSPEDAC na conversão de arquivos siga os passos descritos abaixo:

a) No menu principal selecione a opção <SPEDAC Batch Processing>,
 e selecione <Convert to IAEA format>, como mostra a figura 1.



Figura 1. Software WinSPEDAC.

b) Selecione a opção ASC II - uma coluna, como mostra a figura 2:

WinSPEDAC			_ 8
<u>File SPEDAC Batch Processing View</u>	<u>H</u> elp		
	? î ?		
Batch conver Examinar:	rsion to IAEA Spectra	? > E 2 F 📰 I	Calibration Calib
<u>N</u> ome do arquivo: Arquivos do <u>t</u> ipo:	CANBERRA CAM FILES (*.CNF) CANBERRA CAM FILES (*.CNF) NUCLEUS PCA (*.SPM) APTEC Version 4.3 (*.S0) ASCII (ONE COLUMNIS) (*.ASC) CANBERRA GeniePC (RPT) (*.RPT) NUCLEAR DATA AccuSpec (*.DAT) ORTEC ACE (*.CHN) SILENA EMCAPIus (*.DAT)	Cancelar	60-30 R01#1 R01#1 R01#2 R01#3
Connect Mandels Defends Mandel	Faciliate array Et		

Figura 2. Software WinSPEDAC - escolha do formato do arquivo a ser convertido.

c) Selecione até 12 arquivos de uma só vez, como mostra a figura 3.

File SPEDAC Batch Processing Yew Help Image: I	🚰 WinSPEDAC		_ & ×
Image:	File SPEDAC Batch Processing	<u>V</u> iew <u>H</u> elp	
Time Info- Measure Time Examina: Med Examina: Med Examina: Med MI120p25.asc MI130p25.asc MI120p25.asc MI130p15.asc MI130p10.asc MI120p10.asc MI130p10.asc MI130p10.asc MI120p10.asc MI130p15.asc MI140p10.asc MI120p15.asc MI130p15.asc Calibration ZER0 (keV) 2000.00 MI1150p10.asc MI130p15.asc MI140p25.asc MI130p15.asc MI130p25.asc MI140p25.asc MI130p10.asc MI130p20.asc MI130p20.asc MI130p15.asc MI130p25.asc MI140p25.asc MI130p10.asc MI130p20.asc MI140p25.asc MI130p10.asc MI140p25.asc MI140p25.asc Nome do arquivo: Argi #11 <tr< th=""><th></th><th><u>* ? </u></th><th></th></tr<>		<u>* ? </u>	
	Batch of Examination of the second se	Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra Image: Constraint of LAEA Spectra ar: Image: Constraint of LAEA Spectra </th <th>Time Info Measure Time Real Time : LiveTime : Dead Time : Dead Time : Calibration ZERO (keV) 2000.00 GAIN(keV/ch) 0.5000 FWHM(ch-keV) 6.0-3.0 ROI #1 ROI #1</th>	Time Info Measure Time Real Time : LiveTime : Dead Time : Dead Time : Calibration ZERO (keV) 2000.00 GAIN(keV/ch) 0.5000 FWHM(ch-keV) 6.0-3.0 ROI #1 ROI #1
	Connect Mandali, Dafault Mandal	For Holp, proce F1	

Figura 3. Software WinSPEDAC – seleção dos arquivos a serem convertidos.

d) Tecle <Abrir>, todos os arquivos selecionados são convertidos e salvos no mesmo diretório, com o mesmo nome e no novo formato.

Observação: Os arquivos fonte não são apagados.

5.2 Conversão de arquivos através do software AXIL

a) Selecione a opção <Spectrum format conversion>, como mostra a figura 4.



Figura 4. Software AXIL - seleção da função para converter arquivos.

b) Selecione o formato do arquivo a ser convertido (geralmente *.asc), como mostra a figura 5.

Utilização de softwares em análises espectrais de XRF - Marcelo Estevam



Figura 5. Software AXIL – seleção do tipo de arquivos a ser convertido.

c) Ao selecionar o tipo de arquivo fonte, será aberta uma janela do lado direito da tela, como mostra a figura 6, nela deve-se selecionar o tipo final do arquivo.



Figura 6. Software AXIL - seleção do tipo de arquivos a ser convertido e formato

do arquivo final.

d) Como na figura 7, escolha o diretório onde estão os arquivos a serem convertidos e tecle <Enter> para marcá-los e <Esc> para finalizar.

😹 AXIL - P_SPEDAC		_ 8 ×
Auto 💽 🛄 🖻 🔂 🗗 🗗 🗚		
— IAEA – SPEDAC PRO V	'ersion 1.02 – DEC 1994 —	
SOURCE format: ASCII	TARGET format: IAEA Qxas	
Select SOURCE files C:\MARCELO PUBLIC~1\ 21-07-04\ 14-10-03\ 07-06-04\ ANGULO~1.JPG ANGULO~2.JPG ANGULOS.JPG Current dir: C:\AXIL\SPECT Using table: C:\AXIL\SPECT		
<pre><arrows>=Move <enter>=Change dir</enter></arrows></pre>	<esc>=Done</esc>	

Figura 7. Software AXIL - seleção do diretório dos arquivos a serem convertidos.

e) Os arquivos serão convertidos e salvos no mesmo diretório e com o mesmo nome e no novo formato.

6 CALIBRAÇÃO DO SOFTWARE WINQXAS – CRIANDO O MODELO

Antes de analisar qualquer espectro com o software é necessário que este seja calibrado. Calibrar o software é relacionar o canal de aquisição com a energia correspondente.

Uma calibração incorreta ou a não calibração do software significa uma falsa análise, ou seja, os picos selecionados não irão corresponder as suas respectivas energias.

Para calibrar o software é necessário seguir os seguintes passos:

a) Realizar uma medida utilizando amostras padrão, de preferência com intervalo de energias de picos englobando as energias dos picos das amostras a serem analisadas. Essa medida deve ocorrer com um tempo razoavelmente alto para minimizar os erros.

No exemplo a seguir o software foi calibrado como uma amostra padrão de Fe e Cu, e um tempo de medida de 200 segundos.

b) O espectro da calibração esta no formato .spe, deve-se reconhecer visualmente no software cada um dos picos K_{α} e K_{β} de cada elemento (utilize uma tabela de energia), o procedimento para abrir o espectro é mostrado na figura 8, através da opção <Import IAEA Spectra>.

Real States File Batch Processing Library	⊻iew				8] Hel
Ele Batch Processing Library	View Minport IAEA Sp Examina: 1100p70s 1100p70s 1100p70s 1100p50s 110	ectra 21-07-04 21-07-04 21-07-04 21-07-04 21-120p30s 21-120p70s 21-120p70s 21-150p10s 21-150s	► E	2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	Hel Time Info Measure Time: LiveTime: LiveTime: Deed Time: Deed Time: Deed Time: Calibration ZERO (eV) 0.0000 GAIN (eV/ch) 20.0000 Fit Info R01#1 CA*2 R01#2 R01#3 Cr*2 R01#3
Current Model: Default Model		For Help, press F	1		

Figura 8. Software WinQXAS - seleção do arquivo utilizado para calibrar.

c) Na janela aberta seleciona-se o espectro que contém as informações para se calibrar o software, tecle <Abrir> para finalizar.

d) No retângulo verde, na parte inferior da tela pode-se limitar a região a ser exibida na tela, veja a figura 9.

Utilização de softwares em análises espectrais de XRF - Marcelo Estevam



Figura 9. Software WinQXAS - seleção da região a ser exibida na tela.

e) No menu <Spectra>, selecione <Energy Calibration>, como mostra a figura 10.



Figura 10. Software WinQXAS – definindo a energia de calibração.

f) Ao utilizar essa função, o espectro completo é mostrado na tela, devese determinar o elemento e a energia correspondente a cada pico. Para realizar esse procedimento, é necessário que se tenha uma biblioteca de elementos ativa: tecle em <element> na janela que foi aberta (figura 11a), caso os elementos ou apenas parte dos elementos estejam desabilitados, como mostra a figura 11b, deve-se carregar a biblioteca. No caso dos elementos já estarem habilitados deve-se pular os itens (g) e (h).



Figura 11a. Software WinQXAS – definindo elementos para a calibração.



Figura 11b. Software WinQXAS – biblioteca de elementos para a calibração desabilitada.

 g) Para habilitar uma biblioteca deve-se teclar <Cancel>, na tabela de elementos e na janela de energia de calibração, escolha a opção <Library> e selecione <Open Library>, como mostra a figura 12.



Figura 12. Software WinQXAS – abrindo a biblioteca de elementos.

 h) Na instalação do software, uma biblioteca completa e atualizada de todos os elementos é copiada para o computador, basta localizá-la e habilitá-la. Esta pode ser localizada em

C:\Arquivos de programas\IAEA\WinQxas\SPECTRA\WinQXAS.XRL. Veja (figura 13).

Selecionando esta biblioteca e teclando <Abrir>, a biblioteca está habilitada. Então repita os procedimentos (e) e (f)

WinQxas - [Caldu21] Zy Ele Library Model View Spectra Batch Processing Simple QXas Window	Leip _ B ×
	Time Info Measure Time
	0.0.0
	0:0:0 Beal Time :
Open X-Ray Library	0
Examinar: 🔁 Spectra 🔍 💽 📝 📸 📰 📰	LiveTime : 0
	Dead Time :
	100.0 %
	Calibration
	0.0000
	GAIN (eV/ch)
	20.0000
Nome do WandXAS	Fit Info
Arained Arained Transition	
tipo:	Chir2
	Chi^2
	HOI # 3
\land	Chi^2

Figura 13. Software WINQXAS - selecionando a biblioteca de elementos.

i) Os dois primeiros picos da esquerda para direita correspondem a K_{α} e K_{β} do Fe, os dois seguintes correspondem a K_{α} e K_{β} do Cu, para minimizar os erros na calibração podemos proceder de duas formas:

I) utilizando o maior número de picos (quatro no caso).

II) utilizando a maior separação entre os picos, ou seja, escolhendo K_{α} do Fe e K_{β} do Cu.

