



Universidad Nacional Autónoma de México

FA CULTAD DE QUIMICA

*ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS
OBTENIDOS DE POLVOS AMBIENTALES ENTRE
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATO-
MICA Y ENERGIA DISPERSIVA DE FLUORES-
CENCIA DE RAYOS - X.*

T E S I S

Que para Obtener el Título de:

QUIMICO

Presenta:

J. Abraham A. Montes Dorantes

México, D. F.

1980

M-42470



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TITULO DEL TEMA:

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS
DE POLVOS AMBIENTALES ENTRE ESPECTROFOTOMETRIA
DE ABSORCION ATOMICA Y ENERGIA DISPERSIVA DE FLUO-
RESCENCIA DE RAYOS-X.

Nombre del Sustentante: J. Abraham A. Montes Dorantes

Carrera: Químico

Año: 1 9 8 0

Presidente: Prof. Guillermo Hernández A.

Vocal: Prof. Francisco Fernández N.

Jurado Asignado
Originalmente

Secretario: Prof. Carlos Romo M.

1er. Suplente: Prof. Rafael Moreno G.

2do. Suplente: Prof. Jorge A. Campos

Sitio donde se desa-
rrolló el tema:

Biblioteca de la Facultad de Química

Nombre del Sustentante: J. Abraham A. Montes Dorantes

Nombre del Asesor del tema: Prof. Carlos Romo Mendrano

Este Trabajo que culmina con mi
Carrera lo dedico a mi MADRE, a la
cual le debo lo que soy. (Q.E.P.D.)

A mis Hermanos:

Joel, Octavio y Lupita; que sin
ellos no hubiera concluido.

A mi abuelita:

"Mamá Sofía" (Q.E.P.D.)

A mis tíos y amigos.

A la Facultad de Química.

INDICE

| | |
|--|----|
| I).- Introducción | 4 |
| II).- Generalidades | 7 |
| III).- Métodos de Análisis: | |
| a).- Espectrofotometría de Absorción Atómica | 23 |
| b).- Energía Dispersiva de Fluorescencia de | |
| Rayos "X" | 37 |
| IV).- Resultados | 55 |
| V).- Conclusiones | 59 |
| VI).- Bibliografía | 61 |

INTRODUCCION.

Existen dos problemas mancomunados (entre otros), de los que debemos ocuparnos los habitantes de una comunidad.

En primer lugar las fuentes de trabajo, y para dar una solución a este problema, (además de otras soluciones), hemos recurrido a la industrialización de la comunidad, la que lleva aparejado el segundo problema que es: la contaminación del medio ambiente.

Y para resolver el segundo problema, es necesario conocer con exactitud la concentración de los contaminantes, para poder controlar a un costo mínimo, las fuentes de contaminación ya existentes, planear el desarrollo de las ciudades y ubicar las futuras fuentes de contaminación en forma adecuada.

Este problema de la contaminación está dividido para su estudio en tres grandes ramas: contaminación de aguas; - de suelos y contaminación atmosférica. Siendo esta última, de la que nos ocuparemos en el presente estudio.

La contaminación atmosférica, para su estudio está subdividida en: contaminación por gases y polvos ambientales.

Dentro de los polvos ambientales, se encuentran la contaminación por metales pesados y es en esto, donde enfocaremos la presente monografía, que es una recopilación de datos

y posibles soluciones para poder cuantificar a estos elementos - (Pb; Cu; Fe; Cd y Zn).

Nos ocuparemos de estos elementos, de acuerdo a su toxicidad, abundancia, y del daño que pueden causar a un ser viviente, tomando en cuenta su concentración, ya sea a corto o largo plazo. El elemento a cuantificar deberá analizarse con la mayor exactitud.

La exactitud del análisis de estos metales es muy - importante por lo antes dicho, tomando en consideración que el medio para recolectar las partículas atmosféricas (muestra) son en papel filtro de 110 mm de diámetro, y de esta área, relativamente pequeña o muestra, se calcula el área real (esta área real es la que abarca el muestreador de alto volumen, basada sobre cálculos del diseño del fabricante), por medio del volumen del - aire muestreado y la concentración de la masa de partículas suspendidas en la atmósfera en un tiempo determinado.

Como son diferentes áreas dentro de una zona urbana o rural y de donde diferentes muestras; si se toma en consideración la toxicidad de ciertos elementos, habrá cantidades muy pequeñas que dañen a la vida vegetal o animal en un período determinado.

Una variedad de métodos se han empleado para el - análisis de estos filtros, ya que son complejos para su análisis,

pues pueden contener un gran número de elementos en concentraciones altas, diferenciadas y variables de unos a otros filtros.

Para el análisis de rutina de estos filtros, donde son importantes tanto la rapidez del análisis como su simplicidad y exactitud de los resultados, dada la cantidad de estas muestras y su periodicidad.

Se han empleado: Espectrometría de Emisión; Espectrometría de Fluorescencia de Rayos "X"; Análisis de Activación de Neutrón y Espectrometría de Absorción Atómica. (1)

En la presente monografía nos ocuparemos de analizar dos métodos y son: Espectrometría de Absorción Atómica y Energía Dispersiva de Fluorescencia de Rayos "X".

GENERALIDADES.

La capa de aire que forma la atmósfera terrestre, es una mezcla de ingredientes adecuados para hacer posible la vida.

Pero la actividad humana por conquistar la naturaleza para su satisfacción, no se percató de los cambios que pudieran sobrevenir al alterar la Ecología; así como los daños a la salud, y el cambio del medio ambiente.

El equilibrio ecológico se conserva siempre que pueda existir una cooperación de una forma de vida con otra. Por ejemplo: El oxígeno que es consumido por la vida animal es desechado a su vez como bióxido de carbono, y éste, es tomado por los vegetales para su desarrollo, para después ser desprendido en forma de oxígeno.

Pero este equilibrio ecológico se puede romper, o se está rompiendo, a ciencia cierta no se ha podido predecir cuál o cuáles serán los cambios, se dice de un probable cambio radical en el clima terrestre.

Esta alteración del equilibrio ecológico se puede desquiciar con cantidades relativamente grandes de contaminantes, porque no se han podido calcular las cantidades ni el tiempo en que se podría romper dicho equilibrio. Pero de cualquier mane-

ra creemos que no es conveniente esperar esa alteración ecológica.

Este equilibrio ecológico se puede romper momentáneamente, cuando en una población se acumulan grandes cantidades de contaminantes, sobre todo en el aire que se respira, como ha ocurrido en ciudades que reúnen condiciones topográficas y meteorológicas especiales, como ocurrió en: Londres, Inglaterra en 1952; Donora - Pensylvania, E.U. en 1948; Poza Rica, Veracruz en 1950; donde se cubrió la ciudad de espesa niebla, causando a sus habitantes afecciones al corazón y a los pulmones, y en algunos la muerte, siendo las causas principales los contaminantes aportados por la industria y pocas variaciones atmosféricas.

Como este fenómeno, se ha repetido en Ciudades como: New York en 1953; Rotterdam y Hamburgo en 1962 y posteriormente Detroit, E.U.; Yokohama y Osaka, Japón; etc. A niveles relativamente bajos, pueden producir más enfermedades en los habitantes de las ciudades que en la de los campos.

Existen cuatro enfermedades pulmonares que se puede presumir que son producidas o agravadas por el aire contaminado de las ciudades: asma, bronquitis, enfisema y cáncer del pulmón.

En los vegetales, las partículas provenientes de la -

contaminación producen fitotoxicidad al cubrir físicamente las hojas, inhibiendo así su respiración por estomas y/o reduciendo la fotosíntesis por absorción de la luz. El daño es ocasionado al variar el pH en los componentes de la célula, ésto no siempre se observa; pero puede ocurrir por el polvo de los hornos de cemento que es un agente nocivo y que se deposita en las superficies húmedas de las hojas.

Se ha hecho referencia a varios de los contaminantes del aire más usuales y a algunos de los daños que han ocasionado aisladamente. Pero nunca se encuentran cantidades proporcionales de ellos. Según el lugar; el tiempo respecto a la época del año; la topografía y meteorología; reacciones entre ellos; etc.

En los estudios sobre contaminación se incluye el término, partículas que son las substancias atmosféricas que no son gases, son: iones conglomerados moleculares; cristales de hielo; polvo; partículas de humo; gotas de lluvia; polen e incluso insectos, este conjunto tan diverso se divide en diferentes formas, según el efecto que se vaya a estudiar; pero en general todos tienen en consideración el tamaño de partícula; las propiedades tóxicas y ópticas (que dependen del tamaño).

En la atmósfera, suelos y aguas se encuentran también compuestos que no proceden de contaminantes y son de fuentes naturales como: tormentas de arena; polvo levantado por la -

acción del aire; cenizas y gases provocados por el fuego forestal; etc. Estos fenómenos primero contaminan la capa de aire respirable, después por lluvias o tamaño de partículas; etc., se depositan en ríos, lagunas, mares, etc.; o en suelos y como - también van implícitas las partículas descargadas por diversas - actividades del propio ser humano, contaminan el medio ambiente, pues cuanto mas desarrollo tecnológico tenga una población, mas contaminación se tendrá.

En la presente Monografía, nos ocuparemos de analizar por medios instrumentales estas partículas, que se encuentran suspendidas en la atmósfera y que pueden dañar la salud humana, animal y vegetal.

Se pueden clasificar a estas partículas de acuerdo a su tamaño en tres grupos, para el estudio de sus propiedades y efectos:

- a) mayores de 1 micra
- b) de 0.1 a 1.0 micras
- c) menores de 0.1 micra

En partículas de mas de 1 micra tienen velocidades de sedimentación, bien definidas y especialmente las mayores de 10 micras, proceden de aglomeraciones de partículas resultantes de la combustión de cenizas, polvos y de varios productos de -

operación de desgaste y de pulverización, como los materiales - molidos por peatones, vehículos, maquinaria, etc. Entran en - esta categoría las gotas de lluvia, copos de nieve y el polen, debido a los insectos.

