

00576



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

5  
28

**FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ANALISIS DE AEROSOLES POR  
FLUORESCENCIA DE RAYOS X**

**FALLA DE ORIGEN**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES**

**P R E S E N T A:**

**I.O. GABRIELA MUÑOZ MELENDEZ**

**ASESOR: M: EN C, JUAN LARTIGUE GORDILLO**



**MEXICO; D: F:**

**1995**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

# **ANALISIS DE AEROSOLES POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X**

**I.Q. GABRIELA MUÑOZ MELENDEZ  
ASESOR: M. en C. JUAN LARTIGUE GORDILLO**

*Las fotografías que aparecen en el capítulo 8 pertenecen al Laboratorio de Bacteriología y Físicoquímica de la Dirección para Control y Prevención de la Contaminación del Departamento del Distrito Federal y son utilizadas con la autorización del Director del Laboratorio: Dr. José Luis Moya Ortega. Las fotografías fueron el producto del apoyo de la M. en C. Rebeca Trejo y del Dr. Javier Miranda del Instituto de Física de la U.N.A.M., mismos con los que se estableció el contacto a través de la Dra. Ma. Ester Brandan; a todos ellos un profundo agradecimiento.*

*De igual manera se agradece la cooperación del área de Absorción Atómica del Laboratorio de Bacteriología y Físicoquímica de la Dirección para Control y Prevención de la Contaminación del Departamento del Distrito Federal.*

*El paquete QXAS-AXIL fue donado por el PCI Laboratory Seibersdorf, Physics Section, IAEA al Laboratorio de Bacteriología y Físicoquímica de la Dirección para Control y Prevención de la Contaminación del Departamento del Distrito Federal.*

*Los resultados presentados no son determinantes de la Calidad del Aire Ambiental en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.*

*A mis hermanas Cristian, Julieta y Angélica*

*A quienes han sido mis amigos entrañables: Dr. José Luis Moya Ortega y al Ing. Julio Sánchez Figueroa*

*Al jurado asignado para revisar este trabajo, en especial a la Dra. María Ester Brandan y al Dr. Rafael Martínez Lugo*

*A quienes han intervenido de una u otra manera para que este trabajo llegase a ser.*

# ANALISIS DE AEROSOLES POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

| RESUMEN  | CONTENIDO   | PAG.    |
|----------|---|---------|
| ABSTRACT |   | iv<br>v |
|          | <b>SECCION I. SUSTENTO TEORICO</b>  |         |
|          | <b>1. RAYOS X. INTRODUCCION</b>   |         |
|          | 1.1 DESARROLLO HISTORICO DE LA ESPECTROMETRIA DE RAYOS X.                         | 2       |
|          | 1.2. GENERALIDADES  | 3       |
|          | 1.3. PROPIEDADES DE LOS RAYOS X   | 4       |
|          | 1.4. GENERACION Y CARACTERISTICAS   | 5       |
|          | 1.4.1. EL ESPECTRO CONTINUO   | 5       |
|          | 1.4.2. EL ESPECTRO DE LINEAS CARACTERISTICAS                                      | 6       |
|          | 1.4.3. EL ESPECTRO DE BANDAS  | 8       |
|          | 1.5. APLICACIONES ANALITICAS DE LOS RAYOS X                                       | 8       |
|          | <b>2. EL FENOMENO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X</b>                                 |         |
|          | 2.1. PRINCIPIO  | 9       |
|          | 2.2. TERMINOLOGIA   | 9       |
|          | 2.2.1. INTENSIDADES RELATIVAS   | 10      |
|          | 2.3. EL FENOMENO DE ABSORCION   | 11      |
|          | 2.3.1. EL EFECTO FOTOELECTRICO  | 14      |
|          | 2.3.2. BORDES DE ABSORCION  | 14      |
|          | 2.3.3. SECCION EFICAZ DE ABSORCION DE RAYOS X, $\sigma_x$                         | 15      |
|          | 2.4. EL FENOMENO DE DISPERSION  | 16      |
|          | 2.4.1. EFECTO COMPTON   | 17      |
|          | 2.5. EL EFECTO AUGER  | 18      |
|          | <b>3. EXCITACION</b>  |         |
|          | 3.1. CLASIFICACION DE FUENTES DE EXCITACION                                       | 20      |
|          | 3.2. ACERCA DE LOS RADIOISOTOPOS  | 23      |
|          | 3.2.1. CONSIDERACIONES  | 24      |
|          | 3.2.2. LA GEOMETRIA FUENTE-ESPECIMEN-DETECTOR                                     | 25      |
|          | <b>4. MEDICION</b>  |         |
|          | 4.1. GENERALIDADES  | 26      |
|          | 4.2. EL SISTEMA ESPECTROMETRICO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ENERGIA DISPERSIVA | 26      |
|          | 4.2.1. SISTEMA DE DETECCION   | 27      |
|          | 4.2.2. EL SISTEMA ELECTRONICO ASOCIADO  | 30      |
|          | 4.3. MEDICION DE LA INTENSIDAD  | 31      |
|          | 4.3.1. FONDO  | 32      |
|          | <b>5. ESTADISTICA DE CONTEO</b>   |         |
|          | 5.1. DEFINICIONES   | 33      |
|          | 5.2. FUENTES DE ERROR   | 36      |
|          | 5.3. CALCULO DEL ERROR DE CONTEO  | 37      |
|          | 5.4. EVALUACION DE DATOS: CONSISTENCIA  | 39      |
|          | 5.5. CRITERIOS ESTADISTICOS PARA EL LIMITE INFERIOR DE DETECCION Y LA RESOLUCION  | 40      |

| <b>CONTENIDO</b>   | <b>PAG.</b> |
|--|-------------|
| <b>6. ANALISIS</b>   |             |
| 6.1. ANALISIS CUALITATIVO  | 42          |
| 6.1.1. CALIBRACION EN ENERGIA  | 42          |
| 6.2. ANALISIS CUANTITATIVO   | 43          |
| 6.2.1. CALIBRACION   | 45          |
| 6.2.1.1. METODO DE CALIBRACION ESPECIAL  | 46          |
| 6.2.1.2. CALIBRACION CON ESTANDAR INTERNO  | 47          |
| 6.2.1.3. EL FONDO COMO ESTANDAR  | 47          |
| 6.2.1.4. METODOS DE PELICULA DELGADA   | 48          |
| 6.2.1.5. OTROS METODOS   | 48          |
| 6.2.2. EFECTOS DE MATRIZ   | 48          |
| 6.2.2.1. CORRECCIONES  | 50          |
| 6.2.3. PRESENTACION DE LA MUESTRA  | 53          |
| <b>SECCION II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>   |             |
| <b>7. CONDICIONES DE TRABAJO</b>   | <b>56</b>   |
| 7.1. CARACTERIZACION Y OPTIMIZACION DEL SISTEMA  | 57          |
| 7.1.1. ACERCA DE LA GEOMETRIA FUENTE-ESPECIMEN-DETECTOR  | 58          |
| 7.2. CALIBRACION   | 60          |
| 7.3. ACERCA DE LA SEGURIDAD RADIOLOGICA  | 61          |
| <b>8. ACERCA DE LOS FILTROS DE AIRE</b>  |             |
| 8.1. CONSIDERACIONES   | 63          |
| 8.1.2. DEL EQUIPO DE MEDICION  | 63          |
| 8.1.2.1. OPERACION   | 64          |
| 8.1.3. DEL FILTRO  | 65          |
| 8.1.3.1. ELECCION DEL FILTRO   | 67          |
| 8.2. CARACTERIZACION DEL SOPORTE   | 68          |
| 8.2.1. CARACTERIZACION FISICA  | 68          |
| 8.2.2. CALCULO DE LOS FACTORES DE CORRECCION PARA LOS EFECTOS DE ABSORCION-REFUERZO DEBIDO A LA COMPOSICION DE LA MATRIZ | 75          |
| <b>9. ANALISIS</b>   |             |
| 9.1. CONDICIONES DE IRRADIACION  | 80          |
| 9.2. ANALISIS CUALITATIVO  | 80          |
| 9.3. ANALISIS CUANTITATIVO   | 80          |
| 9.4. ACERCA DE LOS ESTANDARES DE PELICULA DELGADA  | 81          |
| 9.4.1. ESTIMACION DE LA CONSTANTE INSTRUMENTAL   | 83          |
| 9.4.2. CALIBRACION EN CONCENTRACION  | 86          |
| 9.4.3. ESTIMACION DE LAS CONCENTRACIONES MINIMAS DE DETECCION  | 87          |
| 9.5. ACERCA DE LA MUESTRA A ANALIZAR   | 88          |
| 9.5.1. MASA COLECTADA DE DEPOSITO.   | 88          |
| 9.5.2. PERFIL DE PENETRACION DE LA MUESTRA DENTRO DEL FILTRO   | 92          |
| <b>SECCION III. RESULTADOS</b>   |             |
| <b>10. RESULTADOS OBTENIDOS</b>  |             |
| 10.1. CONSIDERACIONES  | 96          |
| 10.1.1. PARA FLUORESCENCIA DE RAYOS X  | 96          |
| 10.1.2. PARA ABSORCION ATOMICA   | 97          |
| 10.2. COMPARACION CON RESULTADOS OBTENIDOS POR ABSORCION ATOMICA   | 99          |
| 10.2.1. USANDO FILTROS PALLFLEX  | 99          |
| 10.2.2. RESULTADOS OBTENIDOS USANDO FILTROS FILVAC   | 104         |