Será mostrado o caso II, para escolher o pico utilize a opção <Peak>, utilizando as setas logo abaixo desta opção. Depois de selecionar o pico, selecione o elemento em <Element> e a linha em <Line>, finalmente insira o primeiro ponto da calibração utilizando a opção <Insert>. Tecle <OK> para finalizar (figura 14).

Nota: dependendo da amostra-padrão utilizada na calibração pode-se utilizar mais do que dois picos para a calibração em energia.

<mark>9⊱WinQxas - [Celdu21]</mark> ≫ Eile Library Model View Spectra <u>B</u> atch Processing Simple <u>Q</u> Xas <u>Wi</u> ndow	Lep _ B ×
エ キ 人 J 永 徳 四 💀 猛 概 圖 Energy calibration	Time Info
Peak Element Line Energy (KeV) Peak Elem. Line Energy (KeV) 384.46 Cu KB [8.905 278.5 Fe KA 6.3 12 < >	0-0-0 0:0:0 Real Time : 0 .iveTime :
Zero (eV) Gain (eV/ch) Noise (eV) Fano OK -185.14 23.6415 Graph 242.32 0.229 Graph Cancel	0 Dead Time : 100.0 %
	ZERO (eV) 0.0000
	GAIN (eV/ch) 20.0000 Fit Info R0I # 1
and her and the former for the former for the former for the former for the former former for the former forme	Chi^2
MACONTRACTOR AND A CONTRACTOR AND A	ROI # 2
	R01#3
	Chi^2
Channel 275 Energy 5.50 keV Counts 5931 Model ID: Default Model Current Model Default Model For Help, press F1	

Figura 14. Software WinQXAS - selecionando as energias de calibração.

j) Para vizualizar sua reta de calibração selecione a opção <View>no menu principal e depois selecione <Energy Calibration>, será mostrado a reta de calibração, figura 15.



Figura 15. Software WinQXAS - função de calibração.

k) Agora se deve salvar a calibração, selecionando <Model>, e depois
 <Save Model>, nomeie o modelo ou calibração (figura 16).

Cada vez que o software for iniciado deve-se carregar um modelo, selecionando <Model>, e depois <Open Model>.

<mark>∰WinQxas - [Caldu21]</mark> My Elibrary Model View Spectra Batch Processing Simple QXas Window	_ & × Help _ & ×
I CAREN MERICE	Time Info Measure Time
Save Model ?X Salvar em: 21-07-04 I Se Se Fri E Se	0-0-0 0.00 Real Time : 0 Dead Time : 100.0 % Calibration ZER0 (eV) -185.1480 GAIN (eV/ch) 23.6415
Nome do arquivo: Salvar com o Binary Model files (".mod) Cancelar tipo:	Fit Infe R01 # 1 Chi^2 R01 # 2 Chi^2
Channel 168 Energy 3.79 keV Counts 89 Model ID: Default Model	R01#3 CH12

Figura 16. Software WinQXAS - salvando modelo ou calibração.

I) Em determinadas análises que seguem uma rotina padrão de elementos, Roys específicos, pode-se salvar essas informações no modelo de forma que, quando carregados todos os espectros abertos pelo software, serão previamente submetidos a essa pré-análise. Para tal procedimento faça essa pré-análise no espectro modelo e salve a calibração e o modelo, selecionando <Model>, e depois <Save Model>, nomeie o modelo ou calibração (figura 16).

7 ANÁLISE DE ESPECTROS COM O SOFTWARE WINQXAS

Depois de instalar o programa, converter os arquivos para o formato de análise da IAEA e calibrar o mesmo, pode-se utilizar o software sem problemas. Os passos para uma análise simples dos espectros serão descritos a seguir.

a) Tenha certeza que o modelo de calibração está ativo, utilize a opção
 <View> no menu principal e em seguida selecione <Energy Calibration> ou utilize
 <Spectra> no menu principal e selecione <Energy Calibration>.

b) Abra o arquivo a ser analisado utilizando a opção <Import IAEA Spectra> teclando no ícone como na figura 17 ou utilize no menu principal a opção <File> e selecione <Import IAEA Spectra> como mostra a figura 18.

₩winQxas - [1100p10s]	
🕂 Eile Library Model View Spectra Batch Processing Simple QXas Window	<u>H</u> elp
	- Tim Mea

Figura 17. Menu principal e ícones de atalho do software WinQXAS.



Figura 18. Importando arquivos do formato IAEA.

c) Utilize alguns recursos para uma melhor visualização em caso de dúvida leia o Apêndice A, e utilize o retângulo verde na parte inferior da tela, veja figura 18.

d) Utilize a opção <Spectra> e habilite <Show X-Lines Markers>, e veja as principais linhas de raios X de todos os elementos da biblioteca, presentes ou não no seu espectro, utilize as setas do teclado ou as setas que aparecem nos novos ícones mostrados na tela para alterar os elementos, utilize também, se necessário, as opções para escolha de elementos <...>, veja nos detalhes da figura 19.



Figura 19. Opção para marcar linhas sendo habilitada e detalhe dos novos ícones.

e) Conhecendo-se um pouco sobre a natureza da amostra (sua origem e o tipo de matriz) pode-se começar a inserir linhas de seus elementos, para isso selecione no menu principal a opção <Spectra> e habilite <Mark X-Lines for fit>, como mostra a figura 20.

ObWinDvas - [Kal8a100 : kal8a100 som]	
🕂 Eile Library Model View Spectra Batch Processing Simple QXas Window	
Image: Sect and the sector of the sector	Time Info Measure Time 1-25-1995 1:26:5
Uclate HUI ✓ <u>Mark X-Lines for fit</u> Fit Show Residuals Show Brief Riting Report Show Full Fitting Report	Real Time : 100 LiveTime : 100 Dead Time : 0.0 %
	Calibration ZERO (eV) -185.1480 GAIN (eV/ch) 23.6415 R01 # 1 CH^2 R01 # 2
Element Line Group Shape Correction Add Escape Incoherent Remove Custom Lines Coherent Sum	Chi*2 R0I # 3 Chi*2
Channel 332 Energy 7.66 keV Counts 185 Model ID: Default Model Current Model: Default Model Mark X-Ray lines for fitting	

Figura 20. Habilitando a opção <Mark X-Lines for fit>

f) Uma janela é aberta na parte inferior da tela, nela selecione o elemento em <Element>, a linha em <Line Group> e adicione teclando <Add>. Caso seja necessário remover algum elemento ou linha, selecione o elemento ou a linha e tecle <Remove>, como mostra a figura 21.



Figura 21. Adicionando ou removendo elementos.

g) Usando a opção ROI, pode-se marcar a região de interesse para a análise, marcando essa região o software ira ignorar as demais. Para desfazer o ROI, utlize o ícone do lado direito do exibido na figura 22. Tente marcar os limites do ROI em "vales" do espectro, facilitando assim o ajuste matemático. Veja figura 22.



Figura 22. Selecionando a região de interesse com a função ROI.

h) Antes de realizar o fit deve-se especificar o tipo de ajuste a ser usado. Para uma análise simples deve-se selecionar em Background tipe <Linear> ou <Orthogonal Pol.>, nesse caso, determine também a ordem do polinômio, geralmente 4 ou 5, veja figura 23. Para realizar uma análise quantitativa leia o apêndice B e C.

👷 WinQxas - [Kal8a10 : kal8a10.s	pm]			
	pectrum analysis parame	iters	×	
	Sample Absorptio Funny Filter Absorption Background parameters	n Filter Absorption Detector characteristics Experimental conditions Calibration Parameters Fitting control parameters		Time Info Measure Time 1-25-1995
	Regions of Interest : ROI # 1 0 0	ROI#2 ROI#3		1:55:24 Real Time : 100 LiveTime :
	Background type	Background iteration number 30 Otthogonal Pol. parameter 1.5		100 Dead Time : 0.0 %
v Mn i II	C Exponential C Bremsstrahlung C Orthogonal Pol.	Order of linear polynomial 4 Order of exponential polynomial 4		Calibration ZERO (eV) -13.1400 GAIN (eV/ch)
	Higher order terms of e Polynomial parameters #1 0 #2 0	exponential polynomial to kept constant 0 # 3 0 # 4 0	Ga	21.6261 Fit Info ROI # 1
	# 5 0 # 6 0	# 7 0 # 8 0		Chi^2
Element Line Group	Fitting Mod	del ID : C000_S01L7		Chi*2
Custom Lines	OK	Cancelar Aplicar Ajuda		
Current Model: C000_SOIL7	For Help	, press F1		

Figura 23. Determinando o tipo do ajuste e seus parâmetros.

i) Para realizar o Fit, selecione <Spectra> no menu principal e selecione <Fit>, ou utilize o ícone <Do Fit>, mostrado na figura 24.

Nota: Em diversos casos o espectro a ser analizado apresenta grande variação no número de contagens, ou seja, possui variações de contagens de ordem >10⁴, nesses casos pode ser necessário realizar mais de um ROI por espectro, já que o ajuste matemático não será capaz de ajustar pontos com uma alta variação. Este procedimento alterará todos os resultados, ele só deve ser realizado caso o ajuste matemático esteja estatisticamente insatisfatório.



Figura 24. Realizando o Fit na região selecionada.

j) Para visualizar os resultados utilize as opções disponíveis no menu principal <Spectra>, para um relatório resumido selecione <Show Brief Fitting Report>, para um relatório completo selecione <Show Full Fitting Report>. Na figura 25 pode-se ver um relatório completo da análise, este contém as condições experimentais (somente necessário para análise quantitativa), informações sobre a calibração, o tipo de ajuste, os elementos, a energia de cada linha, a intensidade relativa, contagens do pico, contagens do fundo, e seus respectivos desvios.

