

La Fluorescencia de Rayos X Aplicada al Análisis de Aleaciones

D. A. Gutiérrez¹

En relación con los requerimientos industriales, comercialmente se fabrica una gran variedad de aleaciones. Las diferencias en composición (elementos que conforman el material) se fundamentan en la diversidad de propiedades térmicas, eléctricas, mecánicas y principalmente la resistencia a la corrosión.

Para muchas aplicaciones específicas es necesario realizar pruebas de control de la composición para asegurar la calidad de las aleaciones. Este trabajo se basa en la utilización de la Fluorescencia de Rayos X, técnica de ensayo no destructivo, con el propósito de establecer un método rutinario para el control de la composición de muestras de uso industrial. Se ensaya para el análisis una combinación de los algoritmos de Raspberry-Heinrich y Claisse-Thinh, además de la implementación de técnicas numéricas no acostumbradas en este tipo de análisis, como lo son la Programación Lineal aplicada a la solución de sistemas superdeterminados de ecuaciones y la utilización de métodos de relajación para facilitar la convergencia a las soluciones.

Introducción

La espectroscopía de rayos x es una técnica de análisis actualmente muy utilizada en países en vías de desarrollo.

La técnica ofrece algunas ventajas importantes: los principios fundamentales involucrados están muy bien comprendidos, permite el análisis multielemento, esto es, puede determinarse simultáneamente la mayoría de los elementos presentes en la muestra. Además, el análisis se realiza en corto tiempo, es relativamente económico comparado con un análisis químico convencional y fácil de automatizar.

Para realizar el análisis han sido propuestos muchos métodos que varían esencialmente en el tratamiento numérico de la información obtenida a partir de la irradiación con rayos x de la muestra en estudio.

Nuestro trabajo está basado en la factibilidad de la combinación del algoritmo Raspberry-Heinrich [1] y Claisse-Thinh [11] y la introducción al problema de los principios de la Programación Lineal y los Métodos de Relajación para resolver sistemas de ecuaciones.

La Física de la emisión de Rayos X

Cada elemento clasificado en la tabla periódica posee una distribución bien definida de los electrones dentro del átomo. El análisis por Fluorescencia de Rayos X depende de la excitación de estos electrones para producir un espectro de

¹ Profesor del Departamento de Física. Instituto Tecnológico de Costa Rica.

La espectroscopía de rayos x es una técnica de análisis actualmente muy utilizada en países en vías de desarrollo.

rayos x emitidos, que son característicos del elemento en estudio.

El Modelo del Átomo

Podemos considerar un modelo esquemático muy simple para la representación del átomo. El núcleo, compuesto de protones y neutrones, está rodeado por electrones circulando en órbitas. Cada órbita corresponde en la Mecánica Cuántica a un cierto nivel de energía de los electrones. El número de estas órbitas y los niveles de energía dependen del tamaño y estado del átomo.

Usualmente, las órbitas son agrupadas en unidades mayores llamadas capas. Los elementos pesados, cuyos átomos son muy grandes, contienen un gran número de órbitas y capas. Las capas que están más cerca del núcleo, se considera, contienen electrones con la menor energía potencial. Para clasificar las diferentes capas se utiliza la notación K (para la capa más cercana al núcleo), L, M, etc., para las capas sucesivas, respectivamente.

Emisión de los Rayos X característicos

La emisión de un rayo x característico está precedida [9] por la ionización de una capa atómica interna, la cual puede ser realizada por medio de partículas cargadas (electrones, protones, partículas alfa, etc.) o por medio de fotones (ondas electromagnéticas) de suficiente energía.

Si uno de los electrones es de alguna forma removido de su nivel de energía normal, o expulsado del átomo, el átomo estará en un estado excitado y se dice que está ionizado. Para estabilizar el átomo a su nivel normal de energía, un electrón de una órbita superior cae inmediatamente en la vacante dejada por el electrón expulsado. La diferencia de energía entre los dos niveles es emitida en forma de fotón de rayos x. Así, si el electrón

expulsado pertenece a la capa K y la vacante se llena con un electrón de la capa L, se creará otra vacante en la capa L y otra transición ocurrirá casi simultáneamente para llenar la nueva vacante, dando origen a otra emisión de rayos x. En un átomo que contenga un gran número de electrones, una simple ionización puede dar origen a un gran número de transiciones o emisiones de rayos x -espectro de rayos x-.