|  | <b>CONTENIDO</b>                | <b>PAG.</b> |
|--|---------------------------------|-------------|
|  | <b>SECCION IV. CONCLUSIONES</b> |             |
| CONCLUSIONES   |                                 | 107         |
|  | <b>APENDICES</b>                |             |
| APENDICE A. TABLA PERIODICA CON ENERGIAS DE RAYOS-X  |                                 | 110         |
| APENDICE B. COEFICIENTES DE ABSORCION MASICOS DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS PARA RAYOS X DE 0.1 - 30 $\mu$ A             |                                 | 111         |
| APENDICE C. VALORES DE RELACIONES DE SALTO ENTRE BORDES DE ABSORCION K Y LII, $J_{KII}$ Y $(1-1/J_{KII})$            |                                 | 113         |
| APENDICE D. VALORES PROMEDIO DE RENDIMIENTOS FLUORESCENTES K, L, M DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS                         |                                 | 115         |
| APENDICE E. SELECCION DE FUENTE POR INTERVALO PREFERENCIAL DE ELEMENTOS  |                                 | 116         |
| APENDICE F. COPIA DE UNA PAGINA DEL CATALOGO "GELLMAN SCIENCES", MOSTRANDO LA ESTRUCTURA DE "FILTROS DE PROFUNDIDAD" |                                 | 117         |
| REFERENCIAS  |                                 | 118         |

## RESUMEN

El medio que rodea al hombre ha visto afectada su calidad por las emisiones de contaminantes. Un ejemplo más bien preocupante es el de las emisiones atmosféricas; la alteración de la calidad del aire que respiramos, por su repercusión en la salud poblacional, debe de cumplir con estrictos criterios de calidad. Actualmente la Secretaría de Salubridad establece criterios de calidad del aire ambiental en concentración de metales sólo para el Plomo con 1.5 µgr totales por 24 horas de muestreo bajo las condiciones referidas en las correspondientes Normas Oficiales Mexicanas; sin embargo otros contaminantes importantes a considerar por la toxicidad que representan serían: hierro, cobre, níquel, vanadio, titanio, zinc, cadmio. Uno de los objetivos a corto plazo, es cubrir el vacío normativo que existe en esta materia en nuestro país.

El presente trabajo es el resultado de tres años de desarrollo experimental y estudio arduo a fin de implantar la técnica de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (FRXED) que utiliza un radioisótopo como fuente de excitación, en el análisis de muestras ambientales, específicamente filtros de aire; el objetivo era tenerla como una técnica mas de uso corriente en el Laboratorio de Bacteriología y Físicoquímica de la Dirección de Ecología que trabaja a través de un contrato de Asistencia Técnica con la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El trabajo se ha consolidado en la determinación de metales pesados: plomo, hierro, vanadio y cobre en filtros de aire, específicamente de fibra de vidrio y cuarzo.

El estudio de la calidad del aire en cuanto a la concentración de metales es de importancia vital, ya que muchos metales cambian su carácter inocuo a tóxico dependiendo de su concentración; ahora bien ¿por qué elegir a la técnica de Fluorescencia de rayos X para tal estudio?. El uso de esta técnica es atractiva porque no requiere de un preparación de la muestras, lo que además de disminuir tiempo de análisis, la vuelve una técnica limpia por no liberarse vapores ácidos ni desechos en el acondicionamiento de muestras; es multielemental y el tiempo de análisis real es corto, lo que permite al menos un análisis diario de 10 elementos por muestra en un lote de 20 filtros. Estas ventajas permiten un estudio continuo de la calidad de aire en la determinación de la concentración de metales en el aire ambiental.

A lo largo del trabajo se explica la relación que guardan la utilización de la técnica de Fluorescencia de Rayos X con la determinación de concentraciones de metales en filtros de aire ambiental.

## ABSTRACT

The modern man lives in ecological systems, that have been disturbed in its quality by pollution as emissions into the atmosphere. Particulate and gases generally enter the body through the respiratory system and these particulates can act as vehicles for the transport of gaseous pollutants, the possibility for harmful synergistic exists, so rigorous national ambient air quality standard must be mandatory. At the current situation Secretaría de Salubridad has established the lead national ambient air quality standard ( $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) refereed in the corresponding Mexican Officials Regulations. However there is the necessity to establish the iron, copper, niquel, vanadium, titanium, zinc and cadmium national ambient air quality standard too. One of the government goals is to fulfil all the requirement regulations to maintain a good quality of the ambient air.

This work is the result of research and experimental development, that were done during three years. Our aim was to develop the Energy Dispersive X-ray Fluorescence technique, which uses a radioisotope as excitation source, as a routine analytical procedure of air pollution particles samples at the Laboratorio de Bacteriología y Físicoquímica of Dirección de Ecología. This laboratory works on a technical assistance contract between Dirección de Ecología and Chemistry School of Universidad Nacional Autónoma de México.

This work describes the implementation of iron, lead and copper analysis in air pollution particulate samples, which were collected in filter media, the usual filter media were glass and quartz fiber.

The trace metals analysis of air pollution particulate samples is a unique problem because metals are the most insidious pollutants (because of their nonbiodegradable nature), only few metals are completely nontoxic at any level, even these could be harmful if they unbalance or displace the essential metal levels in the ecosystem. X-ray fluorescence spectrometry is well suited for the determination of trace metals of air pollution particulate samples because no sample preparation is required, 100 seconds detection limits are 1 to 100  $\text{ng}/\text{cm}^2$  for most elements of interest, the technique is non-destructive, and 10 or 20 elements can be measured simultaneously using presently available commercial equipment<sup>26</sup>.

In this work, comparisons were made between Atomic Absorption and x-ray fluorescence techniques and explanations are given about how this technique was developed to the determination of lead, iron and copper levels on air pollution particulate samples.

## **SECCION I. SUSTENTO TEORICO**

## 1. INTRODUCCION<sup>1,2,3</sup>

### 1.1. DESARROLLO HISTORICO DE LA ESPECTROMETRIA DE RAYOS X

Los finales del siglo XIX y principios del XX, estuvieron llenos de descubrimientos célebres por su aportación al desarrollo de la ciencia actual; uno de los más importantes fue el descubrimiento de los rayos X en 1895 por W. C. Roentgen, cuya utilización se encuentra ampliamente difundida en la actualidad en los más diversos campos de aplicación.

En la siguiente tabla se listan algunos eventos que influyeron en el desarrollo de la espectrometría de Rayos X.