Elle Window Help Image: Second Se	🕵 WinQxas - [K	al8a10 : kal8	a10.spm]					_ 8 ×
Image: Second	🔀 <u>F</u> ile <u>W</u> indow	<u>H</u> elp						_ & ×
Image: Second	₽ ₽₽0	🖉 🚰 🖉		? î ?				
CALIBRATION DATA Measure Time 1251935 Initial estimate Final estimate Final estimate 125524 GAM (eV/eb) 113 ± 100.0 169.3 ± 18.3 1555.24 NOISE (eV) 121.63 ± 2.000 20.003 ± 0.056 100 NOISE (eV) 126.8 ± 2.000 0.251 ± 0.036 100 Wine Verb) 21.63 ± 10.00 0.251 ± 0.036 100 Wine Verb) 0.111 ± 0.050 0.251 ± 0.036 100 Wine Verb) 21.63 ± 100 0.251 ± 0.036 100 Verb (eV) 21.63 ± 100 0.251 ± 0.036 100 Verb (eV) 21.63 ± 100 0.251 ± 0.036 1.00 Verb (eV) 2.051 ± 0.033 160 1.73e-001 2 Mn (K 5.896 0.85106 ± 2346 ± 141 11.6 1.13e-001 K81 5.491 0.14805 2.18e-001 K81 6.491 0.14805 2.18e-001 K81 6.491 0.14805 2.18e-001 K81 7.089 0.1632 2.18e-001 K81 7.089 0.1632 2.18e-001		പപ						Time Info
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		<u> </u>						Measure Time
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	<u> </u>	CAL	IBRATION DATA					1-25-1995
Initial estimate Final estimate ZER0 (eV) -13.1 ± 100.0 169.3 ± 183. GAIN (eV/ch) 21.626 ± 2.000 20.903 ± 0.056 NOISE (eV) 128.6 ± 40.0 74.1 ± 48.6 FANO factor 0.111 ± 0.050 0.251 ± 0.036 PEAK DATA # Line Effecty Rel. int. ohan# fulum (eV) backgr tot.abs 1 Cr.K 747 ± 148 1 Cr.K 747 ± 148 1.73e-001 276.408 193.33 169 1.73e-001 276.408 193.33 169 KAI 6.396 0.98105 22346 ± 141 1.69 1.73e-001 GAIN (eV/ch) 21.8621 KAI 6.396 0.98519 17 ± 27 1.60 1.73e-001 See 0.32 199.60 163 2.11e-001 KB1 7.099 0.14651 329.907 208.18 127 2.08e-001 KA1 6.390 0.57272 3157 KA1 6.390 0.57272 3157								1:55:24
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} Lev (0 \ eV) \\ Lev (0 \ eV) \\ Live (13) \ even (1$	7500 (11)	Initial estimate	Fina	al estimate				Real Time :
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	GAIN (eV/ch)	-13.1 ± 100.0	20.90	3 ± 18.3 3 ± 0.056				100
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	NOISE (eV)	129.6 ± 40.0	74.1	± 48.6				LiveTime :
$ \begin{array}{ c c c c c c } \hline PEAK DATA \\ \hline \hline \\ \hline $	FAN0 factor	0.111 ±0.050	0.251	1 ± 0.036				100
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	- <u> </u>	PEA						Dead Time :
# Line Ef(KeV) chan# Feak area at. dev Chi-sq tot. abs 1 Cr.K 747 ±148 3.0 1 Cr.K 747 ±148 3.0 276.400 193.33 169 1.73e-001 2 Mr.K 2763 ±169 1.73e-001 KAI 6.969 0.86106 2246 ±141 11.6 KAI 6.969 0.863106 20.424 1.09e-001 3 Fe 20 ±39 1.6 KAI 6.369 0.86319 17 ± 27 1.6 329.007 208.18 127 2.0e001 267.355 Chi*2 6.7 KB1 7.069 0.14661 3 ± 12 3.3 3.29.007 20.57.365 Chi*2 8.6 KA1 6.900 0.57272 3157 ± 4.5 1.8 2.57e								0.0 %
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	# Line	E(KeV)	Rel. int.	Peak area	st. dev	Chi-sq		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		chan#	twnm (eV)	backgr		tot. abs		- Calibration
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1 Cr K			747	± 148			ZERO (eV)
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	KB1	5.947	1.00000	747	± 148	3.0		13.1400
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		276.408	193.33	169		1.73e-DD1		GAIN (eV/cb)
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	2 Mn K			2753	± 169			21 6261
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	KAI	5.895	D.85195	2345	± 141	11.6		21.0201
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		273.921	192.61	246	+ 27	1.69e-001		- Fit Info
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	NB1	302.434	200.73	158	± 27	2.19e-001		BOL#1
3 Fe K 20 ± 39 KAI 6.399 0.85319 17 ± 27 1.5 KBI 208.022 199.60 163 2.11e-01 KBI 7.099 0.14681 3 ± 12 3.3 329.007 208.18 127 2.70e-001 257.385 Ch ² 2 4.7 KAI 6.930 0.57272 3157 ± 40 1.8 257.385 Ch ² 2 4.7 KAI 6.930 0.57272 3157 ± 40 1.8 257.385 Ch ² 2 4.7 KAI 6.930 0.57272 1.6 1.8 2.26e-001 2.67e-001 2.67e-001 <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.0</td>								0.0
Kdl 0.5399 0.63319 17 ±27 1.16001 208 loz 199 60 163 2.116001 3 ±12 3.3 K81 7.059 0.14681 3 ±12 3.3 329 007 208.18 127 2.70e001 4 Co K 5512 ±86 1.8 323 495 200.61 134 2.586-001 K42 6.916 0.29147 1007 ±25 1.8 322 718 200.51 134 2.586-001 K42 6.916 0.29147 1007 ±25 1.8 327 718 200.32 135 2.577-001 K81 7.649 0.13561 749 ±14 2.6 357.833 215.66 98 2.90e-001	3 Fe K	e 000	0.05010	20	± 39	1.5		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	N ^N	298.032	199.50	163	± 27	2.11e-001		
329.607 208.18 127 2.70e-001 4 Co K 6512 ±86 KAI 6.930 0.57272 3157 ±46 1.8 323.436 200.51 1.34 2.58e-001 KA2 6.915 0.29147 1007 ±25 1.8 322.718 208.2 1.5 2.57e-001 K81 7.649 0.13581 749 ±14 2.5 357.833 215.66 98 2.90e-001	KB1	7.059	0.14681	3	± 12	3.3		ROI # 2
4 Co K 5512 ± 98 Ch ² 2 4.7 KAI 6.930 0.57272 3157 ± 40 1.8 323.436 206.51 134 2.58e-001 1.8 KAZ 6.916 0.29147 1607 ± 25 1.6 522.718 206.92 135 2.57e-001 K81 7.649 0.13581 749 ± 14 2.5 357.833 215.65 98 2.90e-001 Ch ² 2		329.607	208.18	127		2.7De-001		257-385
KAI 6.930 0.57272 3157 ±46 1.8 323.469 206.51 134 2.589-001 KA2 6.915 0.20147 1607 ±25 1.6 322.2718 208.32 136 2.57-001 K81 7.649 0.15551 749 ±14 2.5 357.833 215.66 98 2.90+001	4 Co K			5512	+ 86			Chi^2 4.7
323.480 206.61 134 2.58e-001 K42 6.916 0.20147 1007 ±25 1.6 322.718 206.32 135 2.57e-001 2.67e-001 K81 7.649 0.13561 749 ±14 2.5 357.833 216.65 98 2.90e-001 2.6 2.6	KAI	6.930	0.57272	3157	± 46	1.8		ROI#3
KA2 0.915 0.24147 1007 ± 25 1.0 322.218 208.32 135 2.676-001 1007 ± 14 2.5 K81 7.649 0.13581 749 ± 14 2.5 357.833 215.65 88 2.90e-001		323.436	206.51	134		2.58e-001		
K81 7.640 0.15581 740 ± 14 2.5 357.833 215.65 98 2.80=001	KAZ	0.910	0.29147 206.32	135	± 20	1.0 2.57e-001		Chića
367.833 215.65 98 2.90e-001	KB1	7.649	D.13581	749	±14	2.5		OH 2
5 NS K 24 ± 24		357.833	215.65	98		2.90e-001		
1 2 10 10	5 Ni K			24	± 34			1
	Commun Mandah COO			-1	LE avelu			

Figura 25. Exibição de parte do relatório completo da análise do espectro.

k) Através das informações contidas nesse relatório é possível obter informações quantitativas sobre a amostra utilizada, recomenda-se utilizar a publicação técnica "Fluorescência de Raios X por dispersão em Energia" disponível no LFNA, para esta outra etapa da análise.

l) Caso o usuário queira realizar as outras etapas utilizando o software é necessário que se leia o Apêndice B e C atentamente.

8 CALIBRAÇÃO E ANÁLISE DE ESPECTROS UTILIZANDO O SOFTWARE AXIL

Este software é utilizado em ambiente MS-DOS, como tal, não apresenta algumas facilidades em determinadas rotinas, assim muitas vezes o clique do mouse será substituído por comandos.

A primeira tela do software pode ser visualizada na figura 26.



Figura 26. Tela inicial do software AXIL

Existem nove opções iniciais no software, <System hardware setup>, <Execute DOS comand>, <Spectrum analysis>, <Spectrum format conversion>, <Comunication with MCA>, <Utilities>, <Quantitative analysis>, <Quant. Analysis using fundamental parameters>, <Simple quantitative analysis>, visualizadas na figura 27.



Figura 27. Funções iniciais do software.

Selecionando a opção de interesse, no caso <Spectrum analysis>, temos três sub opções, <Perform spectrum fitting>, <Specify parameters for spectrum analysis> e <X-ray library management>, mostradas na figura 28.



Figura 28. Sub opções do menu <Spectrum analysis>

Para acessar o banco de dados de energias dos raios X característicos dos elementos, seleciona-se <X-ray library management>, os dados podem ser alterados, assim alterações e atualizações podem ser realizadas pelo usuário.

Para inicializar os parâmetros da análise, selecione <Specify parameters for spectrum analysis>, estes dados estão inseridos em um arquivo editável (*.inp), selecionando esta opção, na próxima tela são habilitadas as opções: selecionar um existente, criar um novo ou modificar um arquivo atual, visualizadas na figura 29.



Figura 29. Opções do menu <Specify parameters for spectrum analysis>.

