

Adaptação de um Programa Digital de Análise de Espectros de Raios X

M.E. HEHL, C.Q. ORSINI e M.H. TABANIKS

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo SP*

Recebido em 24 de Dezembro de 1975

A computer program to analyse X-ray spectra, especially developed at Florida State University, to operate with the PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) procedure for elemental analysis, has been adapted to the computational facilities of the Physics Institute of the University of São Paulo, to be used in the "PIXE-SP Project" **.

Um programa de computação para processamento de dados de espectros de raios-X, especialmente desenvolvido, na Universidade Estadual da Flórida, a fim de operar com o método PIXE (sigla para Proton Induced X-Ray Emission, vale dizer, emissão de raios-X induzida por protons) de análise de elementos, foi adaptado ao sistema de computação do Instituto de Física, USP, para ser utilizado no "Projeto PIXE-SP" **. Essa adaptação consistiu de duas partes: (i) compatibilização da linguagem FORTRAN, do programa original, com aquela utilizada (FORTRAN IV, nível G) pelo SEMA (Setor de Matemática Aplicada, Instituto de Física, USP), para ser usado no "Projeto PIXE-SP" **; (ii) otimização da nova versão

* Postal address: C.P.20516, 01000-São Paulo, SP.

** Esse projeto vem sendo parcialmente financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

a fim de reduzir o tempo de processamento e de memória utilizada, para atender as características de multiprogramação do IBM 360/44, necessariamente durante a operação "em linha" (*on line*) com o sistema de aquisição de dados.

1. INTRODUÇÃO

De alguns anos para cá, vários "métodos nucleares" (alguns impropriamente assim chamados) vêm sendo largamente empregados em análise de elementos em diferentes áreas de aplicação, notadamente em investigações sobre problemas do meio ambiente; dentre esses métodos, destacamos, pelas respectivas siglas com que são geralmente referidos na literatura, os seguintes: 1. NAA (*Neutron Activation Analysis*); 2. IPAA (*Instrumental Photon Activation Analysis*); 3. XRF (*X-Ray Fluorescence*); 4. PIXE (*Proton Induced X-Ray Emission*); 5. IIXE (*Ion Induced X-Ray Emission*); 6. PESA (*Proton Elastic Scattering Analysis*); 7. ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*); 8. AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*). Alguns desses métodos já são comercialmente encontrados, sendo talvez o de fluorescência de raios-X (XRF) o mais difundido. É importante que os outros métodos sejam divulgados em nosso meio para que possamos beneficiar-nos de suas aplicações.

De um modo geral, esses métodos não se excluem mutuamente nas suas múltiplas aplicações mas, antes, se complementam; isso significa que não é muito relevante discutir-se da superioridade de um deles, sobre os outros, em precisão, economia, etc. Além disso, são em geral multi-elementares, não destrutivos, e suas aplicações estendem-se desde problemas do meio ambiente a questões de medicina.

2. O "PROJETO PIXE-SP"

No Instituto de Física, USP, foi iniciado, em 1975, o projeto PIXE-SP, com o objetivo de realizar estudos sobre poluição do ar a partir de análises elementares de aerossóis do ar atmosférico de São Paulo, pelo método PIXE.

Resumidamente, o mecanismo de trabalho desse projeto, que se encontra ainda em fase de implantação, será o seguinte:

a) As amostras de aerossóis serão coletadas por meio de "Cascade Impactors" (C.I.) e de Amostradores de Filtro Sequencial (A.F.S.). Os C. I., do tipo CS5, de 5 estágios, coletam as partículas do ar seletivamente em 6 faixas de tamanho, isto é com diâmetros aerodinâmicos: $>4\mu$; entre $2-4\mu$; $1-2\mu$; $0,5-1\mu$; $0,25-0,5\mu$; $< 0,25\mu$. Os A.F.S. coletam essa matéria particulada, globalmente, porém em pequenos intervalos de tempo consecutivos, que somados cobrem um tempo global relativamente longo (1 semana).

b) As amostras coletadas, devidamente preparadas, serão submetidas ao método PIXE de análise elementar^{4,9}, isto é, cada amostra alvo será bombardeada durante um tempo da ordem de 10 minutos por um feixe de prótons (no acelerador Pelletron do IFUSP), e o espectro de raios-X induzido será detectado por um detector de Si(Li) e gravado em fita magnética, em operação "on-line";

c) Os espectros de raios-X, devidamente gravados em fita magnética, serão posteriormente analisados pelo "Programa PIXE de computação" cuja descrição faremos a seguir.