Las partículas de 0.1 a 1.0 micras se forman principalmente por condensaciones de los vapores y productos de combustión. Otras fuentes incluyen el polvo atmosférico y la espuma marina, éstos son demasiado pesados para ser alterados por el - movimiento Browniano, pero se sedimentan lentamente y permanecen en las masas del aire durante meses. El espectro visible - tiene longitudes de onda que se encuentran entre estos límites y - por lo tanto, estas partículas son la causa de la neblina y por ende, las que ocasionan disminución de la visibilidad; intervienen en reacciones atmosféricas, colisiones entre sí y en interacciones - con la humedad; el resultado es un sistema dinámico que varía de acuerdo a muchos factores.

Las partículas menores de 0.1 de micra, son partículas en las cuales se encuentran los iones y los núcleos Aitken, son tan pequeños que nunca se depositan fuera de la atmósfera, debido al movimiento Browniano producido por las colisiones con las moléculas individuales de los gases. Cuando chocan unas - con otras, o con otras partículas, se adhieren, transfiriendo su carga en el caso de los iones, a la partícula mas grande. La -

luz visible se encuentra en una longitud de onda varias veces mayor que una 0.1 de micra y no es dispersada en grado perceptible. El peso total de los iones y núcleos Aitken en cualquier momento constituyen una función muy pequeña de la carga total de partículas a la atmósfera. Los datos químicos, con que se cuentan son escasos, debido a su tamaño, pero el número de esas partículas varía directamente al cambiar los ciclos de contaminación y los de fotosíntesis vegetal.

Los iones son sencillamente moléculas de gas o grupos de moléculas de gas que adquieren una carga eléctrica positiva o negativa, debido al efecto de las radiaciones solares o cósmicas y su promedio de vida es inversamente proporcional al número de partículas diferentes que se encuentran en una zona y, en consecuencia, se encuentran en menor proporción en las zonas urbanas, que encima de los océanos. Se sabe muy poco de las propiedades y efectos de los iones, excepto que la conductividad eléctrica de la atmósfera depende del número presente de estos pequeños iones móviles. No se conoce ningún efecto fisiológico en el hombre.

La toxicología de las partículas, precisa considerar la composición química y el tamaño, las partículas aproximadamente de 0.5 de micras son retenidas por la nariz, mientras que las de tamaño inferior, tienen muchas posibilidades de depositarse en la tráquea o en los pulmones.

Por ejemplo la inhalación de finas partículas, procedentes de la combustión del tetraetilo de plomo es, según muchas opiniones, la causa de que haya elevadas concentraciones - de plomo en el cuerpo de algunos residentes de las ciudades. Los mineros, los obreros de las industrias de fundición, etc., están más expuestos a la agresión de estas partículas, ya sea de plomo o de otros elementos nocivos a la salud de todo ser viviente.

La precipitación radioactiva, es otra forma de material, en partículas peligrosas para la Humanidad, que se han sumado al aumento de las probabilidades de ingestión de las mismas en los alimentos de origen vegetal y animal. Se incluyen también las partículas orgánicas tóxicas como son: plaguicidas y los hidrocarburos aromáticos polinucleares. (2) (3) (11)

Se anexa Cuadro No. 2

NIVELES AMBIENTALES DE ANHIDRIDO SULFUROSO Y PARTICULAS EN SUSPENSION Y SUS EFECTOS EN LA SALUD

| Anhídrido sulfuroso Jgm/M ³ | Partículas en suspensión µgm/m ³ | E F E C T O S | AUTOR |
|---|--|---|---|
| 1000* | 1000* | Exacerbación de síntomas en pacientes con enfermedad crónica - respiratoria | Waller y Lawther. Londres 1955 y 1957 (4,5) |
| 605 500 | 317 250 | Ligero aumento de síntomas respiratorios a los niveles más altos señalados por el método de control | Lawther. Londres 1970 (9) |
| 600 500 | 420 100 | Descenso progresivo en la producción de flemas con los niveles más bajos | Speizer 1969. (6) |
| 300 30 | 200 120 | Aumento en la producción de flemas y disminución de la capacidad vital a los niveles más altos | Holland. Inglaterra y USA 1965. (7, 8, 9) |
| 130 | 138 | Aumento de síntomas respiratorios en niños por arriba de esos niveles | Douglas, Inglaterra 1966. (10) |
| 120 | 100 | Aumento de enfermedades respiratorias y descenso de la capacidad vital en niños | Lunn Inglaterra, 1967 (1) |
| 105 80 | 400 180 | Aumento de síntomas respiratorios en mujeres no fumadoras de 65 y más años y en los niveles superiores | A. Petrilli Italia, 1966 (12) |
| 55 35 | 180 132 | Aumento de síntomas respiratorios y ligera disminución de la capacidad vital a los niveles más altos en hombres y mujeres de 25 a 74 años | Ferris Alemania 1971 (13) |

Promedio anual: Generalmente en 24 horas

FUENTE: Organización Mundial de la Salud. Ginebra, 1971.

Por lo general, se admite que todos los productos químicos son tóxicos, para la flora y la fauna, cuando se suministran en cantidades elevadas. Cuando se emplean cantidades excesivas de sustancias llamadas inocuas, pueden producirse efectos nocivos, como resultado de diversas acciones no específicas; por ejemplo: obstrucción física del conducto gastrointestinal; alteraciones en la presión osmótica; así como desequilibrio nutricional.

Es fundamental establecer límites de las cantidades de elementos o sustancias químicas que deba ingerir un organismo para proteger la salud del hombre, así como la regularidad con la que deba ingerirlos; Puesto que los metales pesados (de los que nos ocuparemos en este trabajo), algunos de ellos son esenciales para la vida de algún determinado organismo, en cantidades y frecuencia, pero cuando se afecta cualquiera de los dos conceptos puede ocurrir casos de intoxicación. Así por ejemplo, el sulfato de cobalto que se utiliza como estabilizador en la industria cervecera, se ha sabido que causa enfermedades del corazón, aunque no se han precisado las concentraciones.

El plomo como contaminante atmosférico, ha llegado a ser tema de muchas controversias, se encuentra en los alimentos, en el agua, además de el aire, por lo tanto resulta difícil relacionar claramente los niveles sanguíneos de plomo en forma de ingestión.

Se han propuesto distintos niveles de concentración para este metal. En Estados Unidos se propuso establecer como promedio $2 \mu\text{g}/\text{M}^3$ a largo plazo en las zonas en que la contaminación procede principalmente de vehículos de combustión interna. Pero hubo controversias y no fue aceptado. En México, por ejemplo la mayoría de vehículos a estas fechas utilizan gasolina sin Tetraetilo de Plomo. En cambio en Montana y Pennsylvania, U.S.A., se recomendó $5 \mu\text{g}/\text{M}^3$ en un mes. En Nuevo México, U.S.A., $10 \mu\text{g}/\text{M}^3$ en un mes. (11)

Y todo esto, porque no existe la seguridad del método de control más práctico que cumpla con los niveles de concentración deseada de calidad ambiental, ni, que por lo menos proteja la salud pública. Así como que, se puede aplicar uniformemente a las fábricas pequeñas y grandes, tomando en cuenta los costos de equipo para reducir las emisiones, así como la tecnología apropiada que rinda económica y técnicamente desde el punto de vista salud. El enfoque que se puede dar, según creemos, es establecer niveles de concentración por zonas.

Estos conceptos vertidos aquí, para Plomo, creemos que se deben aplicar a todas las demás sustancias contaminantes y para los demás metales, y así es como se llega a una conclusión inequívoca que consiste en qué contaminantes mencionados - perjudican al hombre. (11)

TOXICIDAD.

El Plomo puro es, poco o nada tóxico. Sabido es, que muchas personas albergan en su organismo una bala de plomo durante años, sin experimentar molestias. Esto sucede porque su escasa solubilidad hace que de una superficie pequeña como es la de un pedazo de plomo, no sea posible absorber una cantidad suficiente del metal como para provocar un envenenamiento; pero cuando los trozos son muchos, aunque sean más pequeños, la superficie se multiplica y entonces sí que es posible la absorción. Tratándose de partículas de polvo, ellas representan millares o millones de superficies pequeñas, que sumadas, dan una gran área de absorción.

Es de imaginar lo que sucede cuando se trata de vapores del metal, porque entonces las partículas son mucho más numerosas y pequeñas y la superficie total infinitamente mayor.

Las combinaciones solubles del plomo son naturalmente tóxicas. Esas combinaciones pueden ser óxidos, carbonatos, acetatos, cromatos, cloruros; etc. También pueden ser combinaciones orgánicas.

En la industria se emplea largamente tanto el plomo como sus compuestos, para gran cantidad de operaciones; como las que se llevan a cabo en las fundiciones del metal; en las imprentas (tipos de plomo y antimonio); para los trabajos de soldadura (barras

de plomo y estaño); en la fabricación de baterías de acumuladores y la preparación de anticorrosivos (óxidos de plomo); para preparar pinturas (carbonato de plomo o albayal de color blanco y cromato de plomo amarillo; etc.), en la fabricación de insecticidas (arseniato de plomo); para preparar medicamentos (acetatos de plomo, extrato de Saturno o agua blanca); etc.

El plomo metal entra en la fabricación de muchos artículos de uso diario, como son: cabezas de sifones; cañerías de agua; gas u otros productos; pomos para pastas; juguetes; etc. Muchos de estos artículos no resultan peligrosos mientras son nuevos y están intactos; porque la delgada capa de estaño que aísla el plomo defiende al organismo.

El agua corriente que circula por las cañerías de plomo, no se convierte en tóxica porque las sales que contiene recubren pronto el interior de la cañería de una capa inatacable, aisladora, que no permite el paso del plomo al agua.