Tabla 1. Desarrollo cronológico de la espectrometría de rayos X

|         |  |
|---------|--|
| 1895    | W. C. Roentgen descubrió los rayos X   |
| 1896    | J. Perrin midió la intensidad de los rayos x, utilizando una cámara de ionización  |
| 1909    | C. G. Barkla observó la presencia de los bordes de absorción   |
| 1911    | C. G. Barkla observó las series de emisión, que designó K, L, M, N, etc.   |
| 1912    | M. von Laue, W. Friedrich y E. P. Knipping demostraron la difracción de rayos x mediante cristales   |
| 1913    | W. L. y W. H. Bragg construyeron el espectrómetro Bragg de rayos X   |
| 1913    | H. G. Moseley demostró la relación entre la longitud de onda de las líneas espectrales de rayos x y el número atómico, observó que las líneas del cobre eran más intensas que las líneas de zinc en un espectro de rayos x de una aleación; se establecen las bases de los análisis espectroquímicos cualitativos y cuantitativos de rayos x |
| 1913    | W. D. Coolidge introdujo el filamento-caliente y el tubo de rayos x al alto vacío  |
| 1913-23 | M. Siegbahn midió las longitudes de onda del espectro de rayos x de elementos químicos   |
| 1922    | A. Hadding usó un espectro de rayos x para análisis químico de minerales   |
| 1923    | D. Coster y G. von Hevesy descubrieron el Hafnio, el primer elemento descubierto por rayos x   |
| 1923    | G. von Hevesy postula el análisis cuantitativo por excitación secundaria de rayos x  |
| 1923    | R. Glocker y W. Frohnmeyer aplicaron la espectrometría de bordes de absorción de rayos x   |
| 1924    | W. Soller construyó un espectrómetro de rayos x utilizando colimadores de placas paralelas   |
| 1928    | R. Glocker y H. Schreiber aplicaron la espectrometría de emisión de bordes de absorción de rayos x   |
| 1928    | H. Geiger y W. Muller desarrollaron el detector gaseoso  |
| 1948    | H. Friedman y L. S. Birks construyeron el prototipo del primer espectrómetro de rayos x de emisión secundaria  |
| 1949    | R. Castaing y A. Guinier construyeron el primer espectrómetro de sonda electrónica de emisión primaria de rayos x  |

## 1.2. GENERALIDADES

Las regiones espectrales son definidas de manera arbitraria por su longitud de onda y se relacionan con la tecnología utilizada para generar, transmitir, detectar y aplicar la radiación de cada región. Las regiones espectrales se muestran en la siguiente figura:

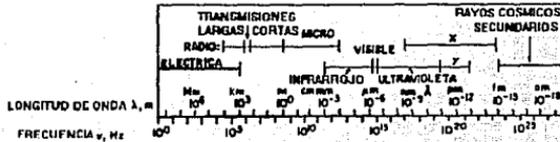


FIG. 1.1 Espectro Electromagnético

Los rayos X se definen como radiación electromagnética de longitud de onda  $\sim 10^{-5}$  a  $\sim 100 \text{ \AA}$  producidos por desaceleración de electrones de alta energía y/o por transiciones electrónicas en las capas internas de los átomos.

Los rayos X pueden ser clasificados de acuerdo a la región de longitud de onda correspondiente como:

Ultraduros:  $< 0.1 \text{ \AA}$

Duros:  $0.1 - 1 \text{ \AA}$

Suaves:  $1 - 10 \text{ \AA}$

Ultrasuaves:  $> 10 \text{ \AA}$

Cuando esta radiación electromagnética exhibe el aspecto corpuscular de su naturaleza dual (onda-partícula), las partículas individuales son llamados "fotones" o "cuantos" de rayos X

La energía de un fotón de rayo X está dada por la siguiente ecuación:

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1.)$$

donde:

c es la velocidad de la luz ( m/s)

$\nu$  es la frecuencia ( $s^{-1}$ )

$\lambda$  es la longitud de onda (m.)

h es la constante de Planck (Joule x s)

La energía es comúnmente expresada en electronvolts (eV) o sus múltiplos (KeV, MeV).

Si se substituyen los valores de las constantes:

$$h = 6.6 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$$

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

e introduciendo el factor de  $10^8$  A/cm, se obtiene:

$$E_{K\alpha} = \frac{12.396}{\lambda_{\text{Å}}} \quad (1.2)$$

### 1.3. PROPIEDADES DE LOS RAYOS X

Entre las propiedades generales pueden listarse las siguientes:

Ocurre como un espectro continuo ó *Bresstrahlung* (sección 1.4.1.), generado a partir de fotoelectrones, electrones de retroceso ó electrones Auger (secciones 2.3.1., 2.4. y 2.5. respectivamente)

Ocurre como un espectro de líneas características (sección 1.4.2.) a partir de excitación secundaria o fluorescente, produciendo en contraparte espectros de absorción característica también.

Ocurre como un espectro de banda, debido a transiciones electrónicas influenciadas por la vecindad atómica (sección 1.4.3.).

Se propagan a la velocidad de la luz y en líneas rectas sin que sufran influencia por campos eléctricos y magnéticos, por su comportamiento como onda (ver sección anterior).

Se propagan sin transferencia de materia, sin embargo la materia al absorberlos puede experimentar: aumento de temperatura, alteración de propiedades dieléctricas y eléctricas, ionización (en sólidos, líquidos y gases), radiolisis (fotólisis) con sus consecuencias como son descomposición química, reacciones químicas, precipitación, producción de radicales libres y dilatación de gases, efecto fotográfico, producción de centros de color, daños por radiación como fragilización de superficies hasta fractura, fluorescencia y fosforescencia, emisión de espectros de rayos x de banda y líneas características. Además se puede presentar emisión de radiación corpuscular: iones, fotoelectrones excitados por rayos x primarios, secundarios o por fluorescencia ultravioleta o visible, electrones Auger, electrones de retroceso ó emisión de rayos x transmitidos, reflejados, refractados, polarizados, difractados, dispersados (sección 2.4.), secundarios producidos por absorción fotoeléctrica (sección 2.3.1.) ó emisión de otro tipo de radiación electromagnética:

Infrarroja, fluorescencia y fosforescencia infrarroja, visible y ultravioleta, radiación de aniquilación (fotones de 0.51 MeV) producida por recombinación de pares electrón-positrón, radiación Cerenkov por electrones de alta velocidad producidos por Rayos x a muy alta energía.

Son invisibles a sentidos humanos, sin embargo los rayos x pueden estimular, dañar, provocar cambios genéticos o inclusive la muerte de tejido biológico.

#### 1.4. GENERACION Y CARACTERISTICAS.

Ya se mencionó entre las propiedades de los rayos x, que estos ocurren como espectros continuos, de líneas características o de bandas, esto se debe a la generación de los rayos x. A continuación se describen los modos de generación de interés que expliquen los tipos de espectro y se dan algunas características de los mismos.

##### 1.4.1. EL ESPECTRO CONTINUO<sup>1</sup>.

Este es el llamado espectro Bremsstrahlung, radiación de frenado o blanco, es producido por radioisótopos emisores de partículas  $\beta^-$  o que decaigan por conversión interna, fotoelectrones, electrones Compton, electrones de retroceso y electrones Auger, siendo los tubos de rayos x la principal fuente. El espectro continuo presenta principalmente cuatro características:

- Un intervalo continuo de longitudes de onda con una mínima, donde se presenta una caída abrupta.
- Se alcanza una intensidad máxima a una longitud de onda específica a la que se denomina máxima.
- Se presenta un descenso gradual de intensidad entre mayores sean las longitudes de onda
- La longitud de onda máxima ocurre a  $\sim 1.5 \lambda_{\min}$ , a este parámetro se le denomina longitud de onda efectiva.

El continuo se genera cuando los electrones inciden en el "blanco" del tubo de descarga (ver fig. 1.2); este proceso no es el único que se presenta. A continuación se describirán los procesos que ocurren, incluido el generador de continuo:

1. Retrodispersión, proceso donde los electrones incidentes son dispersados hacia la misma dirección de donde provienen. La fracción retrodispersada de los mismos aumenta con el número atómico del componente del blanco; por ejemplo en los elementos más pesados la fracción es cercana a un medio, en tanto que para los elementos más ligeros la fracción es muy pequeña.
2. Dispersión en la superficie del blanco, proceso donde los electrones incidentes interactúan con los electrones de valencia (más externos) de los átomos del blanco. Estos últimos son expulsados como electrones secundarios de baja energía ( $< 50$  eV). La mayoría de electrones incidentes que no interactúan mediante retrodispersión, lo hacen por dispersión.

3. Dispersión Rutherford, proceso donde los electrones incidentes son dispersados por el alto campo coulombiano cercano al núcleo de los átomos del componente del blanco. La mayoría de tales interacciones son elásticas.
4. Interacción con los electrones internos de los átomos del componente del blanco, proceso de baja probabilidad si se considera que la interacción se da preferencialmente con los electrones externos de los átomos del componente. Al ocurrir este proceso se genera un espectro de líneas característico del elemento que compone al blanco.
5. Dispersión Rutherford inelástica, proceso sin colisionar los electrones incidentes ceden parcial o totalmente su energía. Se estima que sólo entre 0.5 a 1 % de los electrones incidentes interaccionan mediante este proceso, que es el que da lugar al continuo, así, el espectro continuo se presenta cuando unos cuantos electrones sufren una dispersión nuclear inelástica gradual y desaceleración en la materia que conforma al blanco.