As opções completas podem ser vistas na opção <Create new parameter> (as opções de gravação e leitura não estão disponíveis neste item).

Selecionando a opção <Create new parameter>, indique o caminho e nome do novo arquivo, feito isso, a próxima tela será exibida, figura 30.



Figura 30. Sub opções do menu <Create new parameter>

Nos itens da figura 30, são determinadas informações gerais sobre o arranjo experimental, tais como: geometria, sistema de detecção, feixe e absorvedores.

> <Excitation mode>: como a amostra foi excitada, as opções são: XRF (X-ray fluorescence) EPMA (Electron probe micro analysis) PIXE (Particle induced X-ray emission)

<Excitation conditions>: valores da energia do feixe em keV, ângulo de incidência medido entre o feixe e a normal do alvo, ângulo medido entre a normal do alvo e a linha do detector, mostrada na figura 31.



Figura 31. Opções do menu < Excitation conditions>.

<Detector characteristics>: dependendo do detector utilizado, Si(li) ou Ge(Li), insira o valor da espessura da janela e do cristal envolvido, e a resolução, como mostra a figura 32.



Figura 32. Opções do menu <Detector characteristics>.

<Filter absorption>: características dos filtros absorvedores entre o alvo e o detector (espessura e composição). Uma característica importante desses filtros é que eles podem impedir que os átomos retroespalhados entrem no detector, também podem atuar na absorção de fótons menos energéticos da faixa espectral de interesse, opções mostradas na figura 33.

🕌 AXIL - AXPAR	×
Auto 💽 🗔 📾 🔂 🚰 📅 🗛	
Current parameter file: C:\AXIL\SPECT\me.inp * Select parameter file * Cr * Specify absorbers between sample and detector * Sp Excitation mode : XRF Thickness (g/cm ²) : 0.00000 Composition : * * 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000	
<pre><arrows>=move <enter>=Save_Change <esc>=Done F1=HELP replace on <ins< pre=""></ins<></esc></enter></arrows></pre>	;>

Figura 33. Opções do menu <Filter absorption>.

<Funny filter absorption>: Filtros porosos ou com furos quando utilizados podem diminuir a incidência de fótons recebidos pelo detector, informações como espessura, composição e fração de contribuição dos poros são relevantes, opções mostradas na figura 34.

AXIL - AXPAR	🛍 🗹 🗗 🔺				_ 8 ×
Current pa * Select pa * Cr * Sp * I * Sp * Cr * Cr * Cr * Cr * Cr * Cr * Cr * Cr * Cr * Cr	arameter file: C:\AXIL arameter file Funny filter nickness (g/cm^2) : ole fraction : omposition : element	\SPECT\me.inp absorption 0.00000 0.00000 amount 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000			
<arrows>=move</arrows>	<enter>=Save_Change</enter>	<esc>=Done</esc>	F1=HELP	replace on	<ins></ins>

Figura 34. Opções do menu <Funny filter absorption>.

<Path length>: Informações como meio e distância percorrida pelo fóton são relevantes para o cálculo da absorção, veja figura 35.


Figura 35. Opções do menu <Path lengeth>

Selecionando a opção <Specify spectrum analysis parameters>, os demais dados para a configuração do software podem ser inseridos, veja figura 36.



Figura 36. Opções do menu <Specify spectrum analysis parameters>.

<Background parameters>: tipo de ajuste, as opções são:

Smooth Filter Background

Linear Background Exponential Background Bremsstrahlung Background Calibration parameters Fitting control parameters Sample absorption

Voltando ao menu inicial (figura 27), selecionado <Spectrum Analysis>, veja figura 37a, <Perform Spectrum Fitting>, é possível visualizar as condições especificadas para a análise, como: calibração, região, elementos de interesse e parâmetros de simulação de fundo (figura 37b).

Para análises semelhantes é possível criar modelos de análise (como no WinQXAS), utilizando as opções <Save model> e <Select model>.



Figura 37^a. Opções do menu <Spectrum Analysis>.



Figura 37b. Relatório do modelo para a análise.

A opção <Analyse Spectra> (figura 37b), abre uma tela gráfica, com três comandos:

LOAD: recuperar um arquivo *.spe

STOP: terminar a seção

@BATCH: carregar um arquivo do tipo texto, com uma rotina de comandos tipo macro. A opção @BATCH e a seleção de um modelo podem sistematizar o processo de análise para amostras semelhantes, veja figura 38.



Figura 38. Opções do menu <Analyse Spectra>

O comando LOAD possui as opções <SPEC= <nome do arquivo> > para chamar um determinado arquivo e <DIR_SEL> para selecionar o arquivo no diretório corrente (veja figura 26).

Carregando um determinado arquivo, temos a tela mostrada na figura 39.



Figura 39. Arquivo carregado (SDOO1O.SPE).

Selecionando a região de interesse, através do comando ROI com sub comandos BEG (início) e END (final), também existe o sub-comando AUTO, veja figura 40. É possível ajustar a região de interesse através das setas do teclado e fixando-as através das teclas <F1> e <F2>, selecione <GO>, para prosseguir.



Figura 40. Exemplo do comando ROI

Laboratório de Física Nuclear Aplicada – Departamento de Física / CCE Universidade Estadual de Londrina – Caixa Postal 6001 – CEP: 86051-990 – Londrina <http://www.fisica.uel.br/gfna/>

A visualização é feita através do comando DISPLAY, exemplo: DISPLAY ROI (será exibida apenas a região de interesse).

Existem outros comandos para visualizar melhor o espectro, são eles:

BEG: Canal inicial (x mínimo).

END: Canal final (x máximo).

MIN: Mínimo de contagens (y mínimo).

MAX: Máximo de contagens (y máximo).

SPECTR: Visualiza integralmente o gráfico.

RESIDUAL: Visualiza o resíduo do ajuste.

LIN: Escala y linear.

LOG: Escala y logarítma.

Selecionando o comando <CALIB> pode-se efetuar uma calibração ou um ajuste fino para os parâmetros ZERO (Energia inicial), GAIN (Energia por canal), NOISE (Ruído), FANO_F (Fano factor).

Para a calibração selecione o primeiro pico e tecle $\langle F1 \rangle$, entre com a energia ou a linha do raio X característico correspondente. Repita o procedimento para o segundo pico escolhido e tecle $\langle Enter \rangle$, a calibração em energia está concluída. Em energia (F1=E_Cal). As teclas $\langle F2 \rangle$, $\langle F4 \rangle$ e $\langle F5 \rangle$ identificam K_a, K_β e L_a respectivamente, neste canal, após a calibração.

Depois da calibração é possível visualizar as diversas linhas de cada elemento ou emissões através do comando <KLM-MARK>, veja figura 41.



Figura 41. Visualização da opção <KLM-MARK>

Para incluir os elementos, utiliza-se o comando <X-LINES> e posteriormente <ADD>, para adicionar, veja figura 42.

O comando <X-LINES>, possui dois sub-comandos:

<REMOVE>: remove elementos

<SHOW>: mostra os elementos, suas linhas espectrais, e suas energias.

O comando <REMOVE>, tem três sub-comandos:

<REMOVE X>: remove o elemento X.

<REMOVE X-KA>: remove a linha K_a do elemento X.

<REMOVE SUM>: remove os picos soma.



Figura 42. Adicionando elementos a análise.

Para inserir uma determinada linha utilize o comando, <ADD X-KA>, ou <ADD X-KB>, a linha K_a ou K_β do elemento X respectivamente.

Devido a resolução (tempo morto), existe a probabilidade de dois ou mais fótons entrarem no detector sem distinção de energia, é possível utilizar o comando para picos-soma <ADD SUM>.

Usa-se o caractere + após o elemento, linha ou soma, para incluir a probabilidade de ocorrer um escape de um fóton de energia igual à transição do Si, devido ao cristal de Si(Li).

Usa-se o caractere * para corrigir a forma de pico e incluir picos escape, exemplo:

<ADD X+>: adiciona os picos escape do elemento X

<ADD X*>: adiciona correção de forma de pico e os picos escape do elemento X.

Para indicar o espectro de fundo, utilize o comando <BACKGRND>, escolhendo o tipo de parametrização:

<LINEAR> <EXPON> <BREMS> <FILTER>

<ORTPOL> - neste pode-se variar o valor da ordem ou de R, utilize os comandos do lado direito da tela.

Esses comandos devem ser seguidos do caractere =N, onde N é a ordem da função ou o numero de iterações, no caso do comando <FILTER>. Veja o exemplo na figura 43.



Figura 43. Utilização do comando <BACKGRND>

Para obter uma primeira aproximação do ajuste, utilize o comando <FIT N= Y>, onde Y é o número de iterações, veja exemplo na figura 44.



Figura 44. Exemplo do comando <FIT>

O exemplo da figura 44 foi obtido com o comando <FIT N=50>, observe que só são analisados os picos cujos elementos foram inseridos.

Para visualizar o resíduo, utilize o comando <DISPLAY RESIDUAL>, como mostra a figura 45.



Figura 45. Exemplo do comando <DISPLAY RESIDUAL>.

Para exibir o relatório dos resultados do ajuste, utilize o comando <REPORT BRIEF>, como no WINQXAS, este comando possui as opções:

<SHOW>: informações do espectro.

<PRINT>: imprime relatório da análise.

<SAVE>: relatório em arquivo texto.

<BRIEF>: resultado do ajuste.

<FULL>: parâmetros do ajuste e resultado.

Veja o exemplo do relatório completo na figura 46.

Spectrum KAL8A10.S	SPE Iteration	16: Chi	Square =	34.7; Dif =	.03%
					— Show
AXIL IBM-PC V3.00 09-15-2004 16:06:12 Spectrum: C:\AXIL\SPECT\KAL8A10.SPE 100.s		<t> <↓> <pg up=""></pg></t>			
Fitting Region: channels 375 - 661 16 iterations done ChiSquare = 34.7 last change = .03% lambda= 1.E-06			<pre></pre>		
	CALIBRAT	ION DATA			
	Initial estim	nate	Final e	estimate	CANCEL
ZERO (eV) GAIN (eV/ch) det NOISE (eV) FANO factor	.0 ± 20.000 ± 120.0 ± .114 ±	100.0 2.000 40.0 .050	60.2 19.639 127.3 .196	± 38.4 ± .093 ± 36.5 ± .038	
>>_	ļ	1			

Figura 46. Exemplo do comando <REPORT FULL>

Para finalizar o programa utilize o comando <STOP>

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WinSPEDAC Overview (Release version 2.2, May 2003).