El agua destilada, sin sales, arrastra gran cantidad de plomo, que forma una especie de nube blanquecina en su interior.

Dosis Tóxicas.- Las dosis tóxicas del plomo para provocar saturnismos agudos, generalmente por vía digestiva y vía respiratoria, son relativamente grandes. Se necesitan 5 o más gramos de acetato de plomo, lo que equivale a un gramo o

más de plomo metal, para provocar una intoxicación aguda grave, que termina muy a menudo con la muerte.

Por el contrario, con una cantidad de un miligramo de plomo, absorbida diariamente, basta para producir un saturnismo crónico en pocos meses.

Los alimentos hacen ingerir a nuestro organismo una cantidad diaria, algo menor de: 0.3 a 0.4 de miligramo. Esta dosis no alcanza a intoxicarnos. Los lugares de trabajo que tengan en el ambiente cantidades superiores a 0.15 mg. de plomo por metro cúbico de aire, son considerados como capaces de producir intoxicaciones crónicas profesionales. (12)

Otros autores recomiendan, como dosis tóxicas de 1 a 2 mg. por día, durante varios meses (2). Para agua potable, según el Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas en la República Mexicana es de 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$. También se recomiendan (13) los siguientes niveles de concentración para plomo: como cromato y sulfuro 0.5 mg/M^3 de aire; tetraetil de plomo 0.1 mg/M^3 de aire; como compuestos inorgánicos de plomo 0.2 $\mu\text{g}/\text{M}^3$ de aire.

Cadmio.- Puede haber exposición al cadmio en la preparación de aleaciones como: lámparas de vapor; acumuladores; productos para pulir y dar lustre; revestimiento de cadmio; soldadura; metalurgia de minerales de zinc; soplado de vidrios; etc.

Produce intoxicaciones tanto agudas como crónicas; - las primeras por ingestión de alimentos envasados contaminados - por aleaciones del cadmio; las segundas por inhalación de polvos o vapores durante el desarrollo del trabajo.

Dosis.- Se calcula que respirar una atmósfera que contenga de 5 a 10 mg. de cadmio por metro cúbico de aire, produce con el tiempo, una intoxicación crónica.

Una cantidad superior a 50 mg. respirada o ingerida de una sola vez, es capaz de provocar un envenenamiento agudo - mortal.

El nivel de concentración recomendado es de 0.1 mg./M³ (todos los autores que consultamos coinciden con los valores - expuestos).

Parece que los efectos nocivos del cadmio se deben a su enlace con los grupos sulfhidrilos de las enzimas de los tejidos (similar al arsénico y mercurio). Asimismo, el metal es irritante enérgico de las mucosas.

Los casos leves se curan en una o dos semanas; los casos graves terminan con la muerte en un plazo breve. Cuando el envenenamiento se debe a la ingestión del cadmio se desencadena a la media o a más tardar en la hora de la ingestión, una gastroenteritis seria con náuseas, vómitos y diarreas; seguida de colapso cardiovascular.

La intoxicación crónica producida por el cadmio es -
tardía.

Hay un período de varios años sin síntomas; luego -
aparece una coloración amarilla en los dientes, cerca de la encía
(anillo amarillo de alarma), que se extiende poco a poco hasta -
ocupar todo el diente.

Las sales de cobre (sulfato) así como las sales de -
zinc (ZnO) provocan gastroenteritis seria y hemólisis. El sulfato
de cobre causa diarrea verde.

El cobre bloquea los grupos sulfhidrilos de la protef-
na de los tejidos, de la succinoxidasa, y la pirovatoxidasa, etc.

Las sales de cobre y de zinc son tóxicas-eméticas, -
circunstancia que es benéfica para el intoxicado, porque de este -
modo elimina del tubo digestivo gran cantidad del veneno antes de
que se haya absorbido. (12)

La dosis mortal de cobre es de 10g. aproximadamen-
te (13). El nivel de concentración para agua es de 1mg/l , según el
Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de -
Aguas en la República Mexicana.

La inhalación de zinc (latones, fabricación del blanco
de zinc, soldaduras autógenas de hierro galvanizado) produce "la
fiebre de los fundidores" o "fiebre de fundición" acompañada de -
céfaleas, cansancio, temperatura hasta de 40° , escalofríos. Estos

síntomas desaparecen entre diez y doce horas.

Los niveles de concentración recomendados son: cromato de zinc 0.2 mg/M^3 y vapores de óxido de zinc 15 mg/M^3 (13). La dosis mortal no se ha precisado.

Las sales de hierro producen gastroenteritis aguda, choque, necrosis hepática, y frecuentemente produce la muerte.

Una dosis de 3 g. puede ser mortal. El nivel de concentración recomendado, como óxido de hierro es de 15.0 mg./M^3 .

(13)

METODO DE ANALISIS.

Generalidades de la técnica de análisis de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Absorción Atómica, es una técnica cuantitativa para la determinación de elementos, pues se presta más para el análisis - cuantitativo que para el cualitativo.

El Principio de Absorción Atómica es el siguiente: La muestra para analizar es calentada, a altas temperaturas; comunmente con una flama (acetileno-aire). La flama rompe las ligaduras - químicas entre las moléculas, facilitando que el átomo individual - "flote" libremente en el aire de la muestra. En estas condiciones los átomos absorben radiaciones ultravioleta o visibles. La longitud de onda de la banda que, es específica para cada elemento, - donde puede absorber es muy estrecha y son diferentes para cada elemento. (4)

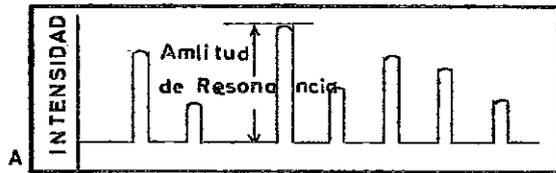
La literatura describe y propone caminos para la separación o atomización de elementos de interés en una muestra dada; pero con pocas excepciones. La separación de ligaduras químicas, de una muestra, no se lleva a cabo quemando la muestra en una - flama.

Las estrechas líneas de emisión que son absorbidas por la muestra,proviene generalmente de una lámpara de cátodo hueco. Y cada lámpara emitirá solamente el espectro del elemento designado.

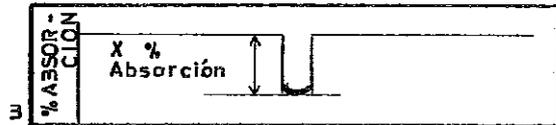
La figura 1, es una descripción del proceso de Absorción Atómica

Principios Instrumentales
del Proceso:

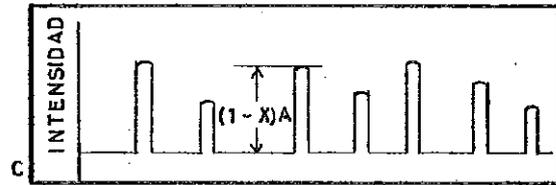
A.- La lámpara de cátodo hueco emite la línea espectral del elemento, a ser determinado.



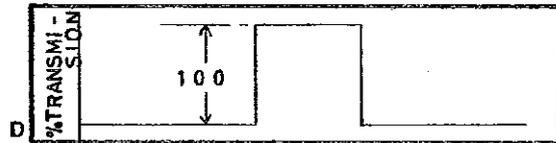
B.- La muestra absorbe energía en la línea de resonancia.



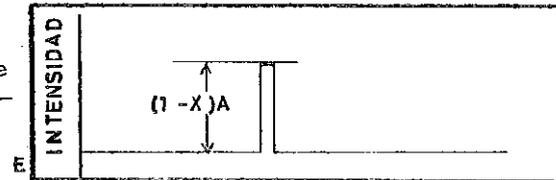
C.- El espectro resultante después de la absorción por la muestra.



D.- El monocromador aísla la longitud de onda resonante, y rechaza todas las otras.



E.- El fotodetector ve solamente la línea resonante disminuida por la absorción de la muestra.



Ventajas que se observan de la Figura 1.

El propiamente designado equipo de Absorción Atómica, estará libre de interferencias espectrales.

Las interferencias espectrales ocurren en la emisión, pues la muestra está rodeada por la radiación de otras moléculas o elementos, la radiación deseada no podrá ser separada de la no deseada, y la lectura resultante dependerá de la concentración más que, del elemento.

De la designación propiamente de instrumentación de Absorción Atómica, las interferencias espectrales no pueden ocurrir, ya que la lámpara sólo emite radiación de longitud de onda del elemento de interés.

Hubo interferencias de cobre en la determinación de Selenio, pero esto ocurrió a causa de que la lámpara para el selenio, fue hecha, fundiéndola en una copa de cobre.

Para la Absorción Atómica, el elemento de interés - necesita solamente que sea atomizado o separado de sus ligaduras químicas; pero es necesario también que no sea excitado. Muchos elementos pueden ser completamente atomizados o, separados a ciertas temperaturas. Por ejemplo los compuestos de Zn son atomizados muy abajo de la temperatura de la flama de aire-acetileno (3000°K), mientras solamente un átomo de Zn en 10^9 es excitado.

Cuando se tuvo dificultades para la determinación de Zn, éstas - se debieron a pequeñas diferencias de temperatura de la flama o bién a problemas de origen químico de los compuestos de Zn.

Propiedades Analíticas.- La energía requerida puede ser suplida teóricamente por un gran número de caminos; descargas eléctricas; rayo laser; hornos; etc., sin embargo con muy - pocas excepciones, no se emplea flama, para efectuar las atomizaciones. El mercurio por ejemplo, como tiene una apreciable - presión de vapor en lugar de temperatura, es frecuentemente determinado por calentamiento de la muestra en una celda.

La concentración de unos 70 elementos de la tabla - periódica pueden ser determinados por absorción atómica.