La terminología comúnmente utilizada para los niveles y transiciones de los rayos x, se presenta en la Figura 1. Observe que si la transición ocurrió del nivel 3 de la capa L a la capa K se denota como un rayo o línea $K\alpha_1$ (notación debida a M. Siegbahn) o K-L3 (notación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).

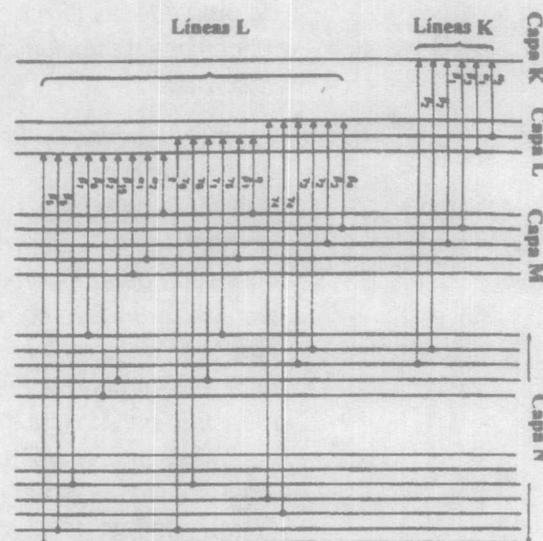


Figura 1: Diagrama esquemático de las posibles transiciones a nivel de capas electrónicas en el átomo.

No todas las transiciones están permitidas. La Mecánica Cuántica explica cuáles de ellas tienen mayor probabilidad de ocurrir.

Las emisiones, o líneas de rayos x, varían también en intensidad y justamente aquellas con la mayor intensidad (energía) son las más fáciles de detectar y por lo

tanto las más usadas para caracterizar el átomo. Las líneas más intensas son las debidas a las transiciones de la capa L a K (llamadas líneas K), seguidas por las líneas L (transiciones de capa M a L), etc. También, se observa una relación proporcional entre el número atómico del elemento y la energía de las emisiones. Esto nos da una limitación en la utilización de la técnica. Para los elementos de bajo número atómico las líneas pueden ser absorbidas en el medio y por lo tanto no se pueden detectar (Cuadro 1).

Cuadro 1: Variación de la energía con el número atómico para algunas líneas características.

No. Atómico	Elemento	K α (keV)	K β (keV)
6	C	0,277	
11	Na	1,041	1,067
24	Cr	5,411	5,924
26	Fe	6,398	7,057
28	Ni	7,471	8,263
30	Zn	8,630	9,570

Sistema de detección de los Rayos X

Existen básicamente tres tipos de detectores de rayos x [13]. Para nuestros propósitos es de interés el detector del tipo *dispersivo en energía*, actualmente el más utilizado.

Este tipo de detector está basado en la tecnología de los semiconductores (SSD: Solid State Detectors), su utilización ha ido en crecimiento debido a algunas características importantes como su fácil instalación y principalmente su capacidad de detectar y presentar en la pantalla de algún dispositivo auxiliar (multicanal) en forma simultánea la información correspondiente a todas las energías de los rayos x que salen de la muestra sujeta al análisis.

El dispositivo de detección esencialmente consiste en un detector de Silicio con una superficie aproximada entre 5 y 200 mm² localizado entre dos electrodos metálicos, a través de los cuales se aplica una diferencia de potencial. Una capa de Litio está parcialmente difundida en el cristal de Silicio formando un semiconductor de los llamados Silicio Litio -Si(Li).

El cristal detector se mantiene en alto vacío a la temperatura del nitrógeno líquido. Los rayos x entran al detector a través de una ventana muy delgada de Berilio y crean en el cristal pares electrón-huecos por medio del fenómeno de ionización. El número de pares creados es proporcional a la energía de los rayos x pues se compara la razón de la energía de los rayos x y la energía requerida para crear un par (3,8 eV en el detector de Si(Li)).