WinQXAS Overview (Release version 1.2, October 2000).

ESTEVAM, M.; APPOLONI, C. R., Medida *in vivo* de Fe na pele através da metodologia de fluorescência de raios X de baixa dose com detector SiPIN. 2003. 90p.– Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

VAN ESPEN, P.; JASSENS, P.; SWENTERS, I., Axil X Ray Analysis Software Users Manual. Parckard, Benelux. 72p s/d.

KAPLAN, I. Física Nuclear. Rio de Janeiro. 1963. Editora Guanabara Dois S.A. cap. 15, p. 327-368.

TURNER, James E. Atoms, Radiation, and Radiation Protection. 2. ed. New York. J. Wiley & Sons, INC. 1995. cap. 1, p. 2-11. cap. 3, p. 63-77. cap. 4 p. 82-87. cap. 8. p. 170-199. cap 12 p. 366-373.

KNOLL, Glenn F. Radiation Detection and Measurement. 3. ed. Michigan. J. Wiley & Sons, INC. 2000. cap. 1, p. 11-16. cap. 2, p. 49-55. cap. 10, p. 308-312.

Análise de espectros pelo programa AXIL, <www.if.usp.br/lamfi/guia-axil>

<u>APÊNDICE A</u> PRINCIPAIS COMANDOS DO SOFTWARE WINQXAS

O software WINQXAS oferece no menu principal as opções que serão detalhadas a seguir.

A. 1 MENU PRINCIPAL

Model View Spectra Batch Processing Simple QXas Window

Help BX

Figura A1. Menu principal do software WinQXAS.

Tabela A1. Comandos do menu principal.

File	Arquivam operações e encerra o programa
Library	Administração da biblioteca de raio X
Model	Organização dos parâmetros do modelo (organização experimental e de parâmetros ajustados)
View	Exibe ou omite janelas do WinQXAS
Spectra	Muda ID de espectros e faz grupos de calibração de energia, processa espectros múltiplos da IAEA que utilizam o modelo atual.
Simple QXAS	Análise Quantitativa simples
Window	Janelas de títulos
Help	Acesso à informação de ajuda on-line ou não.

A. 1.1 Menu File (menu principal)

<u>O</u> pen	Ctrl+0
<u>C</u> lose	
<u>S</u> ave	Ctrl+S
Save <u>A</u> s	
Import IAEA Spectra	
Print	Ctrl+P
Print Pre <u>v</u> iew	
P <u>r</u> int Setup	
L C:\AXIL\\AXFITG\SdDDD4.sqx	
E <u>x</u> it	



O menu File oferece os comandos apresentados na Tabela A2.

Open	Abre um documento existente.
Close	Fecha um documento aberto.
Save	Salva um documento aberto com o mesmo nome
Save As	Salva um documento aberto com um novo nome
Import IAEA Spectra	Abre um espectro IAEA do arquivo existente.
Print	Imprimi um documento.
Print Preview	Exibi o documento na tela como apareceria impresso.
Print Setup	Seleciona uma impressora e conexão de impressora.
Files 1,2,3,4	Abre um arquivo especificado
Exit	Encerra o WINQXAS

Tabela A2. Comandos do menu file.

O menu File também oferece o seguinte comando <Import Multiple IAEA Spectra>, que permite importar espectros múltiplos IAEA.

Import Multiple IAEA Spectra

Figura A3. Comando do menu file.

A. 1.2 Menu library (menu principal)

<u>O</u> pen Library
<u>S</u> ave Library
<u>E</u> dit Library
<u>I</u> mport ASCII Library
Save <u>A</u> SCII Library

Figura A4. Comandos do menu library.

O gerenciamento da biblioteca dentro do WinQXAS permite ao operador melhorar ou modificar a biblioteca de raios X ativa, inspecionar, ou preparar outra biblioteca moldada às exigências especificadas pelo mesmo.

O menu de Biblioteca oferece os comandos apresentados na Tabela A3.

Open Library	Abre um arquivo de biblioteca binário existente.
Save Library	Salva uma biblioteca atual em disco em formato binário.
Edit Library	Adiciona ou modifica linhas de raios X novas para a biblioteca atual.
Import ASCII Library	Abre uma biblioteca ASCII do arquivo existente.
Save ASCII Library	Salva uma biblioteca atual em disco em formato de ASCII.

A. 1.3 Menu Model (menu principal)

<u>R</u> ename Current Model
<u>N</u> ew Model <u>O</u> pen Model <u>S</u> ave Model <u>E</u> dit Model
Import MS-DOS QXAS model

Figura A5. Comandos do menu model.

Este item do WinQXAS permite ao operador modificar os parâmetros ativos do espectro atual. O menu Modelo oferece os comandos apresentados na Tabela A4.

Rename Current Model	Renomeia o modelo atual
New Model	Cria um modelo novo com parâmetros editáveis.
Open Model	Abre um arquivo modelo existente.
Save Model	Salva um modelo atual em disco em formato binário.
Edit Model	Modifica os valores de parâmetro do modelo atual.
Import MS-DOS QXAS	Importa modelos do QXAS MS-DOS, modelando para o
model	novo formato.

Tabela A4. Comandos do menu model.

A. 1.4 Menu View (menu principal)



Figura A5. Comandos do menu view.

O menu View oferece os comandos apresentados na Tabela A5.

Energy	Exibe um gráfico de Energia vs. Número do canal para o modelo
calibration	atual.
FWHM	Exibe um gráfico de EWHM ² vs. Epergia para o modelo atual
calibration	Exibe un graneo de l'wrnw vs. Energia para o modelo atuai
Scale	Altera o eixo vertical para Linear ou Log do gráfico do espectro
Logaríthmic	nitera o ento vertical para Enicar ou Log do granco do espectio.
Connect by	Altera entre linhas, histograma e pontos do gráfico do espectro.
Show full	Evibe o espectro inteiro pe tele
spectrum	Exibe o espectio inteno na tela.
Toolbar	Exibe ou omite janelas.
Status Bar	Exibe ou omite a barra de estados.
Information	Exibe ou omite a barra de informação de espectro
Bar	Exise ou onnie a barra de informação de espectro.

Tabela A5. Comandos do menu view.

A. 1.5 Menu Espectra (menu principal)



Figura A6. Comandos do menu espectra.

O menu Espectra oferece os comandos apresentados na Tabela A6.

Edit Information ID	A identificação para espectros ativos pode ser mudada
Energy Calibration	Procedimento para modificar a energia e FWHM de calibração
Show X-Lines markers	Permite decidir quais linhas devem ser incluídas no modelo
Set ROI	Fixe (múltiplo), regiões de interesse para analisar os espectros.
Delete ROI	Apaga o ROI atual
Mark X-lines for fit	Acrescente linhas de raio X ao modelo
Fit	Calcular área abaixo dos picos.
Show Residuals	Exibe a diferença entre espectros de raio X obtidos e medidos.
Show Brief Fitting Report	Resultados breves de ajuste de linhas de raio X
Show Full Fitting Report	Exibe resultados completos de ajuste de linhas de raio X

Tabela A6. Comandos do menu Espectra.

*A biblioteca de raios X deve ser carregada antes de usar esta opção.

A. 1.6 Menu Simple Qxas (menu principal)

Estes comandos permitem fazer uma análise quantitativa simples da composição de amostra, conforme a Tabela A7.

	Este método determina a sensibilidade de linhas características,
Elemental	levando em conta a absorção. As sensibilidades calculadas são usadas
Sensitivities	para determinar as concentrações de elementos em amostras
	desconhecidas, corrigido pela absorção de amostra.
Direct comparison of Count Rates	Este método ainda não é implementado na versão atual do sistema de WinQXAS

Tabela A7. Comandos do menu simple Qxas.

A. 1.7 Menu Window (menu principal)

	<u>C</u> ascade
	<u>T</u> ile
	<u>A</u> rrange Icons
	<u>l</u> SdOOO4.sqx ETarget∎
~	<u>2</u> (888, sqx ESoil 7 Pellet# 474⊒

Figura A7. Comandos do menu window.

O menu Window oferece comandos (Tabela A8) que permitem organizar exibições múltiplas de documentos na janela de aplicativo.

Cascade	Organiza janelas em forma sobreposta.
Tile	Organiza janelas horizontais não-sobrepostas.
Arrange Icons	Organiza ícones de janelas fechadas.
Janela 1, 2,	Vai para janela especificada.

A. 1.8 Menu Help (menu principal)



Figura A8. Comandos do menu help.

O menu Help oferece os comandos apresentados na Tabela A9.

Tabela A9. Comandos do menu help.

Help Topics	Contém um índice de tópicos nos quais você pode obter ajuda.
About WinQxas	Exibição sobre a versão do software

A. 2 BARRA DE TÍTULO

👯 WinQxas - [D:\WINQXAS.99\SPECT\Alloy1.sqx : Alloy # 1 test spectra	: Fitting model # 2]
E'	

Figura A9. Barra de título.

A barra de título fica situada ao longo do topo da janela do software. Contém o nome do aplicativo e o nome e identificação (ID) para o documento atual do WinQXAS, como também nomeia o modelo atual.

A. 3 BARRA DE FERRAMENTAS PRINCIPAL



Figura A10. Barra de ferramentas principal.

Esta barra inclui botões para algumas das operações globais mais comuns do WinQXAS.

Tabela A10. Botões da barra de ferramentas principal.