La temperatura de los quemadores de aire-acetileno no es suficiente a la atomización de los componentes de elementos refractarios como: Titanio, Aluminio y Vanadio. Así como de - otros elementos.

Interferencias.- Cuando la atomización o separación es incompleta, algunos componentes son atomizados menos que - otros que, así se atomizan completamente, y los resultados analíticos para un metal, podrán depender sobre el otro elemento y radicales presentes en la solución. Una flama de alta temperatura frecuentemente aleja todas las interferencias.

Las interferencias se pueden clasificar en tres tipos y son: "Químicas", "Ionización", "Volumen" o "Matris".

-Las Interferencias Químicas.- son generalmente el resultado de una atomización incompleta de los componentes del elemento a ser determinado.

En los comienzos de absorción atómica, se usaba una flama de aire-carbón de gas y se reportaron múltiples interferencias químicas con el fierro, cuando entró en uso el acetileno, las más de estas interferencias desaparecieron; se tiene evidencia, - que con flamas como óxido de nitrógeno-acetileno, desaparecen - muchas interferencias químicas.

-Interferencias de Ionización.- Suceden cuando una proporción substancial del átomo en la muestra se ioniza, causando en ellos una absorbancia diferente en la línea de radiación. Puesto que la línea es diferente y pasará por el monocromador y no podrá igualarse al presentarse en la lámpara; cada átomo estará - prácticamente perdido en la determinación. Ya que el grado de ionización depende de la temperatura de la flama; las condiciones de combustión tienen un efecto real sobre la determinación de la fácil ionización de los elementos.

Las interferencias de ionización son usualmente controladas, agregando un gran exceso del elemento más fácilmente ionizable, aunque tienen ciertas restricciones.

—Las Interferencias por Volumen o Matris.— Cambian los resultados analíticos y son causadas por la viscosidad o naturaleza de las muestras en solución. Un efecto, es el acrecentamiento de la absorción por un solvente orgánico —los solventes orgánicos, mejoran la eficiencia del quemador—.

Otro efecto en este tipo de interferencias es causado por diferentes concentraciones de sólidos disueltos en la solución de la muestra. Como la solución se hace más concentrada, el flujo más lento a través del quemador y la absorción, por tanto decrece.

Tanto el número como la intensidad de las interferencias, parece que dependen gradualmente sobre la designación del quemador a ser empleado. Por tanto, no hay un acuerdo sobre la presencia o ausencia de interferencias en un análisis específico.

Sensibilidad y Límites de Detección.— La sensibilidad, en absorción atómica se define como la concentración de un elemento en solución (agua), que produce una absorción de uno por ciento, y es generalmente expresada como ppm1%.

La sensibilidad es también un factor, entre otros en la determinación de los límites de detección de un elemento.

Otro factor en los límites de detección es la estabilidad, y el ruido proporcionado por la señal.

Una definición aceptada para los límites de detección es la concentración de la solución en agua, que da una señal doble de la ajustada en la variedad de fondo.

En la práctica, es posible frecuentemente incrementar la sensibilidad y simultáneamente degradar los límites de detección, sacrificando estabilidad.

Hay dos tipos básicos de instrumentación comercial de absorción atómica; de un haz y de doble haz. El sistema de un haz es simple y menos costoso (Figura 2). El sistema de doble haz (Figura 3), la luz de la lámpara es pasada alternativamente a través de la flama (haz muestra) y después de la flama (haz - referencia) y la porción de las dos intensidades es medida. Esto es útil porque mejora la sensibilidad, la detección, y hay una mejora en el sistema electrónico, así como mejoras en los límites de detección, la precisión del análisis, la rapidez y facilidad de operación.

El sistema de doble haz casi inmediatamente da una buena curva de calibración, la lámpara puede incandescerse y operarse en seguida.

Entre los riesgos del doble haz, está la senda prolongada óptica que será requerida y el incremento complejo de instrumentación.

FIGURA 2

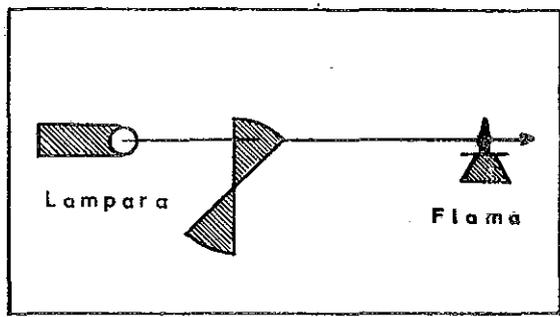
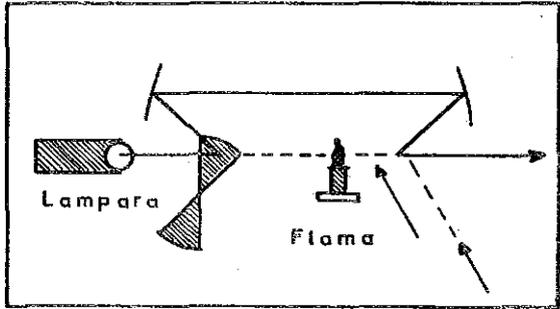


FIGURA 3



Quemadores.- El sistema de los quemadores es probablemente el más importante y la porción controversial de la instrumentación de absorción atómica.

Algunos de los criterios de la buena designación de un quemador son:

- 1) Estabilidad.- La absorción de cierta concentración deberá permanecer constante e igual de día a día.
- 2) Sensibilidad.- La absorción, para dar una concentración, demuestra ser alta.
- 3) Tranquilidad.- El quemador mostrará ser perceptible y estructuralmente quieto, y no inducir a fluctuaciones en el producto.
- 4) La Capacidad del Quemador a las Soluciones Concentradas.- En una muestra real, los límites de detección, están frecuentemente establecidos para la concentración de las soluciones que pueden ser toleradas.
- 5) La Libertad de Memoria.- La demostración satisfactoria de la primera muestra, no debe afectar el resultado de la próxima.

- 6) Libertad de Fondo.- Aquí se mostrará haber poco o nada de absorción de la misma flama o de la solución del blanco del elemento de interés.
- 7) Linealidad.- La curva de concentración contra absorbancia mostrará estar recta, sobre un rango - como sea posible de largo.
- 8) Versatilidad.- Un gran número de elementos y tipos de muestra, podrán trabajarse con el mismo quemador.
- 9) La Apresuración de la Respuesta.- En las situaciones limitadas de muestra, la absorción completa, mostrará estabilizarse rápidamente después de la introducción de la muestra.
- 10) Emisión Mínima.- En un sistema ac, la emisión - del quemador, no dispone de producción de un error fotométrico. Ahora bien, una emisión alta contribuye a las fluctuaciones del producto, porque el - ruido común del detector fotomultiplicador, crece - como una función de la caída total de la luz sobre él. Una flama muy clara dispone por esto, de cuidar la producción de fluctuaciones del producto.

Otros requerimientos son, la facilidad de limpieza, libre de corrosión y facilidad para arreglarlo. (5)

Horno de Grafito o Procedimiento sin Flama.- Cons-
ta de un tubo de grafito con un orificio en el centro, y éste está
calentado por una flama directamente bajo el tubo, que tiene 90 -
cms. de largo. Los átomos de la muestra por esto están más -
tiempo y pueden absorber mejor. Y ésto es una mejora para ele-
mentos cuyos compuestos se atomizan, a bajas temperaturas como
Pb y Zn y producen absorción más altas que en los quemadores -
convencionales. Especialmente donde las concentraciones son ba-
jas y además son muestras limitadas.

Sin embargo, es más difícil de limpiar que los siste-
mas convencionales, y más propenso a interferencias, como la de
fosfato con Zn.

También se ha investigado sobre el uso de un quema-
dor, usando óxido nitroso y acetileno que desarrolla energía que es
suficiente para la atomización de muchos de los elementos que no -
se han podido determinar.

El método de absorción atómica fue corrido, con fla-
ma para Zn y un procedimiento sin flama para Cd, Cu, Fe, Pb.

Fue usado un espectrofotómetro, Perkin-Elmer 503 -
con 10 cm. de abertura de ajuste de ranura y acetileno (1' aire -
líquido N25) como combustible y aire comprimido como oxidante.

Los reactivos usados, ácidos y sales fueron de grado
reactivo analítico. Toda dilución fue hecha con agua bidestilada.

Considerando, que las soluciones acidificadas diluídas podrán guardarse por varias semanas sin pérdidas, y las soluciones neutras mostraron considerable pérdida por absorción dentro de vasos de vidrio, se optó por recipientes de plástico.

La carga total de los filtros fue normalmente entre 1000y 500 microgramos / cm^2 con un valor promedio de 800 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Para la digestión del filtro se emplearon 10 cm^2 de filtro muestreado, fue pre-tratado con 7,5 ml de ácido nítrico concentrado, hirviendo. Luego se agregó 5 ml de ácido perclórico y se continuó calentando hasta que la solución fue clara e incolora, el exceso de ácido se evaporó, y el material seco fue rediseuelto en 2.5 ml de ácido nítrico y 10 ml de agua para una digestión suave. Las soluciones de los blancos también fueron preparadas por el mismo procedimiento.