La carga total producida por un fotón de rayos x es integrada recolectándose en los electrodos y el pulso producido es sujeto a un proceso de preamplificado. El pulso de voltaje de salida pasa a un amplificador y luego al analizador multicanal (MCA), en él es separado en términos de su amplitud y almacenado en un canal de memoria. El espectro correspondiente se puede observar en la pantalla del multicanal, el cual presenta Número de Pulsos versus Energía o Número de Canal. Para referirse al número de pulsos se utiliza el término *Intensidad*, con el significado de aparición del evento y no con el significado de energía transportada. Entonces, si se habla de mayor intensidad, es ahí en donde se registró el mayor número de eventos.

El detector SSD tiene la ventaja de que puede colocarse bastante cercano a la muestra, de esa forma aumentar el ángulo sólido de radiación y por lo tanto aumentar apreciablemente la sensibilidad, dando mejor información estadística.

Generalmente la resolución (capacidad de separación de picos adyacentes) es

alrededor de los 200 eV por lo que puede ocurrir el traslape en la presentación y clasificación de la información, además se suman fenómenos adicionales en el espectro que entorpecen la interpretación del análisis. Por medio de herramientas computacionales un espectro complejo puede someterse a un proceso del cual se extraen los picos o líneas importantes para el análisis.

El programa AXIL del Organismo Internacional de Energía Atómica, nos da la facilidad y escogencia de algunas técnicas para elaborar este procedimiento.

Una de las desventajas de los detectores SSD es que los rayos x deben atravesar la ventana de Berilio, pues esta absorbe la energía de los rayos que provienen de elementos de número atómico bajo. Actualmente se han fabricado detectores con ventanas ultra delgadas que permiten la detección de elementos muy livianos como el Boro, Carbón, Nitrógeno, etc. También algunos no requieren la utilización del enfriamiento con nitrógeno líquido, lo que disminuye el costo de operación.

La fuente de excitación

En el modo de excitación de la muestra mediante fotones, el tubo de rayos x es actualmente la fuente más importante de radiación primaria, pero también es común la utilización de varios radioisótopos como el Cadmio 109 (Cd-109).

El tubo de rayos x consiste en un tubo al vacío en el cual los electrones son emitidos por medio de un filamento de tungsteno incandescente (*cátodo*). Los electrones emitidos son acelerados por medio de alto voltaje y enfocados hasta un blanco metálico llamado *ánodo*. Al interactuar con el ánodo pierden energía a causa de la desaceleración (*Bremsstrahlung*), como la interacción es aleatoria se produce un espectro continuo

sumado a las líneas que puedan aparecer debido a la ionización.

Este continuo de energía es importante porque facilita la excitación de todos los elementos en la muestra pero aumenta el exceso de información no deseada en el detector (*background*).

También, debido a las limitaciones de los sistemas electrónicos de detección es necesario reducir la intensidad del haz primario. Esto se logra principalmente usando un blanco secundario o un filtro. El espectro primario de rayos x, contendrá principalmente las líneas características del elemento que constituye el blanco o el espectro de energía que atraviesa el filtro.

La importancia de esta selectividad de los rayos x es que se puede obtener casi excitación monocromática por lo cual el blanco o el filtro pueden escogerse para analizar un elemento en especial (esto es, la absorción de energía es óptima si la energía de la radiación incidente es semejante a la energía necesaria para producir la ionización en un átomo específico, además de que se reduce considerablemente el *background*).

Mediante la utilización de radioisótopos la intensidad del haz primario es algunos órdenes de magnitud menor que los tubos de rayos x convencionales, pero para algunas aplicaciones, como los sistemas portátiles, es muy conveniente.

Observe las Figuras 2 y 3 en las que se muestran los espectros tomados con un tubo de rayos x y con una fuente de Cd-109. Note la diferencia entre el *background* en donde se encuentran los picos característicos. La intensidad de los picos importantes es extraída mediante el programa de análisis *Axil* (aparecen oscuras).