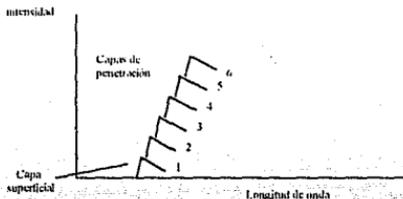


Fig. 1.2. Espectro continuo a partir de un blanco de espesor infinito

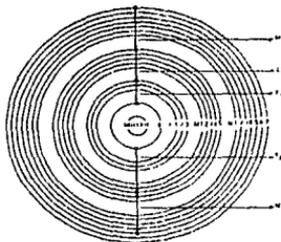
El continuo es la principal fuente de excitación y fondo en el análisis por espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, cuando se utilice como fuente de excitación a un emisor de electrones.

#### 1.4.2. EL ESPECTRO DE LINEAS CARACTERISTICAS

Las líneas espectrales características de los rayos x de un elemento se originan cuando los electrones son expulsados de las capas internas de sus átomos; esta recién creada vacancia, es llenada por electrones de capas energéticamente superiores. Cada transición constituye una pérdida de energía, que aparece como emisión de un fotón de rayo X. Ya que las transiciones corresponden a una diferencia característica entre dos capas, cada fotón de rayo x emitido posee una energía característica del átomo en cuestión. Las transiciones son emitidas de  $10^{-12}$  a  $10^{-14}$  segundos después de la creación de la vacancia.

En la siguiente figura se muestran las posibles series de transiciones que pueden seguir a una vacancia en la capa K.

Fig. 1.3. Series típicas debidas a transiciones electrónicas que pueden darse al llenado de una vacancia en la capa K



En la figura se observa que no cualquier electrón en capas energéticamente superiores puede llenar cualquier vacancia de capas inferiores. Existen ciertas restricciones; en función del conjunto de números cuánticos de cada electrón, que se les conoce como "Reglas de Selección" que se presentan en la tabla 1.2.

Tabla 1. 2. Números cuánticos

| Símbolo | Nombre            | Significado  | Valores permitidos                  | Reglas de Selección    |
|---------|-------------------|--|-------------------------------------|------------------------|
| n       | Principal         | Energía de enlace principal; indica la capa              | 1, 2, ..., n<br>K, L, M, ...        | $\Delta n \neq 0$      |
| l       | Azimutal          | Momento orbital angular; determina la forma del orbital  | 0, 1, ..., (n-1)<br>s, p, d, f      | $\Delta l = \pm 1$     |
| m       | Magnético         | Orientación del momento angular(l) en el campo magnético | -l, ..., 0, ..., +1                 |                        |
| s       | Spin              | Dirección del spin, en o contra manecillas de reloj      | $\pm 1/2$                           |                        |
| j       | Precesión interna | Suma vectorial de l y s                                  | $l \pm 1/2$ , excepto $j = 0 - 1/2$ | $\Delta j = \pm 1$ o 0 |

Aquellas líneas o bandas que obedecen estas reglas se les denomina " líneas o bandas espectrales" y son las que se generan en tanto que a los que violan estas reglas se les llama "líneas prohibidas"

### 1.4.3. EL ESPECTRO DE BANDAS

Se origina cuando las transiciones electrónicas que provienen de niveles más externos, se ven influidos por los átomos de la vecindad, esto ocasiona que las líneas aumenten su ancho característico ( $\sim 0.001 \text{ \AA}$ ). Este tipo de espectro es más común para los elementos ligeros sobre todo en muestras sólidas. Este tipo de espectro se muestra en la figura 1.4.

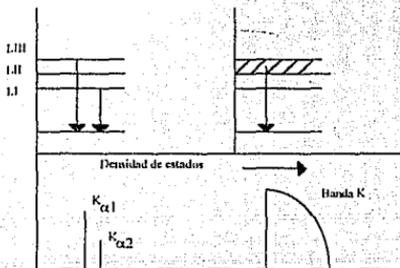


Fig. 1.4. Origen de los espectros de emisión y banda

### 2.4. APLICACIONES ANALITICAS DE LOS RAYOS X

Existe un sinnúmero de clasificaciones por aplicación analítica de los rayos x, ya que se utilizan en las más diversas áreas de trabajo. Una clasificación simple puede ser la siguiente, donde se agrupa por naturaleza e intervalos de concentración del espécimen:

1. Metales y Aleaciones
2. Minerales y sales
3. Cerámicos y cristales
4. Plásticos, cauchos, madera, textiles y papel
5. Partes y productos pequeños
6. Polvos
7. Platinados, recubrimientos y películas
8. Líquidos y soluciones
9. Manchas
10. Vapores y gases
11. Materiales no-homogéneos
12. Muestras con amplios intervalos de concentración desde niveles traza a porcentajes.
13. Muestras con elementos ligeros, con  $Z = 9$  a  $22$
14. Materiales radiactivos
15. Muestras de sistemas y procesos dinámicos

## 2. EL FENOMENO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X<sup>1</sup>

### 2.1. PRINCIPIO

La espectrometría de fluorescencia de rayos x, es un método de análisis cualitativo y cuantitativo, para elementos químicos, a partir de la medición de longitud de onda ó energía e intensidades de las líneas espectrales de rayos x emitidas por una excitación secundaria

#### BASE DEL ANALISIS CUALITATIVO

Un haz primario incide sobre el espécimen (muestra o estándar), excitando cada elemento químico presente, mismo que emitirá radiaciones de las líneas espectrales secundarias que tendrán una longitud de onda o energía característica de esos elementos.

#### BASE DEL ANALISIS CUANTITATIVO

Las líneas espectrales secundarias características tienen intensidades relacionadas con la concentración.

#### APLICACION DEL METODO

El método es aplicable a todos los elementos químicos con  $Z > 4$ , sin embargo debido a la disponibilidad de estándares, esta aplicación se reduce a elementos con  $Z > 13$ .

### 2.2. TERMINOLOGIA

La manera de representar las líneas espectrales de rayos x, es la siguiente:

- Simbolo de elemento químico
  - Simbolo de la serie (K, L, M, N, etc.) o nivel donde termina la transición
  - Letra griega acompañada de un número, como subíndices, que indican la serie y línea particular
- ejemplo:



La serie  $\alpha$  se emite al presentarse una transición  $\Delta n = 1$  y está compuesta de varias líneas 1, 2, etc. donde generalmente la primera es la más intensa.

La serie  $\beta$  y  $\gamma$  se emiten al presentarse  $\Delta n = 1$  ó 2 y son menos intensas que la serie  $\alpha$  en orden respectivo.

Comúnmente no se denominan las series con cada una de sus líneas particulares, sino un promedio de sus energías (considerando similares estados iniciales a un sólo estado final), tomando en cuenta su intensidad relativa, por ejemplo  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$  es 2 a 1, así:

$$E_{K_{\alpha}} = \frac{2 E_{K_{\alpha 1}} + E_{K_{\alpha 2}}}{3} \quad (2.1)$$

donde:

E es la energía de la radiación X

Tomando como ejemplo de nuevo el Fe, donde  $E_{K_{\alpha 1}} = 6.404$  KeV y  $E_{K_{\alpha 2}} = 6.390$  KeV,  $E_{K_{\alpha}} = 6.4$  KeV

Existe otro sistema de notación llamado "designación de niveles", donde se especifica de dónde y hacia dónde se realizó la transición, por ejemplo:  $K_{\alpha 1}$  es (K, LIII) ó (K, L3), que significa que la transición se realizó desde la banda LIII hacia el orbital K.

Para un elemento dado, la energía de las líneas aumenta de la serie N a K, porque los electrones deben llenar vacancias en niveles cada vez más cercanos al núcleo.

Es importante hacer notar que los rayos x son sustancialmente más no enteramente independientes del estado químico del átomo del elemento, ya que se originan en orbitales internos y los enlaces para estados químicos se dan en los orbitales externos de valencia.

En el apéndice A se presentan las energías características de series de los elementos a partir del Al.