La exactitud y precisión de los resultados fueron probados con muestras certificadas, con una solución testigo común. La tabla 1 demuestra los resultados para: The Kodak TEG-50-A gelatín standards, The MILAN-aerosol standard, spotted filters of the I.A. E.A. AIR-3 intercomparison test y la NBS SRM-1633 coal fly ash. El Zinc fue determinado en la flama y los otros en el horno. La fly ash no fue completamente destruído por el procedimiento descrito, pues uso para la descomposición HNO_3/HF . Los

resultados coincidieron muy bien con los valores certificados. -
Las desviaciones más malas son 17% para el Cd (fly ash), 8% -
para Cu (IAEA), 10% para el Fe (MILAN), 12% para Pb (MILAN,
IAEA) y 8% para Zinc (Kodak). La peor desviación encontrada -
para los testigos fueron 13% para Cd, 5% para Cu, 5% para Fe,
6% para Pb y 3% para Zn. La precisión y exactitud mencionada
está incluyendo valores que abarca el procedimiento de descom-
posición. (6)

TABLA 1

Pruebas de exactitud de muestras contra soluciones de referencia certificadas (testigos).

| Muestra | Elemento | Concentración ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$) | |
|-----------------------|----------|--|----------------|
| | | Encontrada | Certificada |
| Kodak | Cd | 49 | 54 \pm 5 |
| TEG-50-A ^a | Cu | 49 | 49 \pm 5 |
| | Zn | 57 | 53 \pm 4 |
| MILAN ^b | Cd | 41.5 \pm 5.4 | 42 |
| | Cu | 675 \pm 34 | 673 |
| | Fe | 30400 \pm 1500 | 33700 |
| | Pb | 5970 \pm 210 | 5350 |
| | Zn | 7650 \pm 240 | 7530 |
| IAEA | Cd | 3.4 \pm 0.11 | 3.6 |
| AIR-3 ^c | Cu | 3.9 \pm 0.07 | 3.6 |
| | Fe | 200 \pm 6 | 200 |
| | Pb | 3.5 \pm 0.2 | 4.0 |
| | Zn | 68 \pm 1 | 70 |
| Coal fly ash | Cd | 1.69 | 1.45 \pm 0.6 |
| NBS SRM- | Cu | 127 | 128 \pm 5 |
| -1633 ^{a,d} | Pb | 70 | 70 \pm 4 |
| | Zn | 214 | 210 \pm 20 |

^aUna única muestra de 250 mg fue analizada

^bDiez muestras de 10 mg fueron analizadas; los resultados "certificados" son proporcionados, de resultados independientes, a. a. s.

^cSeis filtros fueron analizados

^dDestrucción con HF y adición de testigo (standards)

Generalidades sobre la técnica de análisis de energía dispersiva de fluorescencia de rayos-X.

La expedición de literatura sobre el análisis de energía-dispersiva de emisión de Rayos-X, fue una herramienta importante e incrementó el análisis elemental. Aunque el método no puede medir cada elemento en rango y concentración de muestras del medio ambiente. Tiene la ventaja de suministrar la rápida, no-destructiva; a bajo-costos; de análisis requerido para monitoriar la conducta de muchos elementos en el aire.

Principios sobre Fluorescencia de Rayos-X. Muchos tipos de especies químicas tienen la propiedad de fluorecer, es decir, absorber radiaciones de longitud de onda corta y luego emiten radiaciones de longitud de onda más larga. Bajo ciertas condiciones, estas presentan una intensidad de fluorescencia que puede relacionarse fácilmente con la concentración. (7)

Espectrometría de Rayos-X emisión Secundaria, es un método de análisis cualitativo y cuantitativo para elementos químicos basados sobre medidas de longitud de onda e intensidades de su línea espectral emitidas por excitación secundaria. El primer haz de un tubo de rayos-x irradia la muestra (muestra o testigo), excitando a cada elemento químico a emitir una línea espectral secundaria, teniendo longitud de onda característica del elemento (base del análisis cualitativo) e intensidad relacionada esto

a la concentración (base del análisis cuantitativo).

Lo esencial del Espectrofotómetro, está mostrado en la Figura 4. El primer haz irradia la muestra "A", en algún tipo de cajón o mango "B"; en un compartimiento muestra "C". - Conducida a un mecanismo obturador (no mostrado), ésta preveé un bloqueo al primer haz de rayos-x en la ventana del tubo de rayos-x cuando la muestra está insertada y la remueve de este - compartimiento. La radiación secundaria así excitada contiene - muchas longitudes de onda y es emitida en todas direcciones; pero solamente esos rayos paralelos directos substancialmente a el contraste de el curso del colimador "D"; emerge de el compartimiento muestra y se consigue el análisis de el cristal "E". El cristal es montado sobre un escenario y será girado sobre su eje de rotación de el cristal estando también presente el eje goniómetro. Como la rotación de el cristal, el ángulo θ presente en la segunda variación del haz y cada longitud de onda en el haz, en turno, satisface la - Ley de Bragg, es difractado. En este camino el cristal dispersa el segundo espectro, en efecto, causando que cada longitud de onda vaya en diferente dirección.

Un segundo colimador detector "F", y el detector - son montados sobre una estructura común "G", que gira sobre el mismo eje como el cristal, y será emparejado con su radio "dos-en-uno", que es como el cristal gira a través de un ángulo θ ; el

detector iguala los giros a través de que dos veces el ángulo, 2θ , -
de este modo, el detector y el haz incidente secundario presenta -
siempre igual ángulo al cristal y el detector está siempre en la co-
rrecta posición a recibir cualquier rayos difractado. El detector -
convierte cada fotón de rayos-x, en absorbancia de acuerdo a un im-
pulso de corriente eléctrica; en la mayoría de los detectores, estos
impulsos tienen amplitudes proporcionales a la energía de los fotones
de rayos-x. Estos impulsos son amplificados por el preamplificador,
que está montado al cierre del detector sobre la estructura del detector.

Quando las longitudes de onda son más grandes que $2A^\circ$ -
son reguladas, esto es necesario para reducir la absorción de la -
senda de radiación. (La ventana del tubo de rayos-x a la ventana
del detector) Con Helio o vacío cerca, "H". Quando las muestras
son muy pequeñas o áreas pequeñas seleccionadas de muestras -
grandes son medidas, el orificio "I", "J" tendrá lugar en el primer
o segundo haz de rayos-x.

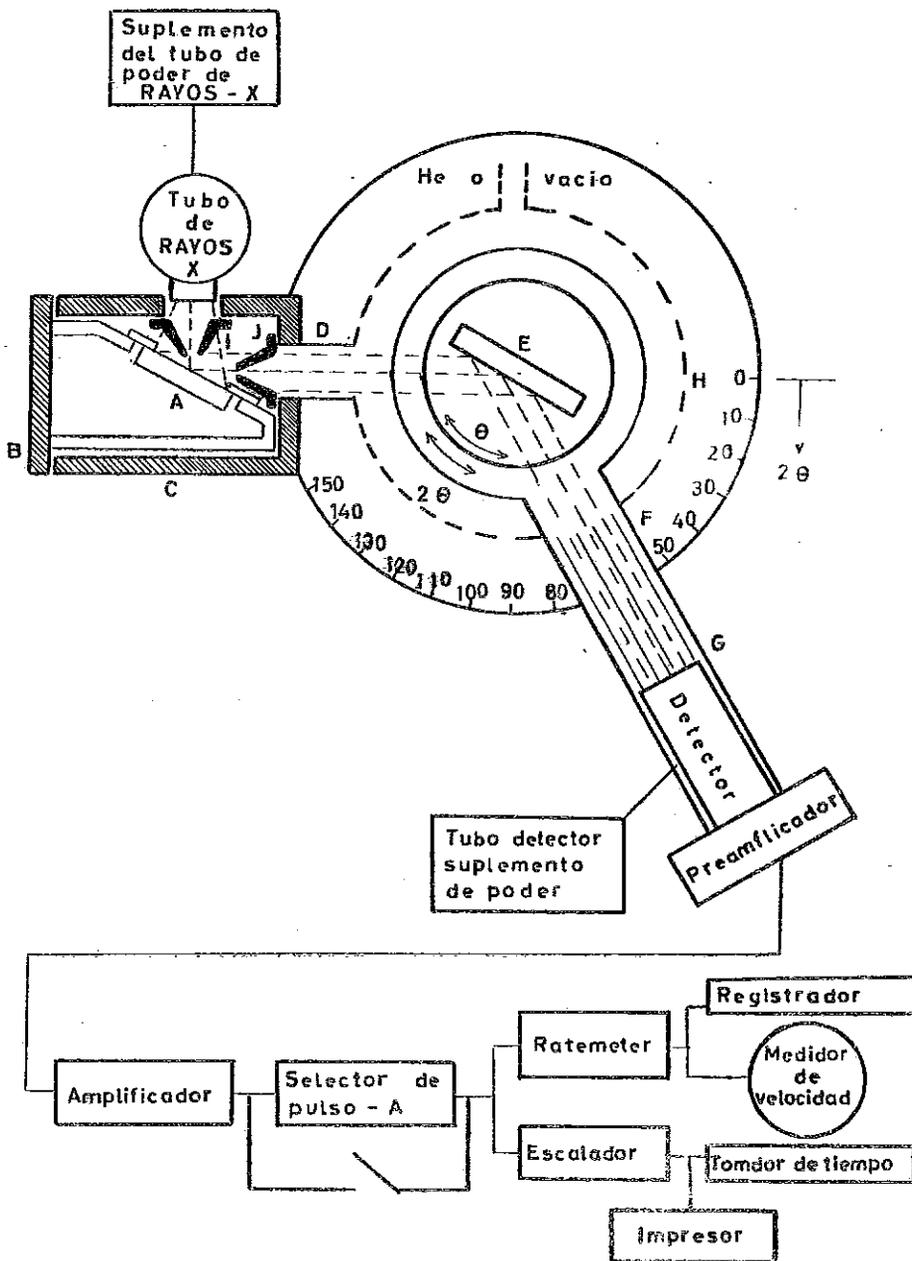
La instrumentación recién descrita consiste en el cam-
bio de la muestra, cristal, el curso, y el colimador-detector, Helio
o vacío cerca, detector, preamplificador y el mecanismo conductor
para los cristales y la armadura del detector, es conocido como el
goniómetro (trazo de la medición del ángulo). Quando se usa para
espectrometría por este camino, el goniómetro es referido como un
espectrogoniómetro o espectrómetro. La forma alternativa de -

operación, descrita brevemente abajo, está como un difractómetro. El cristal y la armadura del detector podrán rotar en un plano horizontal y vertical. El cual será, el eje goniómetro que podrá ser vertical u horizontal. El goniómetro escogedor incluye el tubo de rayos-x como una parte integral y podrá ser montado en cualquier posición.