	Abre um documento existente. WinQXAS exibe a Caixa de Diálogo na qual pode-se localizar e pode-se abrir o arquivo desejado.
	Salve o documento ativo com seu nome atual. Se você não nomeou o documento que WinQXAS exibe, o comando vai exibir uma Caixa de Diálogo onde isso pode ser feito.
.SPE	Imprima o documento de WinQXAS ativo.
à	Exibe a parte selecionada dos espectros ativos e informações relacionadas como apareceria quando impresso (Pré - Impressão).
歴	Edite a biblioteca de raio X. Some, apague ou modifique propriedades químicas dos elementos da biblioteca.
8	Exibe a notificação dos direitos autorais de WinQXAS.
▶?	Provê um contexto de ajuda.

A. 3.1 Barra de ferramentas show e análises



Figura A11. Barra de ferramentas show e análises.

Esta barra inclui botões para as operações de visualização e análise mais comuns do espectro nas janelas ativas.

Tabela A11. Botões da barra de ferramentas de visualização e análise.

¥ 💠	Ajusta para cima ou abaixo o eixo vertical do espectro na janela ativa.
L.A.A.	Ajuste entre linhas, histograma e pontos para o espectro.
t II	Exibe o espectro todo na janela ativa
Loy	Ajuste linear ou log do eixo vertical do espectro
AI	Exibe linhas de raios X que coincidem com o espectro nas janelas ativas,
TRAC	de acordo com a calibração de energia atual
E	Edite modelo. Modifique e ajuste a calibração e os parâmetros de base.
ROL	Fixe (múltiplo) regiões de interesse (ROI)
8	Delete ROI atual.
_ ¹ x	Acrescente linhas de raio X ao modelo.
Å	Calcula a área abaixo dos picos.
*	Mostre os resíduos de ajuste.
	Exibe o relatório de ajuste breve.
	Executa análise da amostra desconhecida usando o método de
	sensibilidade Elementar
	Exibe o relatório de análise quantitativa.

A. 4 EXTENSÕES ESPECÍFICAS

Cada tipo de arquivo é caracterizado por uma extensão específica; por exemplo "TEST.SPE" é um arquivo de espectro, uma vez que, possui a extensão ".SPE". O tipo de arquivo é indicado nomeando a extensão correspondente, por exemplo "XRL file" é um "X-ray library file".

Extensão	Tipo de arquivo	Descrição		
		Todos os dados relativo a avaliação e processamento de		
	Documento WinQXAS	espectros de raio X são incluídos aqui. Contém informação		
.SQX		espectral, biblioteca atual e dados do modelo, inclusive		
		parâmetros de calibração usados para uma determinada		
		análise.		
.SPE	Espectros de IAEA	Dados espectrais em formato padrão IAEA		
.ASC	Arquivo de ASCII	Qualquer arquivo convertido no formato de ASCII		
	Arquivo modelo	Contém informação que consiste em organização		
.MOD	WinQXAS	experimental atual, ajuste de parâmetros de fundo,		
		características de detector, etc.		
	Arquivo de			
WSE	sensibilidade e	Conteúdo experimental como sensibilidade provida		
. W 512	calibração	Conteudo experimentai, como sensibilidade provida.		
	WinQXAS			
INIP	Arquivo modelo do	Pode ser importado e pode ser convertido em formato do		
.11 11	QXAS MS-DOS	modelo novo.		
	Raio X e bibliotecas			
.XRL	de coeficientes de	Biblioteca		
	atenuação			
	WinQXAS biblioteca			
	de correção da forma	Este é um arquivo DE SISTEMA, usado por AXIL em sua		
.PSL	do QXAS MS-DOS	rotina.		
.SEN	arquivos de	Não é compatível com esta versão, a calibração deve ser		
	sensibilidade e	refeita		
	calibração			

Tabela A12. Extensão dos arquivos do WinQXAS.

<u>APÊNDICE B</u> INFORMAÇÕES GERAIS

B. 1 BIBLIOTECA DE RAIOS X: INFORMAÇÃO GERAL

A biblioteca de raios X contém as energias de raios X e a relação de intensidade relativa de todos os elementos químicos, é usada principalmente nos espectro de análise do programa (AXIL). Para cada grupo várias transições de raios X estão definidas como indicado na tabela B1, abaixo:

Tabela B1. Transições de raios X.

GRUPO	TRANSIÇÃO
К	Ka1 (KA1), Ka2 (KA2)
	Kb1 (KB1), Kb2 (KB2), Kb3 (KB3)
LI (L1)	L1M3,L1M2,L1N3,L1N2,L1O3,L1O2
	L1M5,L1M4,L1N5,L1N4
LII (L2)	L2M4,L2N4,L2M1,L2N1,L2O4,L2O1,L2M3
LIII (L3)	L3M5,L3M4,L3N5,L3N4,L3M1,L3N1
	L3O1,L3O5,L3O4
М	M1,M2

Estas transições representam as principais linhas de raios X de cada grupo. Nem todas as linhas de todos os elementos estão presentes, a tabela B2 mostra as linhas de emissão para o Fe.

Linha	Energia [keV]	Intensidade relativa
KA1 (Ka1)	6.399	0.8298
KA2 (Ka2)	0.000	0.0000
KB1 (Kb1)	7.059	0.1702
KB2 (Kb2)	0.000	0.0000
KB3 (Kb3)	0.000	0.0000

Tabela B2. Energia dos raios X característicos para o Fe.

Pode-se ter acesso a estes dados no menu biblioteca.

A Intensidade Relativa é a fração de fótons de raios X emitidos com uma determinada energia em relação ao número total de fótons de raios X emitido naquele grupo, (no exemplo anterior, corresponde ao grupo K). Como a separação entre as linhas K_a1 e K_a2 , ou $K_{\beta}1$, $K_{\beta}2$ e $K_{\beta}3$ são muito pequenas (aproximadamente 10 eV), os detectores atuais não possuem resolução suficiente para mostra-las separadamente no espectro, sendo mostradas através de uma única linha K_a ou K_{β} , igual ao valor médio das mesmas.

$$E(Ka1,2) = w1 E(Ka1) + w2 E(Ka2)$$
 1

Com pesos w1 e w2 para as linhas Ka1 e Ka2 definidos por:

$$W1 = R1 / (R1+R2); W2 = R2 / (R1+R2)$$
 2

onde R1 e R2 são intensidades relativas para as linhas de K correspondentes. Assim a primeira entrada representa o Fe de energia Ka1,2 e intensidade relativa, porque a segunda entrada tem zero de energia. O mesmo é verdade para o Fe Kb1 e Fe Kb3 sucessivamente, a terceira entrada representa o Fe de energia de Kb1,3 e intensidade relativa. O Fe Kb2 que corresponde a uma transição proibida é desprezível, então sua energia e intensidade relativa são zero. Dentro de cada grupo, as intensidades relativas das linhas K, L1, L2 e L3 são constantes físicas e independentes do modo de excitação (mono e polienergéticos). Esta intensidade relativa dentro de um grupo como observado em um espectro, pode ser alterada por absorção na amostra ou no detector, mas estes efeitos são corrigidos para a análise do espectro. Porém, as intensidades relativas entre grupos dependem se foi utilizado raios X, elétron ou partículas carregadas para a excitação. Na biblioteca a seguinte relação entre vários grupos é entrada para uma determinada organização experimental:

RELAÇÃO: L1->L, L2->L, L->K, M->L

Uma vez sendo conhecida as duas primeiras relações para um certo elemento, as linhas-L daquele elemento podem ser usadas como um grupo na análise do espectro. A biblioteca de WinQXAS possui o pacote QXAS.XRL que contém a relação L1->L e de L2->L para a maioria dos elementos com excitação por fótons de raios X de aproximadamente 20 keV.

Sample Absorp	otion		Filter Absorption
Funny Filter Absorption Background parameters	Calibration P	aracterístics Parameters	Experimental conditions Fitting control parameters
Different backgroo	ound type for eac	h ROI ROI	# <u>1</u>
Background type Smooth Filter	Ba	ckground iter	ation number 30
C Linear		Orthogonal P	ol. parameter 1.5
C Exponential	_	Order of line	ar polynomial 10
Ordensstraniung	Orde	Order of exponential polynomial	
		Initialize Parameters Automatically	
Higher order term:	s of exponential j	polynomial to	kept constant 0
Polynomial paramete #10 #	ers 2 <mark>0 #</mark>	3 0	#40
#50 #	6 0 #	7 0	#80
Energy near background maximum (keV)			

Figura B1. Janela Spectrum analysis parameters subjanela Background parameters

Pode-se mudar os seguintes grupos de informação de controle:

- · Background parameters
- · Calibration parameters
- · Fitting control parameters
- · Sample Absorption
- · Filter Absorption
- · (Funny) Filter Absorption
- · Detector Characteristics
- · Experimental conditions

B. 2 PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO

Spectrum analysis parameters	×
Funny Filter Absorption Detector characteristics Sample Absorption F Background parameters Calibration Parameters	Experimental conditions ilter Absorption Fitting control parameters
Energy Calibration : E = ZERO + Chann Resolution Calibration : FWHM = NOISE ² + ZERO (eV) 1314 NOISE (eV D_ZERO (eV) 100 DNOISE (eV GAIN (eV) 21.6261 FANO D_GAIN (eV) 2 D_FANO	hel * GAIN 2.35 * FANO * E V) 129.553 /) 40 0.1113 0.05
OK Cancel	Apply Help

Figura B2. Janela Spectrum analysis parameters subjanela Calibration Parameters.

Para expressar i canais em uma energia significante Ei, o espectro deve ser calibrado. Para isto, devem ser especificados valores de parâmetros adicionais no diálogo da janela.

$$E_i = ZERO + GAIN \times i$$
3

Estes valores são os valores iniciais dos parâmetros, a equação de calibração é:

Utilização de softwares em análises espectrais de XRF - Marcelo Estevam

$$W_i^2 = NOISE^2 + 2.35 \times FANO \times E_i$$

onde Ei é a energia em eV que corresponde a (i); ZERO é o zero compensado em eV (a energia do canal 0) e GAIN é determinado como sendo eV/channel e Wi é o FWHM em eV de uma linha de raios X que tem energia Ei (mais precisamente, a largura da função de resposta do detector para aquela energia), FANO é a contribuição do ruído da eletrônica (em eV) para o pico.