Generalmente se utiliza como intensidad el número de cuentas totales en el área del pico por unidad de tiempo de conteo.

Figura 2: Espectro de una muestra irradiada en un tubo de rayos X.

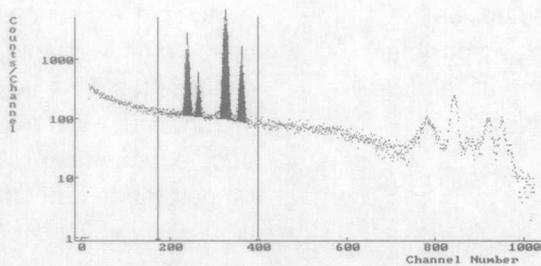
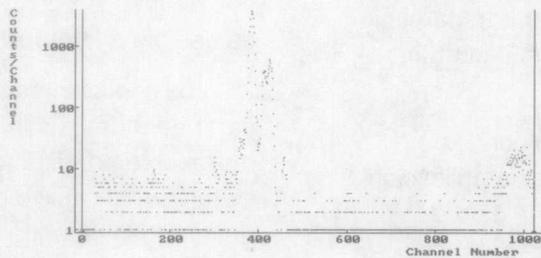


Figura 3: Espectro de una muestra irradiada en una fuente de Cd-109.



Esto es necesario pues el número de eventos registrados depende también del tiempo de conteo.

Procedimiento de análisis

Muchos modelos han sido propuestos para el análisis de la composición de una muestra. Algunos se basan en cálculos teóricos, empíricos, numéricos o la combinación de ellos. El experimentador deberá evaluar las características de cada modelo, su adaptación a las condiciones propias y posibles modificaciones con el propósito de asegurar un resultado confiable.

Para nuestra aplicación utilizaremos el método de Rasberry-Heinrich combinado con el método de los coeficientes Delta de Claisse-Thing y analizado numéricamente con el programa FRXAP (Programa de Análisis por Fluorescencia de Rayos X) realizado por el autor de este artículo para automatizar el modelo de cálculo propuesto.

El modelo de Rasberry-Heinrich se expresa mediante la relación

$$C_A = R_A \left(1 + \sum_{i \neq A} \alpha_i C_i + \sum_{j \neq A} \frac{\alpha_j C_j}{1 + C_A} \right) \quad (1)$$

$$R_A = \frac{\text{Intensidad Muestra}}{\text{Intensidad Elemento Puro}}$$

en donde los coeficientes deben ser determinados experimentalmente. Los términos con subíndices *i* se refieren a los elementos cuyo efecto mayoritario sobre el elemento en análisis es la absorción de las líneas características y los términos con subíndices *j* se refieren a los elementos cuyo efecto mayoritario sobre la línea es el refuerzo debido a que la energía emitida es suficiente para excitar el elemento sujeto al análisis.

Esto se refiere a que los rayos x emitidos por el elemento en estudio en el primer caso, pueden ser absorbidos por otro elemento si su energía está cercana al borde de absorción, por lo que la emisión no llegaría al detector. En el segundo caso, las líneas del espectro están reforzadas porque alguna línea de otro elemento tiene la energía necesaria para producir la excitación del elemento analizado por lo que se observará la contribución sobre la información obtenida a partir del haz primario.

En síntesis, en un caso se pensaría en menor concentración del elemento en la muestra, mientras en el otro caso aparecería como una falsa mayor concentración del elemento.

Hay muchos factores que no tomaremos en cuenta para simplicidad de nuestro análisis, ya sea porque el efecto se anula debido al procedimiento de comparación muestra-estándar, o porque los efectos se han corregido en la medición de la intensidad. Una de las ventajas de la fluorescencia de rayos x es que se conoce teóricamente una gran variedad de fenómenos debidos a la composición y estructura de la muestra, la fuente de

excitación y el sistema de detección. La mayoría de estos fenómenos es posible contemplarlos y corregirlos en el valor de la intensidad mediante la utilización del programa Axil.