### 2.2.1. INTENSIDADES RELATIVAS.

Las intensidades relativas de las serie K, L, M, etc. en un espectro de rayos x dependen de las probabilidades de sus respectivas transiciones electrónicas.

Considerando solamente la ocurrencia de efecto fotoeléctrico. Si se irradia con una energía suficientemente grande como para excitar todas las series de un elemento, se observará que la expulsión de los electrones de los átomos de un elemento será más probable en capas internas; siendo las líneas K más intensas si la energía primaria de irradiación se acerca al "borde de absorción" K; en tanto si la energía primaria se aproxima a borde de L, la expulsión de electrones será preferente en la capa L y la intensidades de las líneas L será mayor.

La intensidad de una serie es proporcional a la relación de salto entre bordes de absorción asociados con esa serie; por ejemplo: en una región de longitud de onda específica, el salto al borde K es mayor que el de LIII, que es mayor que MV; así se tendrá que la línea  $K_{\alpha}$  es más intensa que la línea  $L_{\alpha}$  que a su vez es más intensa que  $M_{\alpha}$ .

Se puede resumir de una manera muy general que las intensidades relativas entre series para un mismo elemento irradiado en las mismas condiciones y con la misma concentración, es :

|     |    |   |
|-----|----|---|
| K   | L  | M |
| 100 | 10 | 1 |

Por otra parte las intensidades relativas de las líneas de una serie dependen de la intensidad relativa de sus respectivas transiciones electrónicas. Una guía general, puede ser la siguiente:

|                    |                    |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| $K_{\alpha 1}$ 150 | $L_{\alpha 1}$ 100 | $M_{\alpha 1}$ 100 |
| $K_{\beta 1}$ 15   | $L_{\beta 1}$ 75   | $M_{\beta 1}$ 50   |

Es importante recordar que las intensidades relativas cambian con el número atómico; es por esta razón que las líneas L no se presentan en los elementos ligeros, ni las M para elementos ligeros e intermedios, ya que las capas L ó M no están llenas y la probabilidad de transición a partir de ellas a alguna vacancia se reduce.

### 2.3. EL FENOMENO DE ABSORCION

Antes de desarrollar el tema cabe la aclaración que a lo largo de este trabajo absorción y atenuación son considerados como sinónimos; sin embargo en el campo de Física de Radiaciones, los conceptos son definidos como diferentes.<sup>28</sup>

La absorción o atenuación que experimenta un haz monoenergético colimado de rayos x al atravesar materia, se describe con la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.2.)$$

donde:

I es la intensidad del haz emergente

I<sub>0</sub> es la intensidad del haz incidente

t es el espesor de la materia, que posee una cierta densidad (ρ)

μ es el coeficiente de absorción lineal.

De esta ecuación se derivan los 4 siguientes coeficientes de absorción:

1. Coeficiente de Absorción Lineal, μ, es la fracción de energía absorbida del haz de rayos x incidente en una unidad de espesor con una unidad de sección eficaz:

$$\mu = \frac{\log(I_0 / I)}{t} \quad [ = ] \text{ cm}^{-1} \quad (2.3.)$$

2. Coeficiente de Absorción Másico, μ<sub>m</sub>, es la absorción por unidad de masa por unidad de área:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad [ = ] \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \quad (2.4.)$$

3. Coeficiente de Absorción Atómico, μ<sub>a</sub>, es la absorción por átomo por unidad de área

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N} = \frac{\mu}{n} \quad [ = ] \frac{\text{cm}^2}{\text{átomo}} \quad (2.5.)$$

4. Coeficiente de Absorción molar, μ<sub>mol</sub>, es la absorción por mol por unidad de área:

$$\mu_{\text{mol}} = \left( \frac{\mu}{\rho} \right) A \quad [ = ] \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \quad (2.6.)$$

La relación entre los cuatro coeficientes es la siguiente.

$$\mu = \mu_m \rho = \mu_a \rho \left( \frac{N}{A} \right) = \mu_{mol} \left( \frac{\rho}{A} \right) \quad (2.7.)$$

donde, en todas las ecuaciones anteriores.

$\rho$  es la densidad en g/cm<sup>3</sup>

A es el peso atómico en g/mol

N es el número de Avogadro (6.02x10<sup>23</sup> átomos/mol)

n es el número de átomos por cm<sup>3</sup>

N/A es el número de átomos por gramo.

El más comúnmente utilizado es el Coeficiente de Absorción Másico, que se define como una propiedad atómica de cada elemento (ver fig. 2.1.). Los coeficientes de absorción másico no sólo son función de la energía incidente y el número atómico del espécimen, son el resultado de tres fenómenos que poseen sus propias coeficientes de absorción lineal y másico, estos efectos se expresan en las ecuaciones (2.8.) y (2.9.):

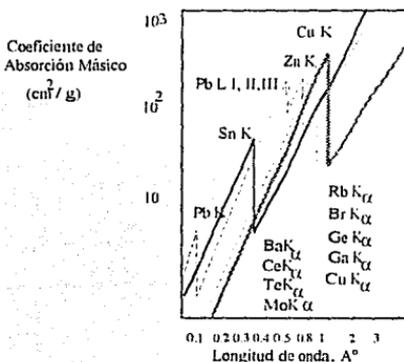


fig. 2.1. Curvas de Absorción para Cu, Zn, Sn y Pb

$$\mu = \tau + \sigma + \pi \quad (2.8.)$$

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho} + \frac{\pi}{\rho} \quad (2.9.)$$

donde:

$\tau$  o  $\tau/\rho$  son los coeficientes de absorción lineal y másico verdadero o fotoeléctrico

$\sigma$  o  $\sigma/\rho$  son los coeficientes de absorción lineal y másico de dispersión Compton

$\pi$  o  $\pi/\rho$  son los coeficientes de absorción lineal y másico de producción de pares

Para que el fenómeno de producción de pares se presente se requiere una  $E_x > 1.02$  MeV, por lo que para la región de interés ( $E_x < 0.01$  MeV), este fenómeno no se presenta. Por esta misma razón, el fenómeno de dispersión es menos predominante, ya que se presenta a energías altas; así el más importante de los tres y que más comúnmente ocurre a energías bajas es el efecto fotoeléctrico, es por eso que ( $\mu / \rho$ ) está muy influenciada por  $\tau / \rho$ .

A su vez  $\tau / \rho$  es la suma de los coeficientes de absorción másico por efecto fotoeléctrico de cada una de las series, donde para una misma energía se tendría:

$$(\tau / \rho) = \sum (\tau / \rho)_i = (\tau / \rho)_{K} + (\tau / \rho)_{L I} + (\tau / \rho)_{L II} + (\tau / \rho)_{L III} + \dots \quad (2.10.)$$

Conforme la energía disminuye, se deja de influir sobre cada nivel respectivo. En la ecuación esto se presentará como la desaparición del término que represente el ( $\tau / \rho$ ) de ese nivel, ocasionando una repentina caída en ( $\tau / \rho$ ) total, la discontinuidad que se observa en la figura 2.1. Entre bordes de absorción se tiene que:

$$(\tau / \rho) = K' (N/A) Z^4 \lambda^3 \text{cm} \quad (2.11.)$$

donde:

Z es el número atómico del absorbedor

K' es una constante para cada borde de absorción

N es el número de Avogadro (átomos/mol)

A es el peso atómico del absorbedor (g/mol)

ya que (N/A) es una constante para un sustancia dada, se puede escribir la ecuación:

$$(\mu / \rho) = K Z^4 \lambda^3 \text{cm} \quad (2.12.)$$

que es la ley de Bragg-Pierce y donde: K es K' (N/A), característico de cada borde de absorción.