Se não forem especificados os valores para estes parâmetros, os seguintes parâmetros serão inseridos pelo software:

ZERO =0 EV; EV/CHANNEL DE GAIN=20; EV DE NOISE=120; FANO=0.114

B. 3 PARÂMETROS DE AJUSTE DE CONTROLE

Ao executar janelas de ajuste mínimo, os melhores valores dos parâmetros do modelo serão ajustados de modo iterativo. Estas repetições devem ser suspensas quando são cumpridas certas condições. Estas condições podem ser especificadas no diálogo da janela seguinte:

4

pectrum analysis paran	neters			×
Sample Absorption		Filter Absorption		
Funny Filter Absorption	Detector cha	naracteristics Experimental condition		ital conditions
Least squa following o Maxim Minimum When op used as Optin	ares iteration te conditions is me Minimum cl num number of difference in c otimize mode is starting values nize mode	rminates if or t : hi-square : [hi-square : [ON, fit result for the next it	ne of the	
ОК	Can	cel	Apply	Help

Figura B3. Janela Spectrum analysis parameters, subjanela Fitting control parameters.

O usuário pode fixar o número máximo de repetições, o qui-quadrado mínimo e a diferença mínima em qui-quadrado, e uma opção que indica se serão usados os resultados do ajuste começando os valores pelo próximo ajuste (Modo aperfeiçoado).

B. 4 PROVA DE ABSORÇÃO

No caso de fluorescência de raios X, o termo de correção da absorção T(Ei) contém o termo de correção da absorção da amostra Tsample(Ei):

$$T_{Sample}(E_i) = \frac{1 - \exp(-\chi_s f_s)}{\chi_s f_s}$$

with $f_s = (\rho d)_s$

e a atenuação da amostra é determinada por:

$$\chi_s = \frac{\mu_s(E_0)}{\sin(\theta_0)} + \frac{\mu_s(E_i)}{\sin(\theta_t)}$$

onde μ_s é o coeficiente de atenuação de massa, f_s o produto da densidade com a espessura da amostra, E_0 a energia de excitação, Θ_0 e Θ_t são os ângulos de incidência e o ângulo do detector, respectivamente. E_0 , Θ_0 e Θ_t são parâmetros experimentais fixos em condições experimentais, o coeficiente de atenuação da amostra que só provê a fração da massa de todos os elementos que constituem a amostra, este pode ser calculado e conhecido. Embora em muitos casos a composição da amostra não é conhecida, como o objetivo da análise quantitativa é obter as áreas de pico líquidas das quais as concentrações serão calculadas, uma estimativa grosseira da composição da amostra, junto com o valor de f_s (densidades de amostra em g/cm²) é requerida no diálogo da janela seguinte:

5

Funny Filter Absorption	Detector characteristics		Experimental conditions
Background parameters	kground parameters Calibration Parameters		Fitting control parameter:
Sample Absorp	tion) 'F	Filter Absorption
		'	
			-
Sample	thickness (g/c	m²) : [0.0354	+
🗖 Sample Compositio	n		
Charait			
	cal formulae		-
- No.	7	at hu unaialat	
NO.	Z amou	A 700	
2	20 .	4.700	
	26	2 570	
4	12	1 130	
5	14	18.000	.

Figura B4. Janela Spectrum analysis parameters, subjanela Sample Absorption.

A composição aproximada de qualquer amostra deve ser especificada diretamente através do número atômico Z ou a fração da massa correspondente ou ainda escrevendo a formula química (ou soma de várias combinações de substâncias químicas). Os exemplos seguintes da composição da amostra são mostrados para referência:

· Ni: Neste caso a amostra é níquel puro.

· 1.88H3BO3+0.2Y2O3: Neste caso amostra contém 1.88 g de H3BO3 e 0.2 g de óxido de ítrio. Deve ser notado que a primeira letra que especifica uma combinação deve ser uma letra maiúscula, não se permitem espaços entre combinação, deve ser utilizando o sinal de soma (+), e o símbolo de grama não deve ser escrito.

B. 5 (FUNNY) FILTRO DE ABSORÇÃO

Qualquer absorção de raio X ao longo do caminho entre a amostra e o detector será descrito em um termo de correção de absorção. É calculado através da composição e espessura do absorvedor (filtro). Se há um filtro (funny) (absorvedor com buracos, ou material poroso) entre a amostra e o detector, o valor da absorção desta estrutura é determinado por:

TFUNNY FILTER(E) =
$$(1 - H) * EXP (- MRD)$$
 7

Este termo de correção é calculado através da composição e espessura do filtro, e a fração de poros H (a fração do ângulo sólido do detector subtendido por um poro) do filtro (funny). A composição do filtro e a fração de poros H, junto com o valor das densidades do filtro em g/cm² são requeridas no diálogo da janela seguinte:

ectrum analysis par	ameters	
Sample Absorpti	on	Filter Absorption
Background parameters	Calibration Parameters	Fitting control parameters
Funny Filter Absorption	Detector characteristics	Experimental conditions
Funny filter th	ickness (g/cm²): 0 Hole fraction: 0	
Filter Composition —		
Chemical fo	rmulae	
No. Z	amount by	
1 0		
2 0	0.000	
3 0	0.000	
4 0	0.000	
	0.000	
ОК	Cancel	Apply Help

Figura B5. Janela Spectrum analysis parameters, subjanela Sample Absorption.

A composição aproximada de qualquer amostra deve ser especificada diretamente através do número atômico Z ou a fração da massa correspondente ou ainda escrevendo a formula química (ou soma de várias combinações de substâncias químicas).

B. 6 ABSORÇÃO DO FILTRO

A absorção de raios X, ao longo do caminho entre a amostra e o detector será descrito em um termo de correção de absorção. Através do cálculo da composição e da espessura do absorvedor (filtro). A composição do filtro, junto com o valor da densidade do filtro em g/cm² é requerida no diálogo da janela seguinte:

Spectrum analysis par	rameters	×	
Background parameters Funny Filter Absorption Sample Absorpt	Calibration Parameters Fitting control parameters Detector characteristics Experimental conditions tion Filter Absorption		
Filte	r thickness (g/cm²):		
-Filter Composition			
Chemica	al formulae	_	
No.	Z amount by		
10			
3	0 0.000		
4	0 0.000		
5	0 0.000		
OK	Cancel	Apply Help	

Figura B6. Janela Spectrum analysis parameters, subjanela Filter Absorption.

B. 7 PARÂMETROS DE FUNDO

A janela seguinte de dialogo é necessária para que se descreva o modelo de fundo e os valores dos parâmetros. Se você selecionar a opção "Inicialize Parâmetros Automaticamente", serão avaliados e fixados para cada parâmetro determinados valores.

Spectrum analysis paramete	ers 🔀				
Sample Absorption Filter Absorption Funny Filter Absorption Detector characteristics Experimental conditions Background parameters Calibration Parameters Fitting control parameters					
Different backgroound type for each ROI = ROI # 1					
Background type Background iteration number 30					
 Linear 	Crithogonal Pol. parameter 1.5				
C Exponential Order of linear polynomial 10					
C Bremsstrahlung Order of exponential polynomial 4					
	Initialize Parameters Automatically				
Higher order terms of exponential polynomial to kept constant					
Polynomial parameters					
	# 3 U # 4 U				
#50 #60	#7 0 #8 0				
Energy near background maximum (keV)					
OK	Cancel Apply Help				

Figura B5. Janela Spectrum analysis parameters, subjanela Background parameters.

Pela seleção de um tipo de fundo, o usuário determina a estratégia para obter áreas de picos líquidas. Podem ser distinguidas duas classes principais de aproximações:

• método de estimação do fundo

Fundo de filtro liso

Fundo ortogonal polinomial

método de ajuste da diferença de quadrados
 Fundo linear
 Fundo exponencial
 Fundo de Bremsstrahlung

B. 8 CARACTERÍSTICAS DO DETECTOR

Ao selecionar esta opção os valores de vários parâmetros, onde se leva em conta a atenuação de raio X pelo detector, podem ser digitados no diálogo da janela seguinte:

Spectrum analysis param	neters		×
Sample Absorpt Background parameters Funny Filter Absorption	Absorption Filter Absorption meters Calibration Parameters Fitting control parameters rption Detector characteristics Experimental conditions		
Type O Ge O Si	C CdTe	-Dimensions Dead Layer 🛄 μm	
Window © Be © Al Pulse pile-up resolutio	Contact Layer Au Al n time 2	Active depth 3 mm Contact layer 0.02 μm Window 7.62 μm	
ОК	Canc	el <u>A</u> pply He	alp

Figura B6. Janela Spectrum analysis parameters, subjanela Detector characteristics.

Por exemplo: a contribuição do detector para a absorção total é corrigida pelo termo T(Ei) no caso do cristal de Si, como pode-se verificar na equação 8:

$$T_{Detector}(E_i) = \exp(-g_{Be}) \exp(-g_{Au}) \exp(-g_{Si})(1 - \exp(-g_{Si}))$$

with $g_x = \mu_x (\rho d)_x$; $x = (Be, Au, Si)$
and $g_{Si} = \mu_{Si} (\rho D)_{Si}$
8

onde as exponenciais são os produtos do coeficiente de atenuação de massa, a densidade e a espessura da janela. O último termo (D) é a espessura do cristal do detector. O usuário pode selecionar o tipo de detector usado.

B. 9 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

As condições experimentais se relacionam ao modo de excitação, condição de excitação, atmosfera na câmara de excitação e o caminho dos raios X dentro da câmara de excitação. Podem ser alterados os valores de vários parâmetros usando o diálogo da janela seguinte:

Spectrum analysis paran	neters		2
Spectrum analysis param Sample Absorpt Background parameters Funny Filter Absorption Excitation mode © X-ray fluorescence © Proton induced X-ray © Electron probe mice Excitation condition: Primary energy Incidence angle Take-off angle	neters ion Calibration Parame Detector character (XRF) ay emission (PIXE) ro analysis (EPMA) s 17.69 keV 45 deg 45 deg	Filter ters Fitt stics E Path © Path	r Absorption ting control parameters xperimental conditions le/detector path medium Air Vacuum Helium length 0.5 cm
ОК	Cancel		ply Help

Figura B7. Janela Spectrum analysis parameters, subjanela Experimental conditions.