Observemos que el factor R_A depende de la medición de la intensidad del elemento puro. Esto realmente es inconveniente porque en muchas ocasiones no se cuenta con ellos o es casi imposible realizar la medición. También con el elemento puro se obtienen lecturas muy superiores a la del elemento en análisis lo que resultaría tabajar numéricamente con valores R_A muy pequeños.

A causa de la limitación con los estándares puros sugerimos la aplicación del modelo de Claisse-Thanh, esto es, suponer que una muestra desconocida corresponde a un estándar conocido, con unas pequeñas diferencias en cuanto a la composición (los estándares son muestras con certificación confiable de su composición).

$$C_i = C_i^* + \Delta C_i \quad (2)$$

C_i : concentración del elemento en la muestra

C_i^* : concentración del elemento en el estándar

ΔC_i : Diferencia en composición entre la muestra y el estándar

Utilizando esta condición en el modelo de Raspberry-Heinrich obtenemos la siguiente expresión:

$$C_A = C_A^{Ap} \left(1 + \delta_A \Delta C_A + \sum_{i \neq A} \delta_i \Delta C_i + \sum_{j \neq A} \delta_j \Delta C_j + \Delta C_A \sum_{j \neq A} \beta_j \Delta C_j \right) \quad (3)$$

$$\delta_A = -F \frac{\sum \alpha_j C_j^*}{(1 + C_A^*)^2} \quad C_A^{Ap} = \frac{I_A}{I_A^*} C_A^*$$

Ap : Aparente

I_A : Intensidad del elemento en la muestra

*: Mediciones para el estándar de comparación

$$\delta_i = F \alpha_i \quad \delta_j = F \frac{\alpha_j}{1 + C_A^*} \quad \beta_j = F \frac{\alpha_j}{(1 + C_A^*)^2}$$

$$F = \left(1 + \sum \alpha_i C_i + \sum \frac{\alpha_j}{1 + C_A^*} C_j^* \right)^{-1}$$

Aunque la expresión parece más compleja posee muchas ventajas en el cálculo de los coeficientes. Una de las ventajas más importantes es que los coeficientes δ varían poco aunque los estándares cubran un rango grande de composiciones. También, para calcular los coeficientes solo se requiere un estándar, aunque dependen de los coeficientes α pero estos en un análisis rutinario solo se calculan una vez. Además, observe que las contribuciones a la corrección de la concentración aparente son pequeñas pues el estándar es muy semejante a la muestra.

Los coeficientes α son calculados a partir de muestras binarias, de estándares multielemento, de información de la literatura o inclusive de estándares generados numéricamente. Esto es posible puesto que para variaciones apreciables de los coeficientes α no varían significativamente los coeficientes, sin embargo, debe tenerse presente las condiciones bajo las cuales son obtenidos para poder certificar correctamente el análisis.

Aplicación del método

Para la aplicación de la técnica requerimos únicamente mediciones de las intensidades de muestras y estándares irradiados bajo las mismas condiciones (geometría, sistema de irradiación y detección). Tomaremos mediciones de estándares de NBS realizadas por Raspberry-Heinrich [1] con un tubo de rayos x en la aplicación de su método. Las muestras en análisis son muestras ternarias de Fe, Ni y Cr. En este caso observaremos absorción de las líneas del hierro por el cromo y de las líneas del níquel por el hierro y el cromo. Como fenómeno de refuerzo se aprecian las líneas del níquel sobre el hierro y el cromo y las líneas del hierro sobre el cromo. Observe que las líneas de Ni pueden excitar al Fe y de este fenómeno también se puede excitar al Cr. Este evento es conocido como *efectos de tercer elemento*, pero no lo

tomaremos en cuenta en forma directa en nuestra expresión.

Los coeficientes realmente se relacionan con el efecto de un elemento sobre el otro (en el modelo original) pero como los obtendremos de estándares multielementos, está implícito el efecto de los demás elementos presentes en la muestra (usualmente se le llama los *efectos de matriz*).

Los datos del Cuadro 2 fueron tomados con un tubo de rayos x a 45 keV (la energía máxima determina las líneas que pueden ser analizadas).