Se ha mencionado y recurrido frecuentemente el término Borde de Absorción y aún no se define el concepto; por su gran importancia se le dedicará la sección 3.3.2. Mientras, en lo que resta de esta sección se terminará de definir el concepto de Coeficiente de Absorción Másico, el cual hasta ahora se ha definido en términos atómicos. El Coeficiente de Absorción Másico de un compuesto o mezcla de elementos, expresado en fracciones de pesos(Wi) está dado por:

$$(\mu / \rho)_{\text{mezcla}} = \sum W_i (\mu / \rho)_i \quad (2.13.)$$

Ya que, como se mencionó anteriormente, el Coeficiente de Absorción Másico es también función de la energía; y ya que dos son las energía que recibe un elemento o sustancia que fluoresce: la radiación primaria que incide y excita y los rayos x de fluorescencia que emergen emitidos por los elementos o sustancias es necesario expresar un Coeficiente de Absorción Másico Total, que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$(\mu / \rho)_t = (\mu / \rho)_{\text{primaria}} + (\mu / \rho)_{\text{analita}} \quad (2.14.)$$

En algunas ocasiones cuando se requiere de gran exactitud, se recurre al uso del Coeficiente de Absorción Másico Total corregido por Geometría, el cual considera las trayectorias que siguen tanto la radiación incidente en un ángulo  $\phi$  como la emergente en uno  $\varphi$ , es decir:

$$(\mu/\rho)_n = (\mu/\rho)_{\text{primaria}} \csc \phi + (\mu/\rho)_{\text{secundaria}} \csc \varphi \quad (2.15.)$$

ó

$$(\mu/\rho)_n = \frac{(\mu/\rho)_{\text{primaria}}}{\text{sen } \phi} + \frac{(\mu/\rho)_{\text{secundaria}}}{\text{sen } \varphi} \quad (2.16.)$$

En el Apéndice B se presentan los valores de Coeficientes de Absorción Másico por elemento a diferentes longitudes de onda.

### 2.3.1. EFECTO FOTOELECTRICO.

Sólo a manera de un breve recordatorio se menciona el efecto fotoeléctrico, ya que el concepto es bastante difundido.

En el efecto fotoeléctrico, la energía total o residual de un rayo x es transferida a un sólo electrón en un átomo del absorbedor; el átomo absorbedor emite al electrón, el cual poseerá como energía cinética la diferencia entre las energía incidente menos la energía ocupada para liberar al electrón de su órbita. El ahora llamado fotoelectrón se moverá a través del absorbedor causando ionización, con una energía:

$$E_f = E_x - E_e \quad (2.17.)$$

donde

$E_f$  es la energía del fotoelectrón

$E_x$  es la energía del rayo x incidente

$E_e$  es la energía de enlace del electrón en su orbital

### 2.3.2. BORDES DE ABSORCION.

Como se ha descrito anteriormente, es claro que la absorción de la radiación primaria queda en función principalmente de los Bordes de Absorción ó Energía ( Longitud de onda) de absorción crítica, que son de una importancia enorme en la excitación secundaria o fluorescente.

El Borde de Absorción se define como la energía mínima necesaria (longitud de onda máxima) necesaria para expulsar un electrón de un nivel dado del átomo de un elemento, ya que el átomo posee varios niveles; se tendrán tantos bordes de absorción como potenciales de ionización hay: 1 K, 3 L, 5 M, 7 N, etc., entre los más prominentes en una serie múltiple son: LIII, MV y NVII.

El borde de absorción aumenta conforme los niveles son más cercanos al núcleo, así:

$$E_{K\alpha b} > E_{L\alpha b} > E_{L\beta b} > E_{L\gamma b} > \text{etc.}$$

Si  $E_f < E_{K\alpha b}$ , no se presentará emisión de la serie K, ya que la energía no fue suficiente para expulsar átomos en este nivel pero sí, tal vez, de L y M.

Si  $E_f > E_{K\alpha b}$ , no sólo se expulsarán electrones en K, sino en L y M.

Si  $E_f \gg E_{K\alpha b}$ , no se presentarán emisiones de la serie K tampoco, ya que la energía es muy alta para ser absorbida o si es absorbida lo es a una gran profundidad y la emisión fluorescente no alcanza a emerger.

$E_f$  es la energía del fotón incidente.

Los bordes de absorción para un elemento son fácilmente explicables en la exposición anterior; para explicar el comportamiento de los bordes de absorción y la interacción entre ellos, en muestras reales compuesta de mezclas de elementos (cada uno con tantos bordes de absorción como potenciales de ionización) en necesario recurrir a los dos conceptos siguientes:

a) Relaciones de saltos entre bordes de absorción,  $r$

b) Diferencias entre saltos,  $\delta$ .

Un salto es función de la fracción de la radiación primaria total absorbida por un nivel atómico específico, es decir la comprendida entre una energía máxima  $M$  y una energía mínima  $m$  para  $(\mu / \rho)$ .

$$r = \frac{(\mu / \rho)_M}{(\mu / \rho)_m} \quad (2.18.)$$

$$\delta = (\mu / \rho)_M - (\mu / \rho)_m \quad (2.19.)$$

estos dos parámetros son medidas de la porción de la radiación total absorbida que es absorbida por un nivel energético específico.

En el apéndice C se presentan las relaciones de saltos entre los bordes de absorción de líneas K, L y M para todos los elementos.

### 2.3.3. SECCION EFICAZ DE ABSORCION DE RAYOS X, $\sigma_x$ .

Otra forma de expresar la absorción de los rayos x, aunque de uso poco frecuente, es a través del concepto sección eficaz de absorción de rayos x, que representa la probabilidad de que un átomo interaccione con un fotón de rayo x incidente. Se le puede imaginar como una área blanco que presenta el átomo a los fotones de rayos x.

Si los fotones de rayos x atraviesan un volumen de un absorbedor con  $N$  at átomos/cm<sup>3</sup>, cada átomo presenta un área de interacción  $\sigma_x$  por cm<sup>2</sup>, es decir:

$$\mu = N_{at} \sigma_x \quad (2.20.)$$

$$\sigma_x = \mu / n_{at} [=] \text{cm}^2/\text{átomo} \quad (2.21.)$$

donde:

$\sigma_x$  es la sección eficaz de absorción de rayos x, en  $\text{cm}^2/\text{átomo}$  ó  $\text{barn}/\text{átomo}$ , donde  $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$

$\mu$  es el coeficiente de absorción lineal ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\sigma_x$  es diferente para cada elemento y específico para cada energía y es igual a la suma de secciones eficaces de interacción por efecto fotoeléctrico, dispersión y producción de pares  $\sigma_x$  y ( $\mu / \rho$ ) se relacionan de la manera siguiente:

$$(\mu / \rho) = \sigma_x (N / A) [=] \text{cm}^2 / \text{g} \quad (2.22.)$$

## 2.4. EL FENOMENO DE DISPERSION

Cuatro son los tipos de dispersión que se presentan en la interacción rayos x con la materia:

1. Dispersión elástica: Rayleigh
2. Dispersión inelástica: Efecto Compton
3. Dispersión Coherente.
4. Dispersión Incoherente.

En la dispersión coherente, los rayos x interaccionan con los electrones del material irradiado causando que estos últimos oscilen con la misma frecuencia de los primeros; esto ocasiona que los electrones emitan rayos x en todas direcciones con la misma frecuencia que los rayos x incidentes. Este tipo de dispersión aumenta con el número atómico, ya que hay cada vez más electrones con los que interaccionar.

En contraparte, la dispersión Incoherente, no presenta relación entre los rayos x incidentes y los emitidos; es preferencial para elementos ligeros.

Ambas dispersiones se relacionan mediante el denominado coeficiente de dispersión, d:

$$d = Zf^2 + (1-f^2) \quad (2.23.)$$

donde:

Z es el número atómico

f es el factor de estructura electrónica o potencial de dispersión de un electrón.

La dispersión Rayleigh se presenta cuando el fotón de rayo X incide sobre un electrón que se encuentran altamente enlazado a su orbital, tanto que desviará al primero sin que exista un intercambio de energía.

El concepto de dispersión inelástica ó Efecto Compton se estudiará con mayor detenimiento en la siguiente sección.

#### 2.4.1. EFECTO COMPTON

Se presenta cuando el rayo x incidente interacciona con el electrón y cede parcialmente energía, lo suficiente para vencer su energía de enlace, produciendo un electrón dispersado y un rayo x residual.

El efecto se esquematiza en la figura 2.2.

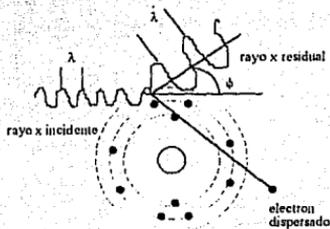


Fig. 2.2. Dispersión Compton de un fotón de rayo x

Para análisis de energía dispersiva, se aplica la siguiente fórmula:

$$E' = \frac{E}{\left[ 1 + \left( \frac{E}{m_e c^2} \right) (1 - \cos \phi) \right]} \quad (2.24.)$$

$$E' = \frac{E}{\left[ 1 + 0.001957 E (1 - \cos \phi) \right]} \quad (2.25.)$$

donde:

E y E' son las energías de los fotones incidente y residual respectivamente, en KeV

$m_e$  es la masa del electrón

c la velocidad de la luz

El término  $E/m_e c^2$  en la ecuación (2.25.) se multiplicó por el factor de conversión:  $1.6 \times 10^{-9}$  erg/KeV.