É importante assinalar que, na avaliação dos méritos de projetos deste tipo, deve-se levar em conta, além de vantagens como precisão, custo econômico, etc., também a rapidez com que os dados finais da análise são obtidos. Isso obriga, entre outras coisas, ao uso de programas rápidos e eficientes no processamento dos dados manipulados.

3. O PROGRAMA PIXE DE COMPUTAÇÃO

Com o objetivo de atender aos requisitos de precisão e rapidez no processamento dos dados, no método PIXE, foi especialmente desenvolvido na Universidade Estadual da Flórida o Programa PIXE de Computação¹⁰.

Trata-se de um programa em linguagem FORTRAN IV que faz uso de um modelo matemático que descreve a física envolvida na análise, ou seja:

- a) durante o bombardeio por prótons, cada elemento da amostra-alvo gera raios-X característicos, com energias discretas e intensidades relativas geralmente conhecidas;
- b) a radiação de freiamento (*Bremsstrahlung*) induzida por eletrons secundários, juntamente com o espalhamento Compton de raios- γ e X, dentro e fora do detetor, geram contribuições indesejáveis (radiação de fundo) nas partes de baixa e alta energia dos espectros, respectivamente;
- c) os raios-X produzidos no interior da amostra-alvo são parcialmente absorvidos antes de escapar e atingir o detetor; o mesmo se dá em "janelas" propositalmente colocadas entre o alvo e o detetor;
- d) a não linearidade no sistema de detecção, e alargamentos dos picos característicos, resultantes de processos estatísticos no detetor e preamplificador, também ocorrem e têm de ser levados em conta.

Tudo isso considerado conduziu ao programa PIXE original que está esquematizado no diagrama da Fig.1.

Como se vê, nessa figura, o sistema consiste de um programa principal e várias sub-rotinas. As tarefas do programa principal são, pela ordem em que se sucedem:

(i) lê as informações, em cartões perfurados, de uma biblioteca geral de elementos químicos - que, em princípio, podem ser todos - com as respectivas energias e intensidades relativas de algumas linhas de raios-X (geralmente linhas-K, em certos casos incluindo linhas-L, M, etc, como, por exemplo, no caso do Pb em que 17 linhas são utilizadas;

(ii) lê, de cartões perfurados, apenas os nomes dos elementos químicos da biblioteca cujos dados desejam-se analisar; na prática, o método é limitado aos elementos com $Z > 13$, em virtude dos efeitos da radiação de fundo. No caso particular de aplicação do método PIXE à investigação de aerossóis do ar atmosférico, os elementos geralmente considerados são aqueles constantes da tabela apresentada adiante;

(iii) lê, de cartões perfurados, e define os parâmetros iniciais do modelo matemático que representa as propriedades físicas descritas nos itens a, b, c, e d, e que serão, posteriormente, ajustados pelo programa,