Cuadro 2: Mediciones de la intensidad relativa y certificación de la composición de los estándares utilizados en el análisis.

Muestra	Fracción de Peso			Int Relativa (cuentas/segundo)		
	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr
1	0,6838	0,0498	0,2525	0,4511	0,0203	0,3258
2	0,6945	0,0996	0,1988	0,4971	0,0416	0,2651
3	0,5280	0,1927	0,2696	0,3529	0,0821	0,3311
4	0,5919	0,2002	0,1988	0,4343	0,0898	0,2582
5	0,7159	0,0829	0,1879	0,5298	0,0343	0,2536
6	0,1501	0,6429	0,1688	0,1460	0,4367	0,2072
7	0,0140	0,7260	0,2030	0,0125	0,5630	0,2263
A	0,3431	0,6552	0	0,4377	0,4110	0
B	0,7250	0,0015	0,2577	0,4689	0,0006	0,3348
C	0,6303	0,1480	0,2130	0,4480	0,0642	0,2784
D	0,4721	0,2357	0,2784	0,3179	0,1115	0,3361
E	0,0660	0,7265	0,1540	0,0667	0,5534	0,1740

Calculamos los coeficientes mediante la solución del sistema de ecuaciones formado con la sustitución de la información de los estándares 1 a 7 en la ecuación de Rasberry-Heinrich. El sistema es sometido a un proceso de ordenamiento y las soluciones se encuentran mediante métodos de programación lineal [4-7], para asegurar los residuos mínimos. El método

está automatizado en el programa FRXAP. Los coeficientes obtenidos se muestran en el Cuadro 3.

Cuadro 3: Coeficientes alfa. Efecto mayoritario del elemento a sobre b correspondiente a la energía de los rayos x emitidos.

	α_i		α_j	
	Fe ^a	Cr	Fe	Ni
Fe ^b	0	2,10	0	-0,48
Ni	1,70	1,20	0	0
Cr	0	0	-0,46	-0,28

Utilizaremos como estándar para calcular los coeficientes delta la muestra 3 pues las lecturas se sitúan en una posición relativamente intermedia. Los valores de los coeficientes delta encontrados se presentan como Cuadro 4.

Cuadro 4: Valores calculados de los coeficientes delta. Efecto del elemento a sobre b.

Coeficientes Delta			
	Fe ^a	Ni	Cr
δ_A	0,0257	0	0,1485
δ_i			
Fe ^b	0	0,7680	0
Ni	0	0	0
Cr	1,3936	0,5390	0
δ_j			
Fe	0	0	-0,2940
Ni	-0,2041	0	-0,1726
Cr	0	0	0
β_j			
Fe	0	0	-0,2316
Ni	-0,1336	0	-0,1359
Cr	0	0	0

Calculados los coeficientes y seleccionando el estándar de comparación, el procedimiento iterativo para resolver la relación (3) es el siguiente:

- a. Calcular la concentración aparente en la muestra para cada elemento que va a ser analizado.

Las concentraciones son normalizadas, esto es, para los cálculos se utilizan los valores

$$C'_k = \frac{C_k}{\sum C_k}$$

Observe que el término $\sum C_k$ puede utilizarse como parámetro de referencia para determinar si se ha omitido uno o varios elementos pues su valor es próximo a 1.

- b. Calcular la concentración para un elemento. Con esta concentración se calcula el valor actualizado de ΔC_k y este se utiliza en el cálculo de la concentración del elemento siguiente hasta completar la primera iteración.
- c. Normalizar las concentraciones calculadas y realizar la segunda iteración en forma similar.

En el proceso iterativo se ha incluido un método de relajación al utilizar los DC_k actualizados. Esto es para facilitar la convergencia al valor de las concentraciones.

Los resultados para las muestras A a E se presentan en el Cuadro 5.