Este tipo de espectrogoniómetro es típico de los primeros instrumentos comerciales, que fueron simplemente convertidos a difractómetros. Hoy, todas las fábricas ofrecen instrumentos designados específicamente por espectrometría. Ahora bien, el viejo goniómetro teniendo cómodas muestras son, sin embargo - útiles y muy usados.

Aunque ambos, el espectrometro y difractómetro están basados sobre la Ley Bragg, su modo de operación es enteramente diferente. En un difractómetro, el espécimen o muestra giratoria "B", (Figura 4) y el compartimiento "C", están omitidos y el tubo de rayos-x está rotando alrededor de su eje. Así que el primer haz está directamente a través de el colimador "D". El cristal sencillo "E", será reemplazado por la muestra policristalina a ser investigada. De este modo una conocida longitud de onda —La línea de filtrado "K" de el tubo de tiro de rayos-x— está dirigida sobre la muestra, y como la muestra está girando a través de sucesivos valores de θ , cada plano del cristal (hkl) tendrá su propio

FIGURA 4



plano especial d_{hkl} a su vez satisface la Ley Bragg y difracta la longitud de onda incidente. La función de el espectrómetro y difractómetro podrá ser contrastada en términos de la Ley Bragg como se muestra en la Tabla 2. Ambos instrumentos producen planos consistiendo de picos sobre una intensidad versus escala 2θ . Sobre el plano del espectrómetro, cada pico representa una diferente longitud de onda difractada para el mismo juego de planos en el cristal analizado. Sobre el plano del difractómetro, cada pico representa la misma longitud de onda-línea de tiro k . Pero difractada por un diferente juego de planos en la muestra cristalina.

TABLA 2

| Ley Bragg | n | $2d$ | $\text{seno } \theta$ |
|---------------|-----------|-----------|-----------------------|
| Espectrómetro | Calculado | Conocido | Medido |
| Difractómetro | Conocido | Calculado | Medido |

Comparación del espectrómetro de rayos-x y el Difractómetro.

En análisis cualitativo, el espectrómetro está hecho a escala a través de 2θ regiones, así como detectadas la intensidad de rayos-x serán registradas por el ratemeter. El motor goniómetro dirige la rotación del cristal y el detector armado a la velocidad proporcional de θ y 2θ , respectivamente por unidad de -

tiempo. Los elementos presentes están identificados por el ángulo 2θ a θ longitudes de onda en que los picos ocurren sobre el plano, y sus concentraciones podrán ser estimadas de los picos altos o intensidades. El análisis de los picos podrá ser registrado de los testigos por comparación.

En análisis cuantitativo, la intensidad de las líneas de análisis estará medida de las muestras y testigos. Las medidas estarán casi siempre hechas con la escala y tomador de tiempos a través de el ratemeter que se usará. Las curvas de calibración o relaciones matemáticas serán establecidas de los datos de los testigos.

El análisis espectroquímico de rayos-x involucra cuatro fases esenciales, y son los siguientes:

1).- Excitación de la línea espectral característica del análisis involucrado, el tubo de rayos-x y el suplemento de poder y la técnica de la presentación de la muestra.

2).- La Dispersión del Espectro Secundario, de las líneas aisladas del análisis, permite su medición individual y estará usualmente afectada en sus dos caminos o por combinación de ambos. Dispersión del cristal (longitud de onda o dispersión espacial) involucra el sistema cristal-colimador; análisis "no-dispersivo" (o energía de dispersión) involucra el análisis de pulso-alto.

3).- Detección, medida y la línea leída analítica de intensidad involucrada en el detector, amplificador analizador de pulso-alto, ratemeter, y registrador, escala y tomador de tiempo y lecturas registradas.

4).- Reducción de los datos de intensidad de los rayos-x de la concentración analítica involucrada en la calibración o técnica de cálculos y conexión de los efectos por absorción acresentamiento.

Las primeras tres de estas fases son afectadas por el espectrómetro, la continuación será hecha manualmente o por una computadora.

Las líneas flojas de los principales constituyentes - especialmente en el microanálisis y resultados de alta eficiencia, en general cada elemento tendrá las mismas líneas: k,l,m y la longitud de onda de cada línea variará regularmente con el número atómico, no importa la naturaleza del elemento: metal; no metal; líquido o gas.

Otra ventaja del espectro de rayos-x es su relativa independencia, comparada con el espectro óptico, del estado químico. A través de pequeños desplazamientos de longitud de onda de líneas de rayos-x, ocurrirán. Especialmente en elementos luminosos, el efecto está mucho más diversificado en el espectro óptico. Varios otros efectos indeseables presentes en el espectro óptico, están completamente ausentes en el espectro de rayos-x;

diferencias en volatilidad de elementos analíticos afecta a la intensidad relativa de las líneas ópticas.

Excitación y absorción, estas propiedades varían con el número atómico en la misma forma regular como el espectro de rayos-x, y esta regularidad está también interrumpida por el estado físico y químico de los elementos. Los elementos que tienen cerca el número atómico tienen propiedades similares de excitación y absorción.

Debido a la simplicidad del espectro de rayos-x, las interferencias de la línea-espectral son relativamente infrecuentes. Ahora bien, cuando esto ocurre, hay muchos caminos para tratarlos:

- 1) Escoger una línea espectral alternativa o un método alto.
- 2) Prevención o reducción de excitación de la línea interferente; operando el tubo de rayos-x, bajo el potencial de la excitación interferente, seleccionando el tubo de tiro al objeto de rayos-x, o excitando monocromáticamente.
- 3) Uso de un blanco para medir la intensidad de la línea que interfiere.
- 4) Incremento de colimación.
- 5) Selección del cristal para una dispersión grande o resolución o eliminar el orden igualado, de las líneas interfiriendo.
- 6) Filtración.
- 7) Uso de una senda de aire para eliminar la longitud de onda de la línea interfiriendo.
- 8) Selección del detector para máxima eficiencia, para la línea analítica o mínima eficiencia para la lí-

nea interfiriendo. 9) Selección de pulso-alto. 10) Dilución y -
11) Corrección matemática incluyendo el desenvolvimiento (despo-
jando) de líneas ocultas.

Espectrometría de rayos-x de emisión secundaria es, no-
destructiva en el sentido de que, el lugar de la muestra en el instru-
mento permanece substancialmente inmutable durante el análisis. -
Ahora bien, muestras biológicas, orgánicas y líquidas podrán sufrir -
radiolísis; minerales y otras sustancias inorgánicas podrán ser colo-
readas temporalmente; plásticos y materiales electrónicamente activos
soportarán radiación dañina. El instrumento podrá ser arreglado, aco-
modando grandes objetos que se requiere no sean dañados por la separa-
ción de las muestras. Estos aspectos son ventajas en muchos caminos.

Estas ventajas se utilizan en análisis dudosos que pue-
den ser repetidos. La muestra puede requerir de un tratamiento -
después de ser analizada; testigos o muestras costosas, partes de
fábrica, objetos de arte, antigüedades; etc., no son dañados.

Versatilidad de las Operaciones.- El espectro de rayos-
x, será ajustado con una variedad de componentes y accesorios y -
operando en una variedad de modos bajo una variedad de condiciones,
todas seleccionadas dando resultados óptimos en una análisis dado.
La selección de los componentes incluye: 1) el tubo de tiro al -
objeto (target) de rayos-x cerca de 10 (son útiles comercialmen-
te), incluyendo uno, target-dual (Tungusteno-Cromo); 2) colima-

tores de varias longitudes; 3) cristales seleccionados para "reflexibilidad", dispersión, resolución o eliminación de órdenes y 4) detector sellado y flujo proporcional contra varios llenados de gas, contra chispas. Los accesorios seleccionados incluyen el estado de rotación de la muestra óptica invertida poseedor de volumen de la muestra, orificio de área-seleccionada, accesorios, curva-cristal y Helio o contenido de vacío. El modo de operación, en suma a espectrometría de rayos-x emisión secundaria, incluye la absorción policromática y monocromática: Espectrometría de absorción incitada; métodos basados sobre esparcido, mejor que emitido, rayos-x; análisis monodispersivo e igual policromática y monocromática con tacto microradiográfico.

Versatilidad de la Estrategia Analítica.- La espectrometría de rayos-x se presenta en una variedad de métodos analíticos y técnicos de preparación de muestras y presentaciones que es difícil resumirlas.

Rango de Concentración.- Espectrometría de rayos-x, es aplicable sobre un rango extremadamente ancho, de 100% para cualquier elemento arriba de Flúor a 0.0001% para cualquier elemento sensitivo en matrices favorables. Pequeñas diferencias en concentraciones de mayores constituyentes será regular. Para más elementos, el método es aplicable a microanálisis y trazas de ele-

mentos. En casos favorables, las trazas pueden ser determinadas sin separación, así que, la contaminación o pérdida por separación química o física será evitada. Cantidades menores que 0.1 microgramos, y películas "delgadas" de una monocapa pueden ser determinadas, para muchos elementos, encima del **Magnesio** - en modernos espectrómetros comerciales de cristal-liso, pueden detectarse.

Sensibilidad.- La sensibilidad, aunque en general no es buena, es alta. Los instrumentos, componentes, accesorios y condiciones serán escogidos para la sensibilidad óptima para un análisis dado. Con un tubo de tiro de rayos-x dado; cristal, sistema colimador y detector, la sensibilidad del análisis puro, es una función simple relativa al número atómico. Los elementos que tienen cerca el mismo número atómico son favorablemente los que tienen la misma sensibilidad en un sistema dado.