No grupo modo de excitação o usuário pode selecionar entre XRF, PIXE ou EPMA. No grupo de condições de excitação o usuário deve entrar com valores referentes à energia (keV da excitação primária), o ângulo de incidência (graus) e o ângulo do detector (graus). Estes valores são usados para corrigir a absorção na amostra (veja absorção na amostra). É levada em conta a absorção de raio X no caminho entre a amostra e o detector pelo valor médio de um termo de correção de absorção total T(Ei) da seguinte forma:

$$T_{Path}(E_i) = \exp(-\mu(\rho d))$$

O usuário pode selecionar Ar, Hélio ou Vácuo como meio, e digitar o comprimento do caminho em cm.

Uma vez definidos a biblioteca e o modelo de ajuste a serem utilizados é necessário fixar a região de interesse utilizando a opção de ROI.
B. 10 COMANDO PARA EDITAR A BIBLIOTECA (MENU BIBLIOTECA)

Use este comando para modificar as propriedades de elementos químicos ou acrescentar elementos novos à biblioteca ativa de raios X.



Figura B8. Biblioteca ativa de raios X, os elementos químicos não presentes na biblioteca atual são diferenciados.

Clicando com o botão esquerdo do mouse ou apertando <INS> ou <ESPAÇO> em um elemento, pode-se inspecionar e modificar a intensidade de raio X para este elemento. Você pode remover o elemento completamente da biblioteca apertando .

B. 11 MARQUE LINHAS DE RAIOS X - MARQUE KLM (MENU ESPECTROS)

Este comando do menu serve para inspecionar o espectro e decidir quais linhas devem ser incluídas ao modelo de ajuste. A posição das linhas depende da calibração em energia, e as linhas aparecem quando estão presentes na biblioteca de raios X atual.

KLM aparece quando é marcado na caixa de diálogo através do menu de espectros:

Element Line Group Shape Correction Escape Incoherent Custom Lines	Add Remove	⊕ - Cr KA ⊕ - Cr KB ⊕ - Mn K ⊕ - Fe KA ⊕ - Fe KB ⊕ - Fe KB
--	---------------	---

Figura B9. Inserindo elementos ao espectro ativo.

Pode-se ou introduzir um símbolo químico diretamente para o elemento na caixa de elemento ou selecionar um elemento da biblioteca atual usando o botão do mouse. Movendo o elemento selecionado com este botão pode-se incluí-lo na função modelo de ajuste na seguinte janela de elementos:



Figura B10. Biblioteca ativa de raios X.

Uma vez selecionado um elemento, pode-se selecionar mais adiante linhas para este elemento sendo acrescentado ao modelo. Finalmente você adicionase o grupo de linhas escolhido. Também é possível apagar grupos já incluídos de linhas. Usando KLM marcando na caixa de diálogo, (grupo de) linhas podem ser somadas ou separadas do modelo e uma lista das linhas no modelo pode ser inspecionada, olhando imediatamente na parte à direita da marca KLM na janela de diálogo. Também, ao calcular áreas líquidas de picos pequenos, devem ser feitas correções para linhas de intensidade finais.

Pode-se especificar para cada grupo de linhas a ser somado nas seguintes opções:

· ajuste de correção: correções de forma de pico descrevem a divergência da forma do pico e da gaussiana. Isto é determinado por meio de valores numéricos que são armazenados no "arquivo forma de pulso da biblioteca" e foram calculados a partir de espectros que possuíam ótima estatística.

· escape: as energias de fuga são calculadas e as intensidades para as linhas de raios X especificadas para este grupo.

B. 12 DEFININDO ROI (MENU ESPECTROS)

Antes de ajustar a diferença dos quadrados, uma região apropriada de interesse (ROI) deve ser definida. Na versão presente do sistema de WinQXAS até três ROIs podem ser definidos.

ADVERTÊNCIA: É recomendado para não dividir sua região de interesse sem grande necessidade (por exemplo, você pode querer calcular duas regiões com função de fundo diferente ou você pode querer calcular a região de picos coerentes e incoerentes separadamente). O problema com a análise de multi-ROIs é que várias funções de preferência do AXIL e outras que avaliam intensidades de fuga e picos soma não trabalharão bem a menos que o ROI selecionado seja grande o bastante para não só incluir os picos principais mas também picos soma ou de escape.

B. 13 EXIBIR RELATÓRIO (MENU ESPECTROS)

Esta opção permite ver resultados breves do procedimento de ajuste, inclusive área de picos e incertezas, energia de picos e qui-quadrado do ajuste para cada grupo de pico, como também para cada pico em cada região de interesse.

Do relatório você pode exportar dados ajustando resultados em .ASR, arquive para permitir processos mais adiante pelo MS-DOS QXAS.

Um exemplo de relatório de ajuste breve por dois ROIs é mostrado a seguir:

WinQxas
Spectrum: Alloy1 : Alloy # 1 test spectra
Model: Multiple ROIs

Oct, 19 2000 01:42:20

Fitting Region: channels 175 - 400 Chisquare = 1.5									
#	Line	E(KeV)	peak area	st. dev	chi-sq				
	Cr - KA1	5.412	14884	± 139	1.7				
	Cr - KB1	5.947	2210	±47	1.9				
	Mn - KA1	5.895	307	± 78	1.8				
Mn - KB1 Fe - KA1		6.491	46	±43	1.2				
		6.399	97	± 58	1.7				
	Fe - KB1	7.059	14	±41	1.0				
	Zn - KA1	8.639	6649	± 80	1.1				
	Zn - KA2	8.616	3415	± 53	1.2				
	Zn - KB1	9.572	1431	±41	3.3				
	Zn - KA1 Escape peak	6.897	11	±40	0.9				
	Zn - KA2 Escape peak	6.874	6	±40	0.9				
	Zn - KB1 Escape peak	7.830	2	± 39	2.2				
-									
#	Line	E(KeV)	peak area	st. dev	chi-sa				
	Ag - KA1	22.163	2113	± 50	1.7				
	Ag - KA2	21,990	1128	± 27	1.2				
GR1-		20.460	3619	+ 90	1.9				

Figura B11. Relatório de ajuste por dois ROIs.

3619

± 90

1.9

20.460

B. 14 EXIBIR RELATÓRIO COMPLETO (MENU ESPECTROS)

Esta opção permite ver todos os resultados do procedimento de ajuste.

O relatório é dividido em três blocos:

- · Parâmetros experimentais
- · Dados da calibração
- · Dados dos picos.

Mén Ovac

Um exemplo do relatório de ajuste pode ser visto, a seguir, na figura B12.

May 28 1000 06-10-46

Spectrur	∍ π:Alloy1 []					101	ay, 20 18	00 DU.10.40	
-		D (1)			NOTIO	ue			
		EXI	PERIN	IENTAL CU	UNDITION	45			
Excitatio	on mode: X-	ray fluoresce	ence ()	XRF)					
Sample	detector pat	h: Vacuum		· [Detector	type: Si(Li)		
Path len	gth: 3.0	cm		[Dead lay	er: 0.0	1300 µm		
Primary	energy: 16.	5 Kev		Contact layer: 0.0200 µm Active depth: 3.0 mm					
Incidenc	e angle: 45.	0 degrees							
Take-oft	fangle: 45.	D degrees		١	Mindow:	760	0.00 µm		
Pulse pil	le-up resolut	ion time: 2.0	10 µs						
Fitting F	Region: chan	nels 297 - 4	Ю7					4 iterations	s do
ChiSqua	ire = 1.1		last	: change =	0.08%	la	mbda = 1	le-006	
			CAL	IBRATION	DATA				
		Initial estimat	e	Fina	l estimat	e			
ZERO	(a\))	141.0 ± 200	0.0		72.6	+ 20.9			
CAIN 6	(E V) •\/~b\	25.061	0.0		12.0	1.08.0	26.212	+ 0 120	
GAIN (6	ewonj Norićska	150.0 1 50			± 2.000	1.24.4	20.212 :	± 0.120	
CONC.	/isE(ev)	100.0 ± 00.0	.U 150		0.100	1 34.1			
FANUT	ractor	U.114 ± U.L	UCU		D.138	± 0.040			
			PEA	k data					
# Line		FK	<u></u>	rel int		oak aroa	et des	v obi-sa	
# Liie		chan	:•) #	fuilitiin (e\v	ካ ^ሥ	backor	SL. GER	tot abs	
		Char	in .	10/11/1 (6 0	/	Dackyr		101. 205	
1 Zn k	(A					9711	± 115		
KA1		8.0	639	0.66100		6419	± 76	0.9)
		326	3.807	235.07		1603		6.91e-001	1
KA2		8.0	816	0.33900		3292	± 39	1.0)
		325	5.929	234.92		1606		6.89e-DD1	1
2 Zn k	КВ					1683	± 60		
KB1		9.9	572	1.00000		1683	± 60	0.7	7
		362	2.400	240.84		1511		7.56e-001	1
			Line	ar Backgrou	ind				
	P								
order	linea	r param.		expo	ponential p	aram.			
	ED =	9.280 KeV	init.	. estimate	fin	ai estima	te		
0	9.4	98e+001							
1	-6.1	03e+000							

Figura B12. Relatório completo de ajuste.

Laboratório de Física Nuclear Aplicada – Departamento de Física / CCE Universidade Estadual de Londrina – Caixa Postal 6001 – CEP: 86051-990 – Londrina <http://www.fisica.uel.br/gfna/>

B. 15 MOSTRAR RESÍDUOS (MENU ESPECTROS)

Esta opção permite inspecionar os resíduos obtidos pela comparação entre os espectros experimentais, o fundo, e a função matemática utilizada. Deste modo pode-se avaliar como é seu modelo de ajuste e determinar os canais onde novos grupos de linhas podem ser incluídos para melhorar o ajuste. Um exemplo da descrição residual depois de um ajuste é exibido na figura B13.



Figura B13. Descrição residual de um ajuste.