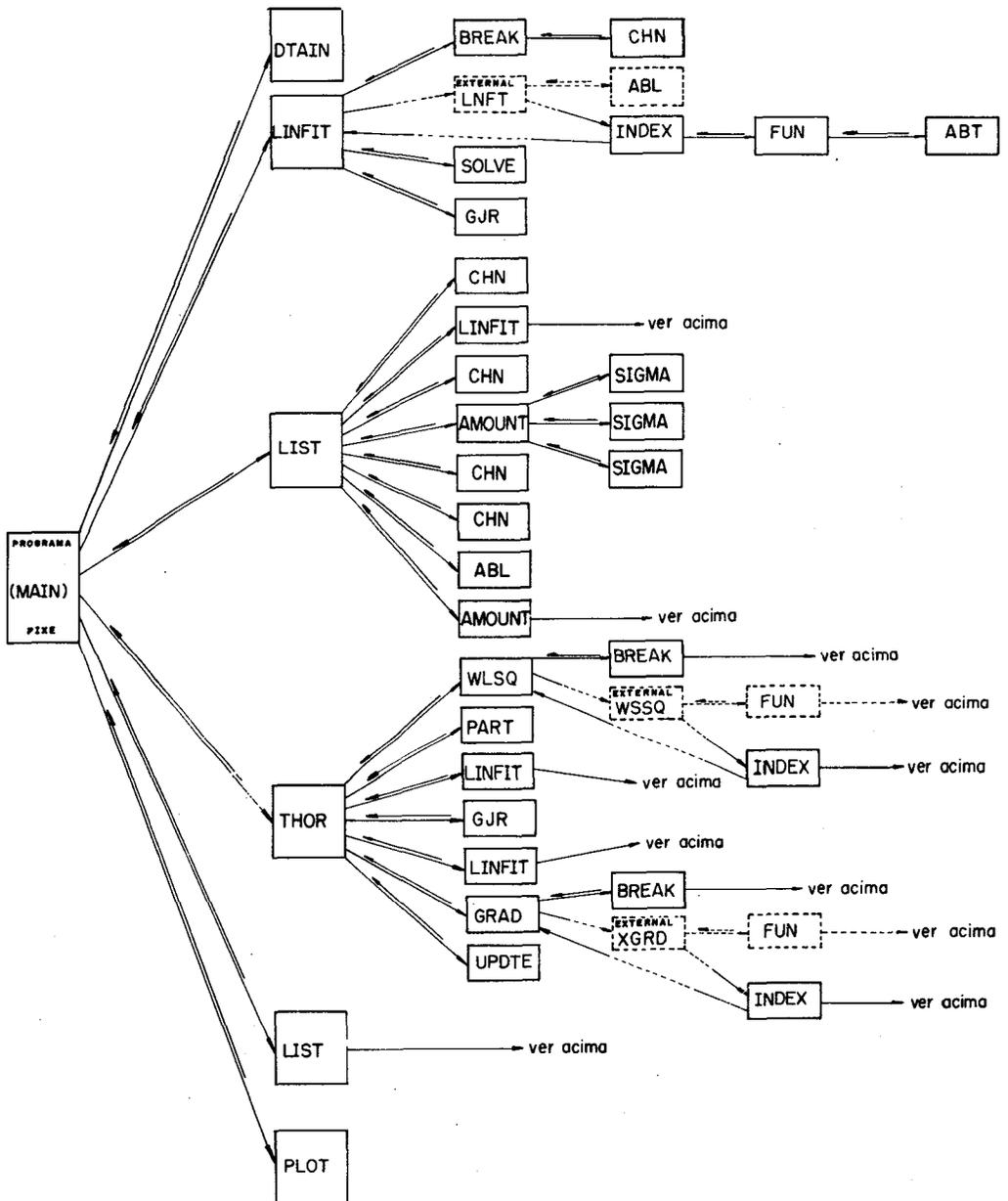


Figura 1 - Diagrama esquemático do Programa PIXE de Computação

utilizando o método dos mínimos quadráticos;

(iv) lê, de cartões perfurados, e define os dados dos "runcards", ou seja, lê os dados experimentais da detecção e da irradiação da amostra. No caso específico de pesquisas sobre aerossóis, esses dados podem ser vistos no topo da tabela referida;

(v) a seguir, o programa faz a chamada das várias sub-rotinas. Essas, por sua vez, executam as seguintes funções:

DTAIN: procura e lê os dados de um determinado espectro na fita magnética gravada "on-line";

LINFT: ajusta pelo método dos mínimos quadráticos (linear) os picos encontrados no espectro lido;

BREAK: determina os intervalos correspondentes a cada pico e os classifica em energias crescentes;

LNFT: estabelece as equações lineares quadráticas mínimas;

CHN, ABL e ABT: funções auxiliares;

INDEX: calcula a absorção e o desvio padrão para cada pico;

FUN: estabelece o espectro teórico, não ajustado, e o "continuum";

SOLVE: resolve a equação $AX = B$, para X , pelo método da raiz quadrada;

GJR: inverte a matriz pelo método de Jordan;

LIST: lista os parâmetros iniciais, os parâmetros ajustados e os resultados;