Precisión y Exactitud.- Estas cualidades son generalmente muy buenas. La precisión será hecha usualmente tan grande como se desee con una selección apropiada. La exactitud comparada con otros instrumentos es favorable en métodos analíticos. En espectrometría de rayos-x convencional, el área demuestra que es usualmente ajustada por varios centímetros, así que hay homogeneidad, y evita una serie de problemas.

Excitación.- Electrónica y/o línea magnética kv, y estabilización mA son extremadamente, convenientemente reguladas a condiciones de excitación. Excepto para muy pocas variaciones, - debido a la ligera inestabilidad de las condiciones de operación del tubo de rayos-x, la intensidad de emisión de rayos-x es constante con el tiempo. La intensidad de emisión óptica de un arco o chispa podrá ser muy marcada con el tiempo.

Espectrometría de rayos-x, es extremadamente más rápida que otros métodos, para la identificación o selección de - conocidas alternativas, sobre las bases de la presencia o ausencia de concentraciones altas o bajas de algunos elementos. Así como por el número de muestras, pues éstas pueden analizarse cuando - se reciben. Es ventajoso para poder evaluar: errores; resultados anómalos; fuera de especificaciones, etc., que serán checados inmediatamente.

DESVENTAJAS.

Los espectrofotómetros están sujetos a ciertas dificultades e inconveniencias para elementos, teniendo número atómico - 22 (Titanio) o menor; estas dificultades son progresivamente más severas como el número atómico decrece y son completamente serias para Flúor y continúa a través de el Silicio (número atómico 14), estos instrumentos son inútiles para número atómico menor - que 9, aunque con las nuevas técnicas se ha ampliado este margen.

Penetración.- Solamente una superficie delgada relativamente (menor o igual que 0.1mm.) contribuye a la medición de la línea de intensidad de rayos-x, así que el método es sensitivo a la superficie de tejido y da una proporción por volumen de composición, solamente para sustancias homogéneas. El efecto se hace más severo como la línea de longitud de onda se incrementa.

Testigos.- En análisis cuantitativo, el testigo tiene que estar tan cerca como sea posible de la composición química de la muestra. Ahora bien, en espectrometría de rayos-x, el testigo también tendrá que tener la misma forma física que la muestra: metal sólido (blancos, láminas y hoja delgada de metal mayor o igual que 0.1 mm. de grosor), pueden ser analizadas solamente con testigos sólidos, polvos empaquetados, etc. La misma aplicación podrá darse al análisis sobre papel filtro, películas Mylar, resinas de intercambio iónico; etc. Además los testigos sólidos. Será precisado tener la misma textura de superficie como la muestra, polvos el mismo tamaño de distribución y densidad de embalaje, etc.

Estas limitaciones son particularmente inconvenientes cuando la misma substancia deberá ser analizada en un número de formas físicas; por ejemplo: blancos de metal; taladrados; municiones; limaduras; polvo; varillas delgadas; alambre y pequeñas partes fabricadas.

Cuando los testigos no están disponibles en la misma forma física como las muestras, y cuando la misma substancia - sea analizada en varias formas, todos los testigos y muestras; será preciso reducirlas a una forma común, polvos productos de fusión, soluciones; etc., en tales casos muchas de las ventajas de rapidez y conveniencia se habrán perdido. (8)(10)

La dispersión de la segunda emisión de espectrometría de rayos-x por la muestra, permite aislamiento y medida de las líneas analíticas individuales.

La forma dispersiva se refiere también en los siguientes términos: 1) Longitud de onda de dispersión, porque los rayos-x, están "clasificados" sobre la base de su longitud de onda como lo indica la Ley Bragg; 2) Dispersión del cristal, cuando se tiene como recurso la dispersión del cristal; 3) Difracción dispersiva, cuando en los rayos-x existe el fenómeno de difracción; 4) Dispersión geométrica o espacial, porque cada corte del cristal está en diferentes direcciones y longitud de onda.

Ambas formas de dispersión; dispersivas y no dispersivas, podrán estar involucradas simultáneamente. La dispersión de la energía será aplicada al producto de un detector recibiendo un haz dispersado-cristal, conteniendo líneas de onda de orden alto $\lambda/2$, $\lambda/3$, etc. y líneas falsas surgidas de cualquiera de los varios orígenes. (8)

En el presente trabajo, el análisis de fluorescencia de rayos-x, o espectrometría de rayos-x fue diversificado dentro del método no dispersivo o energía dispersiva. Está basado en un detector sobre el uso de un semiconductor de alta resolución, - principalmente el de litio-silicio, derivado del tipo para la espectrometría de radiación electromagnética. La eficiencia de detección comparada con el espectrómetro, para aquella obtenible con un sistema dispersivo Bragg, permite una considerable reducción de la intensidad de la primera radiación. Esta primera fuente de (radiación) radioactividad empleada en un gran ajuste, instrumento portátil y eficiente para el análisis de mayor y menor constituyentes. Recientes avances en las características de ejecución del detector Si(Li) y el manejo-pulso electrónico ha hecho posible el uso de sistemas de energía dispersiva c.p.s., así que permite el método la determinación de multi-elementos y trazas de constituyentes hasta 1 ppm. Esta fluorescencia alta, comprobada y clasificada no podrá ser más grande que cualquiera, segura y económicamente obtenible con la fuente radioactiva. Este hecho estimula el desenvolvimiento y uso del sistema tubo-excitado fluorescente de rayos-x, consistiendo de un bajo-poder; aire enfriado; tubo de transmisión de rayos-x o un poder-alto; tubo con agua-enfriada con un arreglo secundario del tiro al objeto (target). El equipo se completará con un sistema colimador para proteger la eficiencia del -

detector de alta calidad Si(Li) y su amplificador de pulso asociado y equipo de análisis de pulso. Muy frecuentemente la primera radiación es filtrada así es como se obtiene una radiación monocromática virtual de una u otra, el ánodo o la segunda radiación de tiro al objeto k-x. Cada sistema es comercialmente útil y se recomienda abaratarlo, para algunas aplicaciones.

Las ventajas y limitaciones de análisis de energía dispersiva son: las que están en la caracterización del análisis de multielementos; las desventajas están en el límite del poder de resolución y tal vez las limitaciones energéticas de la proporción del cálculo.

Equipo.- El aparato de longitud de onda-dispersiva fue un espectrofotómetro Philips PW 1450 modulador de rayos-x, provisto con generador Philips PW 1140 3-Kw y un tubo de cromo de tiro de rayos-x (Philips Pw 218). Una colimación primaria de radiación fluorescente, fue obtenida con una fina entrada Soller, una abertura del colimador con un espaciado de 150 μm . Un cristal dispersivo de punta de eritritol y un detector proporcional a el fluido de gas (90% Ar, 10% CH_4) con una ventana de polipropileno de 6 μm , fue usada para los de bajo número atómico. Para fluorescencia de rayos-x de energía alta de 4 Kev, fue usado, un cristal dispersivo de LiF (200) y una combinación de flujo de gas e ioduro de sodio, y detector de oscilaciones. La selección de el

pulso-alto, automático fue hecho basándose sobre el seno θ , principio del potenciómetro. Se usó una ventana, fijada con una abertura de 120% de la línea base. La radiación característica de el ánodo de Cromo, cuando es necesaria (c. g. medida de Mn $K\alpha$) será filtrada afuera por inserción de un filtro de Aluminio entre la ventana del tubo y la muestra.

Para mediciones de la energía dispersiva, se usó un sistema Kevex 0810 y un generador Siemens Kristallo Flex 2 (4 Kw). El tubo, fue un tubo de rayos-x, enfriado con agua, con ánodo de Tungusteno (Siemens AGW 61). La excitación de la muestra fue hecha con radiación fluorescente K obtenida de una excitación secundaria de tiro al objeto, consistiendo de Molibdeno o Titáneo con el tubo espectro. La radiación Mo $K\alpha$ obtenida con el tiro al objeto de Molibdeno fue filtrada del esparcimiento del tubo-Brems-Strahlung y la radiación característica del ánodo de Tungusteno con un filtro de Molibdeno. No se usó filtro para el tiro al objeto de Titánio. Conforme fue provista la colimación entre un tiro al objeto secundario y una muestra, y el detector asegurando que solamente la masa que pueda esparcir dentro directamente de el detector será la muestra y posiblemente su substrato.

El colimador al lado del detector, hecho de aluminio puro, con un diámetro de apertura de 2 mm. Esto limita la ra-

diciación a la porción central del detector, de este modo disminuye la eficiencia de las interacciones colectadas en las regiones del borde. Solamente un área oval de 4.5 mm^2 de la muestra fue por esto regular. El sistema entero fue optimizado obteniendo una efectiva radiación excitada monocromática con espectro de interferencia no detectada cuando una muestra pura fue fluorada. (9)

RESULTADOS.

De los resultados obtenidos por absorción atómica de muestras del medio ambiente y algunas muestras industriales, son comparadas con las obtenidas por energía dispersiva de fluorescencia de rayos-x. La exactitud será checada contra los testigos de la muestra.

La Tabla 3, da algunos resultados típicos, para filtros muestreados y analizados por absorción atómica sin flama, con flama, así como, por energía dispersiva de fluorescencia de rayos-x. La desviación proporcional entre los resultados de los tres métodos para 75 muestras fue 30% para Cu, 20% para Fe, y 18% para Pb. Para Zn la desviación proporcional entre el método de flama y energía dispersiva de fluorescencia de rayos-x fue de 17%.