La proporción de la radiación inelástica (efecto Compton) aumenta cuando la energía de los rayos x aumenta, la energía de enlace de los electrones orbitales disminuye, (es decir cuando el número atómico disminuye) y cuando el ángulo  $\phi$  aumenta

Para energías primarias incidentes menores a 50 KeV, la energía del fotón de rayos x residual ( $E'$ ) es mínima cuando el ángulo de dispersión es de  $180^\circ$ ; sin embargo la intensidad de fotones dispersados es mínima cuando el ángulo de dispersión es de  $90^\circ$ .

## 2.5. EL EFECTO AUGER

Para finalizar este capítulo se definirá un concepto relevante: el Rendimiento Fluorescente.

Hasta ahora se ha supuesto que el fotón de rayos x secundario o fluorescente emerge del átomo, sin interactuar; en la realidad esto no sucede. El fotón emergente puede sufrir una absorción fotoeléctrica interna, mediante la cual cederá su energía a otro electrón, que posee ahora una energía característica, este electrón es conocido como "electrón Auger". El efecto fotoeléctrico interno o efecto Auger no es exclusivo de excitación secundaria, sino inclusive es preferente a excitación primaria y común a elementos con un Z bajo; esto se presenta porque en este tipo de elementos la energía de enlace de los electrones es pequeña, con lo cual los fotones característicos pueden ser fácilmente absorbidos; esto también explica la preferencia de Efecto Auger en capa L y no K.

El efecto Auger tiene dos consecuencias importantes:

### a) Rendimiento Fluorescente, $\omega$ .

Donde la intensidad de las líneas en las series no son tan intensas como podría preverse a partir del llenado de vacancias generadas, es decir sólo una proporción de las transiciones acontecidas aportarán radiación fluorescente o secundaria; esto es, habrá un Rendimiento Fluorescente, que se define más formalmente como el número de fotones emitidos en todas las líneas de una serie por unidad de tiempo ( $n$ ), dividido entre el número de vacancias en la misma capa en el mismo tiempo (N)

$$\omega = \frac{\sum n_i}{N} \quad (2.26.)$$

otra manera de expresar el rendimiento fluorescente es como función del número de fotones que inducen la ionización ( $n$ ) y el número de fotones que salen del átomo ( $n_f$ ), así:

$$\omega = \frac{n_f}{n} \quad (2.27.)$$

En contraste la producción Auger, será:

$$1 - \omega \quad (2.28.)$$

o

$$n - n_f \quad (2.29.)$$

En el apéndice D se presenta una tabla de rendimientos fluorescentes para los elementos químicos.

b) Emisión de líneas satélite.

Ocurre al producirse una doble ionización en un mismo átomo (átomo con dos vacancias en niveles internos), la primera ionización se debería al llenado de vacancia provocada por radiación primaria, en tanto que la segunda se presentaría por efecto Auger. Las transiciones electrónicas que ocurren en átomos doblemente ionizados dan lugar a emisión de líneas con longitudes de onda ( o energías) ligeramente distintas a las emitidas en transiciones electrónicas esperadas. Las líneas emitidas en átomos doblemente ionizados reciben el nombre de líneas satélite. Sin embargo no son de gran importancia por su baja energía.

### 3. EXCITACION<sup>1</sup>

En la sección 2.1., al mencionar la base del método de análisis cuantitativo, se especificó que se miden las intensidades de las líneas espectrales secundarias emitidas por el analito, que se relacionarán con las concentraciones de los mismos en el espécimen. Así la manera de generar o *excitar* estas líneas es de importancia primordial. Antes de continuar con las formas principales y características generales de los modos de excitación, se mencionará que la intensidad de las líneas emitidas también se ve afectada por:

Distribución espectral del haz de rayos x primario (sección 1.4.)

Absorción de los rayos x primarios por la matriz y el analito (sección 2.3.)

Rendimiento fluorescente del analito (sección 2.5)

Absorción de la línea del analito por la matriz y por el propio analito (sección de análisis cuantitativo)

Geometría del espectrómetro de rayos x.

#### 3.1. CLASIFICACION DE FUENTES DE EXCITACION

Para generar fluorescencia o emisión de rayos x secundarios es necesario hacer incidir sobre el espécimen una radiación primaria para crear vacancia. Existen varias formas de crear vacancias:

1. Bombardeo por electrones
2. Bombardeo por partículas de alta energía: protones, deuteronos, partículas  $\alpha$  y otros iones
3. Irradiación por rayos x primarios generados en tubos de descarga
4. Irradiación por emisiones características de radioisótopos:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y rayos x
5. Irradiación por rayos x secundarios provenientes de un irradiador secundario que a su vez fue irradiado por rayos primarios generados en tubos de descarga o radioisótopos
6. Autoexcitación.

Todas estas formas se pueden clasificar en 3 grupos generales:

##### 1. Tubos de rayos x.

En los tubos de rayos x, las vacancias son creadas por bombardeo con electrones de alta velocidad ó radiación primaria. La radiación primaria se produce cuando un cátodo calentado por un filamento (generalmente de tungsteno) adyacente, por el que atraviesa corriente eléctrica, emite electrones por termionización. El arreglo está bajo vacío y una diferencia de potencial, esto último ocasionará que los electrones emitidos por termionización se dirijan hacia el ánodo ó blanco, acelerándose en el trayecto; el vacío disminuirá la posibilidad de interacción de los electrones con las moléculas de la atmósfera en el tubo de rayos x. El blanco es un disco delgado empotrado sobre un cilindro de cobre, que servirá como dispersor de calor. Al incidir los electrones acelerados sobre el blanco, la radiación bremsstrahlung será emitida en todas direcciones; sin embargo sólo tendrá salida por la ventana, lugar sin el blindaje que rodea al arreglo.

Entre las principales ventajas que presenta el uso de tubos de rayos x como fuente de excitación se pueden nombrar: una salida de alta energía constante y larga vida del filamento; entre las desventajas se encuentra la presencia del espectro continuo, grandes arreglos que incluyen un sistema de enfriamiento y un alta ineficiencia (sólo 1% de la energía disipada por el blanco de 2.5 kW a 50 kV, 50 mA, es convertido a rayos x, el resto a calor)

2. Iones. Los iones que provienen de aceleradores de partículas, con energías que van desde 10 KeV hasta 10 MeV, son otro tipo de fuente de excitación. Las principales partículas son los protones, sin embargo también se utilizan: deuterones, partículas  $\alpha$  o inclusive iones pesados.

Entre las ventajas de esta fuente de excitación está que debido al corto alcance que presentan todas estas partículas al interactuar con la materia, la técnica puede ser de un "mapeo de superficies", el continuo no se presenta con lo que la sensibilidad aumenta. Las desventajas que se pueden encontrar son: la disponibilidad del acelerador de partículas, los diseños grandes y que no es sencillo realizar determinaciones en muestras con grandes espesores.