AMOUNT: calcula a quantidade de cada elemento presente na amostra, a partir do número de pulsos medidos, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e os respectivos desvios;

SIGMA: dá a seção de choque de ionização da camada em questão;

THOR: determina pela minimização dos erros a melhor curva do espectro teórico;

WLSQ: estabelece as equações não lineares mínimas quadradas;

PART: sub-rotina de trabalho - realiza 3 somatórias para a THOR;

GRAD: calcula o gradiente e a função no novo ponto;

UP DATE: atualiza a matriz de Hessian;

WSSQ e XGRD: funções auxiliares;

PLOT: simula um graficador $x-y$ pela impressora, imprimindo para todo o espectro analisado a radiação de fundo, as contagens por canal experimental e ajustada. Fornece também os valores numéricos dessas quantidades (Fig.2).

Tabela 1

RUN = 1390 STAGE = 1 CHARGE = 1.500000E 00 MICROAMP

DATE RNR TRUE LIVE NAFS MIN ABS THK EXT TGT SIZE DIM FILTA
 741102. 1390. 5377. 5000. 30. 5.900 0. 0. 1. 1. 0.690 M3 0.0
 OK 001127 1390WU 103ST1

ELEMENT	AMOUNT PIXE		PERCENT		E R R O R		DETECTION LIMIT(K=3)	AMOUNT +1 SIGMA	AMOUNT -SIGMA
	NG / M3	NG / M3	EXP.	ANL.	TOT.	OLO ANL			
P	115.019	95.981	51.37	5.51	51.67	4.36	7.896	145.571	46.39
s	423.230	499.746	27.64	1.33	27.67	0.89	6.058	638.037	361.45
CL	125.676	166.312	19.08	2.28	19.21	1.97	5.836	198.269	134.35
K	111.671	125.902	18.30	2.50	18.47	2.20	4.922	149.159	102.64
CD	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	19.492	0.0	0.0
CA	2887.444	3046.038	18.30	0.34	18.31	0.25	3.058	3603.647	2488.42
TI	469.140	467.536	15.46	1.11	15.50	0.79	3.016	540.000	395.07
BA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	34.342	0.0	0.0
V	1.902	1.882	13.23	148.66	149.24	143.10	5.691	4.690	-0.92
CR	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.190	0.0	0.0
MN	6.548	6.588	14.83	25.07	29.13	25.37	3.377	8.506	4.66
FE	419.363	424.857	13.23	1.44	13.31	1.08	2.362	481.394	368.31
NI	7.169	7.303	14.25	22.34	26.50	27.90	4.058	9.238	5.36
CU	3.331	3.419	12.33	47.07	48.66	48.65	3.334	5.082	1.75
ZN	23.293	24.142	13.71	10.96	17.55	9.68	3.601	28.379	19.90
PB	74.451	77.022	23.22	13.16	26.68	14.46	17.782	97.575	56.46
BR	11.712	12.008	13.23	32.38	34.98	34.19	7.547	16.209	7.80