TABLA 3

| Núm. de Mtras. | Cu | | | Fe | | | Pb | | | Zn | |
|-------------------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | B | C |
| 09 | 590 | 310 | 400 | 10800 | 11800 | 10700 | 1250 | 1600 | 1410 | 12700 | 11900 |
| 11 | 500 | 270 | 390 | 5740 | 5000 | 4380 | 2970 | 2740 | 2340 | 17000 | 14700 |
| 20 | 3400 | 4230 | 4470 | 9770 | 10000 | 11400 | 2970 | 2830 | 2180 | 15900 | 16600 |
| 24 | 2100 | 2310 | 1760 | 4280 | 3200 | 3410 | 1000 | 760 | 960 | 6070 | 6710 |
| 29 | 320 | 270 | 420 | 4280 | 3000 | 2770 | 2500 | 2170 | 1930 | 5250 | 5030 |

Comparación entre absorción atómica sin flama (columna A), absorción atómica con flama (columna B) y energía dispersiva de fluorescencia de rayos-x (columna C) para filtros cargados con partículas. Resultados en ng/cm.

En la Figura 5, se hace una comparación de los resultados obtenidos por absorción atómica a la flama y energía dispersiva de fluorescencia de rayos-x para Zn y absorción sin flama y fluorescencia de rayos-x para Cu, Fe y Pb. No parece haber inclinación entre los métodos, pero a pesar de precauciones considerables, ocurren desviaciones ocasionalmente. (6)

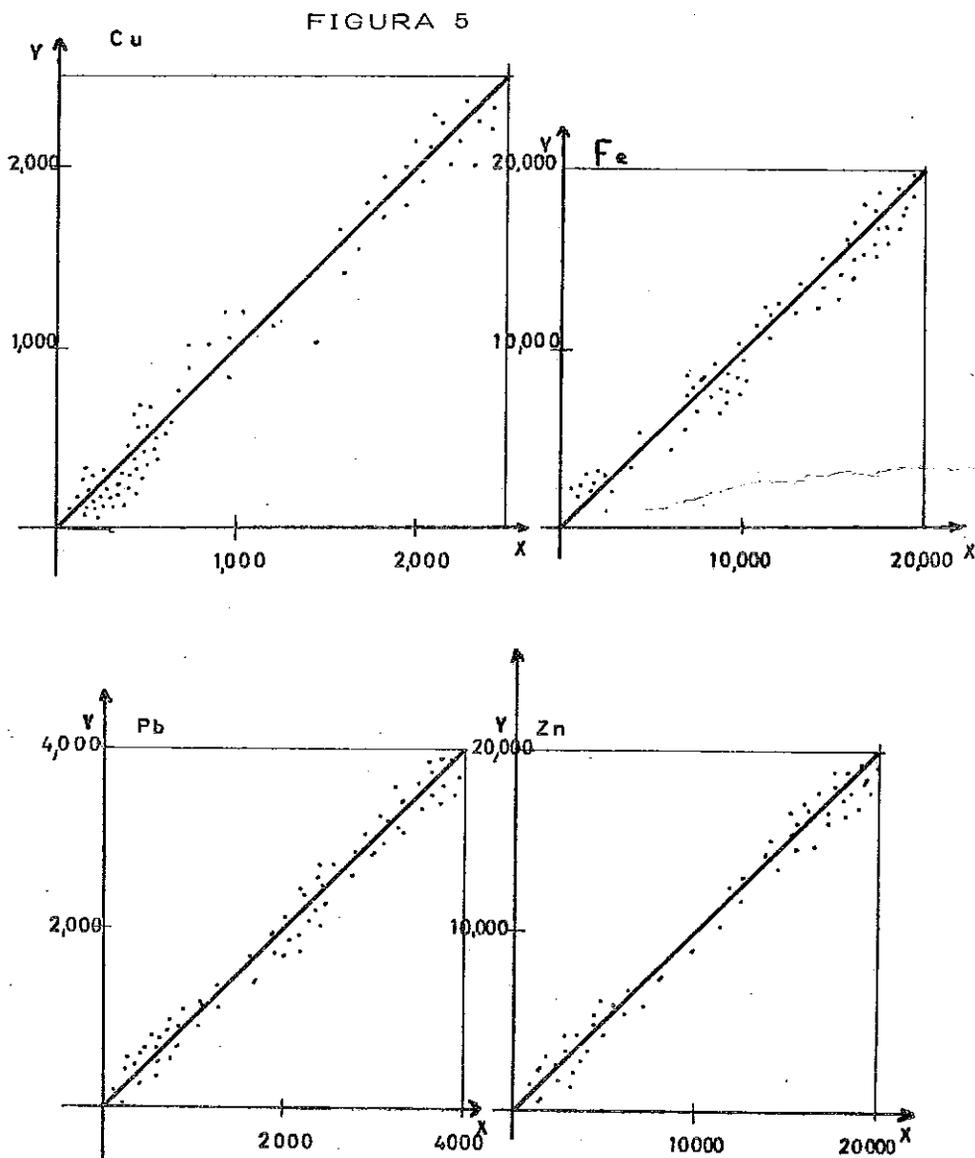


Figura 5, comparación de resultados obtenidos por fluorescencia de rayos-x (ordenadas) y espectrometría de absorción atómica, por el procedimiento descrito (abcisas). Para Fe, Cu, Zn y Pb. La concentración está en ng/cm^2 .

CONCLUSIONES.

La exactitud de la concentración de los contaminantes presentes en el aire, así como la rapidez de su análisis consideramos que es muy importante dada la cantidad de muestras - (entre 10 y 20 filtros aproximadamente por día en México, D.F.) y la complejidad de ellas en cuanto a la variación de elementos - químicos presentes en dichas muestras, así como su concentración, como se ha venido exponiendo a través de esta monografía, creemos conveniente emplear los dos métodos pues, en cuanto a Espectrometría de Rayos-X o Energía Dispersiva de Fluorescencia de Rayos-X, obtenemos rapidez del análisis, así como la no destrucción de la muestra y ésto, es importante puesto que se podrá, de esta manera ir afinando el análisis, cuando se tenga la sospecha de errores involuntarios. Con la ayuda de absorción atómica, de la que se puede sacar mayor exactitud en las concentraciones.

Comparando los dos métodos se obtendrán ventajas y desventajas de ambos métodos para el análisis que nos ocupa.

Concerniente a Espectrometría de Rayos-X, encontramos como ventajas: que es un método para análisis cuantitativo y cualitativo; que se puede leer todo el filtro o una área determinada del filtro; la rapidez que se puede obtener del análisis, así como - la cantidad de muestras en menor tiempo, entre otras ventajas, -

las concentraciones que se pueden determinar son de hasta 1 ppm.

Sus desventajas, entre otras son: que la muestra como el testigo deben tener la misma forma física y química o lo más parecido posible, así como las interferencias espectrales, etc.

Una de las ventajas de Absorción Atómica, es que se pueden tener concentraciones menores de 1 ppm; otra ventaja es, que no tiene espectro y pocas interferencias químicas; las separaciones químicas son raramente necesarias, son simples cuando son requeridas y no se tienen que interpretar los resultados, y casi cualquier elemento puede determinarse.

Las dificultades de Absorción Atómica son: Atomización incompleta de la muestra; la selección de un quemador apropiado para el análisis en turno; interferencias causadas por una mala digestión de la muestra o errores en la selección de la temperatura de combustión, etc.; también en los lineamientos generales, la absorción atómica es un método para mono-elementos, y cada elemento a determinar se tiene que ajustar a la longitud de onda y todas las condiciones técnicas que se requieran para un solo elemento a la vez.

BIBLIOGRAFIA.

- 1 - P. VAN ESPEN AND F. ADAMS.
Tube-Excited Energy -Dispersive X-Ray Fluorescence
Analysis - Part. II Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence
Analysis of Air Particulate Material. Analytica Chimica
Acta. 75. 61-85
(1974).
- 2 - MAGELL, P. L. , HOLDEN F. and ACKLEYC.
Air Pollution Handbook
Mc. Graw-Hill
New York (1956).
- 3 - Control Programs Development Division.
Air Pollution Training Institute.
Office of Air and Water Programs.
Atmospheric Sampling
Rearch Triangle Park, North Carolina 27711 (1974).
- 4 - Instruments Division, Perkin-Elmer Corporation
Technique and Applications of Atomic Absorption
Order No. AA 322E. Norwalk, Connecticut 06856
Bodenseewerk, Perkin-Elmer & Co.
Printed in U. S. A. (1973).
- 5 - HERBERT L. KAHN.
XXV. Instrumentation for Atomic Absorption-Part One.
Journal of Chemical Education. 43. 1. 229-241
(January, 1966).
- 6 - P. GELADI AND F. ADAMS.
The Determination of Cadmium, Copper, Iron,
Lead and Zinc in Aerosols by Atomic Absorption
Spectrometry. Analytica Chimica Acta. 96. 229-241
(1978).
- 7 - HOWARD A. STROBEL.
Chemical Instrumentation - A systematic Approach to
Instrumental Analysis
Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
(1960).

- 8 - EUGENE P. BERTIN.
Principles and Practice of X - Ray Spectrometric
Analysis Plenum Press
New York-London (1971).
- 9 - R. DEWOLFS, R. DE NEVE AND F. ADAMS.
Tube-Excited Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence
Analysis - Part. I. Comparison With Wavelength
Dispersion. Analytica Chimica Acta. 75. 47-60
(1975).
- 10 - GEORGE G. GUILBAULT.
Fluorescence: Theory, Instrumentation and Practice
Marcel Dekker, Inc.
New York (1967).
- 11 - R. D. ROOSS.
La Industria y la Contaminación del Aire
Editorial Diana
México (1974).
- 12 - MARIO PABLO FRANCONI.
Toxicología
Editorial, Médica Panamericana
Buenos Aires Argentina (1963).
- 13 - DR. H. CORWIN HINSHAW.
Enfermedades del Tórax
Cap. 37. Enfermedades Pulmonares de Origen
Ocupacional. 713-754. 3a. Edición
Nueva Editorial Interamericana, S. A. de C. V.
México (1972).
- 14 - DR. EMILIO ROSENSTEIN.
Diccionario de Especialidades Farmacéuticas
Páginas Amarillas
24ª Edición
Ediciones P. L. M., S. A.
México (1977).