Conclusiones

Hemos propuesto una variación al tratamiento numérico del análisis convencional de la composición de muestras. La utilización del algoritmo de Raspberry-Heinrich para este tipo de muestras se seleccionó porque las referencias [1, 10-12] establecen que este modelo explica bien el comportamiento de muestras multielementos pero deben calcularse con cuidado los coeficientes alfa. La combinación de métodos y el análisis numérico propuesto pueden aplicarse a cualquier otro algoritmo que utilice mediciones de los elementos puros, debido a las limitaciones expuestas que sugieren la no utilización de estos parámetros.

La introducción de la programación lineal al problema es importante, porque nos asegura los coeficientes alfa que resultan en los residuos menores en la aplicación sobre cada uno de los estándares.

El uso del método de relajación nos garantiza la convergencia rápida a las soluciones. Para la información analizada todos los elementos convergieron antes de las cuatro iteraciones.

En cuanto a los resultados obtenidos, observamos que son muy satisfactorios pues en la mayoría de los casos considerados como desconocidos el porcentaje de error respecto al análisis químico reportado por la NBS es pequeño. Solo se observan grandes problemas en los casos en que la muestra desconocida difiere mucho del estándar utilizado para las comparaciones. Este hecho no es de importancia para nuestro estudio puesto que el sistema (FRXAP) propuesto es para análisis rutinarios de muestras que sean semejantes al estándar.

En conclusión, el sistema FRXAP brinda resultados satisfactorios que se comparan con un análisis químico, además de la rapidez del análisis y su costo

Cuadro 5: Resultados obtenidos y porcentaje de diferencia respecto a la certificación NBS.

	Fe	% Dif	Ni	% Dif	Cr	% Dif
A	0,359	4,6	0,55 0	15,4	0	
B	0,750	3,5	0,001 6	6,6	0,270	4,8
C	0,642	1,9	0,15 2	2,7	0,209	1,9
D	0,465	1,5	0,24 7	4,8	0,273	1,9
E	0,055	20	0,48 5	33	0,098	36

reducido si se cuenta con el equipo correspondiente.

Literatura citada

- [1] S.D, Rasberry, and K.F., Heinrich. "Calibration for Interelement Effects in X-Ray Fluorescence Analysis". *Analytical Chemistry* 46.1 (1974)
- [2] Criss, J.W., and Gilfrich, J.V. "A Versatile X-Ray Analysis Program Combining Fundamental Parameters and Empirical Coefficients". *Analytical Chemistry* 50.33 (1978)
- [3] P.A, Pella et al. "An Analytical Algorithm for Calculation of Spectral Distributions of X-Ray Tubes for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis". *X-Ray Spectrometry* 14.3 (1985)
- [4] H. P., William, and Flannery, Brian. *Numerical Recipes*. Cambridge: U. Press, 1987.
- [5] Eadie, W. T. et al. *Statistical Methods in Experimental Physics*. North Holland: P. C., 1977.
- [6] Green, J.R., and Margenson, D. *Statistical Treatment Of Experimental Data*. Amsterdam: S. P. Company, 1978.
- [7] Draper, N. R. F., and Smith, H. *Applied Regression Analysis*. United States: J. N., 1981.
- [8] Miner, D. F., and Seastone, J. B. *Handbook of Engineering Materials*. W. E. Series.
- [9] Compton, Arthur, and Allison, Samuel. *X Rays In Theory And Experiment*. New York: D.V. N. Company, 1940.
- [10] Jenkins, R. et al. *Quantitative X-Ray Spectrometry*. New York: M. Dekker, 1981.
- [11] Wobrauschek, Peter. *Applications and Results In X-Ray Fluorescence Analysis*. Vienna: A. Universitäten, 1992.
- [12] Van Grieken, René, and Markowicz, Andrzej. *Handbook Of X-Ray Spectrometry Methods And Techniques*. New York: M. Dekker, 1992.
- [13] Debertin, Klaus, and Helmer, Richard. *Gamma and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*. North Holland: P. C., 1988.
- [14] Broll, N., and Tertian, R. "Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis by Use of Fundamental Influence Coefficients". *X-Ray Spectrometry* 12.1 (1983).
- [15] Rousseau, Richard. "Fundamental Algorithm Between Concentration and Intensity in X. R. F. Analysis". *X-Ray Spectrometry* 13.3 (1984).