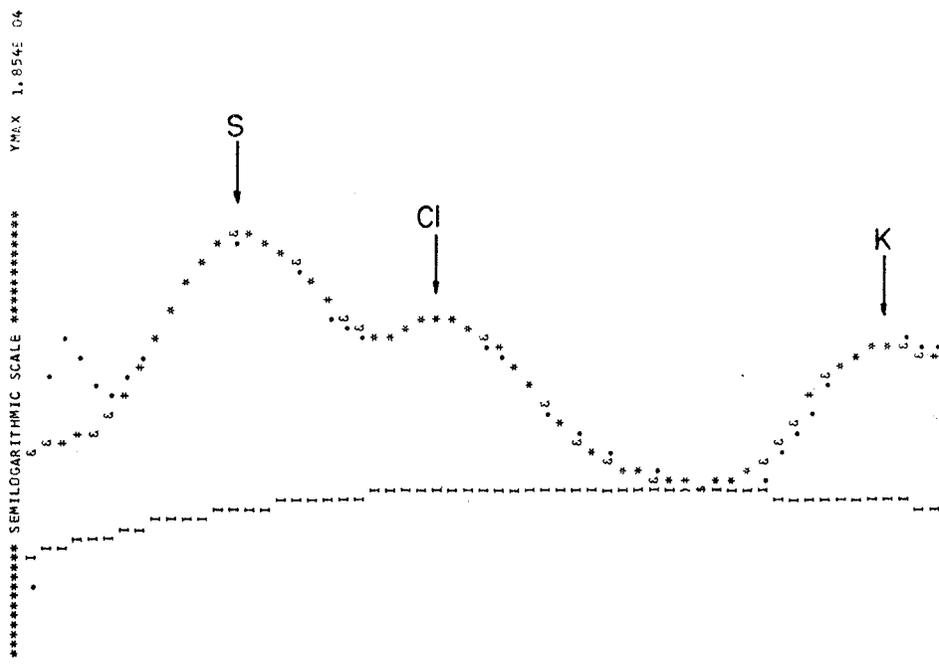
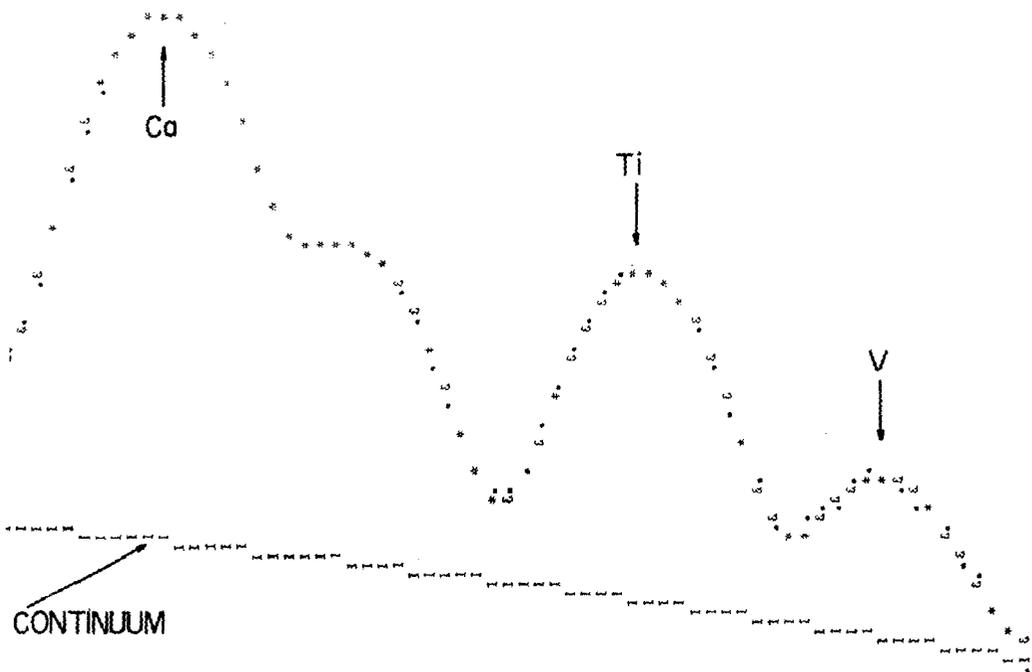


Figura 2 - Parte de um espectro de Raios-X analisado pelo programa PIXE de computação (estão assinalados os picos de alguns elementos e a radiação de fundo).



Todos os parâmetros são ajustados simultaneamente, e o programa, além de fornecer o gráfico do espectro examinado, dá também a Tabela 1.

O programa, na sua versão original¹⁰, foi feito para ser processado em computador Datacraft 6024/3. Não necessita de supervisão e requer cerca de 22K palavras de memória. O tempo de execução gasto por espectro varia entre 0,5 e 8 minutos, dependendo dos valores atribuídos aos parâmetros iniciais não-lineares.

O programa foi testado inúmeras vezes, estando o seu desempenho comprovado.

4. ADAPTAÇÃO DO PROGRAMA NO IFUSP

A implantação do projeto PIXE-SP exigiu uma adaptação do programa PIXE de computação, uma vez que a nossa configuração computacional (Fig.3) difere daquela utilizada na versão original do programa.

A adaptação levada a efeito consistiu, inicialmente, em compatibilizar as linguagens FORTRAN das duas instalações computacionais mencionadas, disso resultando a versão do programa denominada PIXE-SP.

Procedeu-se, em seguida, a otimização do programa PIXE-SP, para redução do tempo de processamento e de memórias utilizadas. Essa otimização foi imposta pelas características de operação multiprogramada do computador em linha com o acelerador Pelletron.

Em resumo, a adaptação feita produziu alterações em todos os 22 sub-programas do programa original, em alguns casos radicais. Foram necessárias mais de uma dezena de processamentos, com sucessos parciais, até que se conseguisse a nova versão do programa. Conseguiu-se uma redução do número de "bytes" utilizado de 140K para cerca de 100K.

5. TESTE E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dado que ainda não foi possível processar a versão atual, do programa PIXE-SP, com dados reais provenientes de uma irradiação no Pelletron (as outras fases do projeto em implantação ainda não estão terminadas), simulou-se um espectro de raios-X por meio de cartões perfurados, reproduzindo exatamente um espectro real previamente analisado pelo programa original da Universidade Estadual da Flórida.

O resultado do teste efetuado foi plenamente satisfatório, tendo sido praticamente reproduzidos, em toda a sua extensão, os valores anteriormente obtidos pela análise com o programa original.

O tempo total de processamento (incluindo a compilação das 23 unidades do programa, sua composição e execução) no teste realizado foi de cerca de 20 min., mas não pôde ser diretamente confrontado com o tempo correspondente gasto na análise com a versão original (-8 min), visto o programa PIXE-SP não estar ainda gravado em disco magnético, sob a forma de fase executável,

Finalmente, os trabalhos de adaptação e otimização prosseguem, buscando-se agora aprimorar cada vez mais o programa, o que, aliás, vem sucedendo também com o programa original da Universidade Federal da Flórida, onde uma nova versão (REX)¹¹, mais curta e mais rápida, já se encontra em vias de publicação.

Os autores apresentam seus agradecimentos ao prof. L.C. Bouéres pelas discussões e sugestões que proporcionou a este trabalho.

REFEREWCES

1. R. Dams, J.A. Robbins, K.A. Rahn, and J.W. Winchester, *Non-Destructive Neutron Analysis of Air Pollution Particulates*, Anal. Chem. 42, 861-867, 1970.
2. N.K. Aras, W.H. Zoller, G.E. Gordon, and G. Lutz, *Instrumental Photon Activation Analysis of Atmospheric Particulate Material*, Anal. Chem. 45, 1481-1490, 1973.

3. R. Woldseth, *X-Ray Energy Spectrometry*; published by the Kevex Corporation, Burlingame, Ca., 1973.
4. T.B. Johansson, R. Akselsson, and S.A.E. Johansson, Nucl. Instrum. Methods, 84, 141-143, 1970.
5. R.G. Flocchini, D.J. Shadoan, T.A. Cahill, R.A. Eldred, P.J. Fewey, and G. Wolfe, *Energy, Aerosols and Ion-Exated X-Ray Emission*, Advances in X-Ray Analysis, 18, 519-581; Plenum, N.Y., 1975.
6. J.W. Nelson and D.L. Meinert, *Proton Elastic Scattering Analysis - a Complement to Proton-Induced X-Ray AnaZysis of Aerosols*, Advances in X-Ray Analysis, 18, 598-605; Plenum, N.Y., 1975.
7. K. Siegbahn, *Perspectives and Problems in Electron Spectroscopy*, Edited by D.A. Shirley; North-Holland, 1972.
8. W. Slavin, *Atomic Absorption Spectroscopy*; John Wiley, N.Y., 1968 .
9. T.B. Johansson, R.E. Van Grieken, J.W. Nelson, and J.W. Winchester, *Elemental Trace Analysis of Small Sample by Proton-Induced X-Ray Emis-sion*, Anal. Chem., 47, 885-860, 1975.
10. H.C. Kaufmann and R. Akselsson, *Non-Linear Least Squares Analysis of Proton-Induced X-Ray Emission Data*, Advances in X-Ray Analysis, 18, 353-361; Plenum, N.Y., 1975.
11. R. Akselsson, comunicação particular.