3. Radioisótopos o más propiamente fuentes radiactivas, que son cantidades específicas de un radioisótopo fabricadas en una forma apropiada para una aplicación especial. Entre ellas se pueden mencionar:

| Aplicaciones   | Principio de operación de la técnica  | Fuentes               | Tipo de decaimiento            |
|--|---|-----------------------|--------------------------------|
| En conjunto con detectores de captura electrónica en:<br>Industria nuclear: detección de hexafluoruro de azufre en aceleradores, hidrógeno en aire<br>Industria química: detección de tetracloruro de carbono en aire<br>Industria en general: detección de humos de solventes de procesos, fugas de gas<br>Seguridad: detección de explosivos | Una lámina delgada de un emisor $\beta^-$ se encuentra dentro de la celda del detector. Se utiliza la fuente radiactiva para generar electrones secundarios, mediante la colisión de las partículas $\beta^-$ con moléculas de un gas inerte (nitrógeno) proveniente de la columna cromatográfica de tal manera que al generar un campo eléctrico se dirija el flujo de estos electrones hacia un electrodo colector y producir así una señal base. Cuando la fase móvil contenga pequeñas cantidades de un compuesto halogenado, por ejemplo, podrá notarse una variación en la cantidad de electrones secundarios que servirá para producir un gráfico señal tiempo que describa la separación cromatográfica <sup>27</sup> | Ni-63<br>H-3<br>Fe-55 | $\beta^-$<br>$\beta^-$<br>c.e. |

| Aplicaciones   | Principio de operación de la técnica   | Fuentes  | Tipo de decaimiento  |
|--|--|--|--|
| Medición de humedad  | Los neutrones rápidos emitidos por las fuentes son moderados mediante colisiones con los átomos de hidrógeno presentes en el material como humedad. Los neutrones termalizados o moderados son detectados (generalmente por un contador proporcional de trifluoruro de boro) dando una medida de la concentración de átomos de hidrógeno presentes   | Am-241/Be<br>Cf-252  | <sup>a</sup><br>n, $\alpha$ , $\gamma$   |
| Densitometría de huesos  | Un haz colimado de fotones de baja energía se hace pasar a través de una sección de tejido y hueso. La cantidad absorbida determina el contenido de mineral en el hueso  | I-125<br>Gd-153<br>Am-241<br>I-125/Am-241                            | c.e.<br>c.e.<br>$\alpha$ , $\gamma$<br><sup>b</sup>  |
| Medición de espesores:<br>1. Técnica de transmisión<br>2. Técnica de retrodispersión beta<br>3. Técnica de retrodispersión gamma | 1. La radiación beta o gamma es transmitida a través de un muestra de densidad conocida.<br>2. La intensidad de la radiación beta retrodispersada por una muestra delgada es relacionada con el espesor y número atómico de una muestra problema<br>3. La intensidad de la radiación gamma retrodispersada por una muestra es medida, misma que se relaciona con el espesor y número atómico de la propia muestra. | Am-241<br>Cs-137<br>Co-60<br>Pr-147<br>Ky-85<br>Th-204<br>Sr-90/Y-90 | $\alpha$ , $\gamma$<br>$\beta^-$ , X, $\gamma$<br>$\beta^-$ , $\gamma$<br>$\beta^-$<br>c.e.<br>$\beta^-$ , c.e.<br>$\beta^-$ |
| Medición de niveles  | Se mide la intensidad de la radiación gamma que es transmitida a través de un contenedor, misma que se verá afectada cuando el nivel preestablecido no se alcance en el contenedor.  | Cs-137<br>Co-60  | $\beta^-$ , X, $\gamma$<br>$\beta^-$ , $\gamma$  |

notas:

c.e. captura electrónica

<sup>a</sup> arreglo de dos fuentes, donde se posee emisión de neutrones rápidos y de baja energía

<sup>b</sup> arreglo dual, donde se usan principalmente las energías de los fotones de ambas fuentes (59.9 KeV del Am-241 y 27 - 32 KeV de los rayos x del Te provenientes del I-125)

El uso de fuentes radiactivas como fuente de excitación merece una consideración especial, ya que fue la fuente de excitación involucrada en el desarrollo de este trabajo, por lo que se estudiará con detenimiento en la siguiente sección.

### 3.2. ACERCA DE LOS RADIOISOTOPOS.

En la tabla 3.1 se muestran los radioisótopos comúnmente utilizados como fuentes de excitación en la espectrometría de rayos x

Tabla 3.1. Radioisótopos comúnmente usados como fuentes de excitación en la espectrometría de rayos x

| Radioisótopo                         | Principal decaimiento radiactivo | Vida media | Radiación "util"                                |                         | Actividad típica practica Ci | Intervalo de excitación de rayos x |
|--------------------------------------|----------------------------------|------------|---|-------------------------|------------------------------|------------------------------------|
|                                      |                                  |            | Tipo  | Energía (KeV)           |                              |                                    |
| ${}^1_1\text{H} - \text{Ti}$         | $\beta^-$                        | 12.3 a.    | Continuo<br>r-X K de Ti                         | 3-10<br>4-5             | 0.05                         | K: Na-Cu                           |
| ${}^1_1\text{H} - \text{Zr}$         | $\beta^-$                        | 12.3 a.    | Continuo<br>r-X L de Zr                         | 2-12<br>2               | 5                            | $\leq$ K Zn                        |
| ${}^{55}_{26}\text{Fe}$              | c.e.                             | 2.7. a.    | r-X K de Mn                                     | 5,9                     | 0.020                        | K: Al-Cr                           |
| ${}^{57}_{27}\text{Co}$              | c.e.                             | 270 d.     | r-X K de Fe<br>$\gamma$<br>$\gamma$<br>$\gamma$ | 6.4<br>14<br>122<br>136 | 0.5                          | $\leq$ K Cl                        |
| ${}^{109}_{48}\text{Cd}$             | c.e.                             | 1.3 a.     | r-X K de Ag<br>$\gamma$                         | 22<br>88                | 0.003                        | K: Ca-Tc<br>L: W-U                 |
| ${}^{125}_{53}\text{I}$              | c.e.                             | 60 d.      | r-X K de Te<br>$\gamma$                         | 27<br>35                |                              | $\leq$ K. Xe                       |
| ${}^{147}_{61}\text{Pm} - \text{Al}$ | $\beta^-$                        | 2.6 a.     | Continuo  | 12-45                   | 0.5                          | $\leq$ K: Nd                       |
| ${}^{153}_{64}\text{Gd}$             | c.e.                             | 236 d.     | r-X K de Eu<br>$\gamma$<br>$\gamma$             | 42<br>97<br>103         | 0.010                        | K: Mo-Ce<br>L: Tm-U                |
| ${}^{210}_{82}\text{Pb}$             | $\beta^-$                        | 22 a.      | r-X L de Bi<br>$\gamma$                         | 11<br>47                | 0.010                        | $\leq$ K: Sm                       |
| ${}^{214}_{84}\text{Po}$             | $\alpha$                         | 89.6 a.    | r-X L de U                                      | 15-17                   | 0.030                        | K: Ca-Br<br>L: W,Pb                |
| ${}^{241}_{95}\text{Am}$             | $\alpha$                         | 470 a.     | r-X L de Np<br>$\gamma$<br>$\gamma$             | 11-22<br>26<br>59.6     | 0.010                        | K: Sn-Tm                           |

notas:

c. e. Captura electrónica

a.: años

d.: días

r-X: rayos X

En los casos  ${}^1_1\text{H} - \text{Ti}$ ,  ${}^1_1\text{H} - \text{Zr}$  y  ${}^{147}_{61}\text{Pm} - \text{Al}$  la radiación "util" es la del arreglo entero más que del radioisótopo.

Se observa que se utilizan principalmente tres tipos de emisiones:

1.  $\beta^-$  ó electrón, que resulta de la conversión de un neutrón a un protón ( $n \rightarrow p^+ + e^-$ ), en este proceso el número atómico aumenta en una unidad. El espectro de rayos x generado por una fuente de excitación emisora de partículas  $\beta^-$  presentará un continuo y se superpondrá sobre las radiaciones secundarias características del espécimen.

2. Captura electrónica, en donde electrones K o L "caen" dentro del núcleo, esta vacancia es llenada por los electrones en los niveles energéticos superiores (ver sección 1.4.2.), liberándose un fotón de rayo x de energía igual a la diferencia entre los niveles involucrados. Este tipo de radioisótopos genera un espectro de líneas muy puro.

3. Partículas  $\alpha$ ; los espectros generados a partir del uso de estas partículas como fuente de excitación no presentan continuo, sin embargo la eficiencia de excitación es menor que para partículas  $\beta^-$ ; además su alcance es muy corto, sin embargo al aumentar la energía de la partícula se logra una mayor penetración.

### 3.2.1. CONSIDERACIONES.

Entre los aspectos a considerar cuando se elijan radioisótopos como fuentes, se listan los siguientes:

- Tipo de Decaimiento y emisión. Es importante considerar el tipo de emisiones de la fuente radiactiva, ya que las emisiones puede generar espectros que presenten un continuo, regiones de baja excitación o traslape espectral; por ejemplo los radioisótopos que emiten partículas  $\alpha$  se limitan sólo a estudios de superficie, ya que el alcance que poseen las mismas es corto; por otro lado los radioisótopos emisores de partículas  $\beta^-$  y que decaigan mediante conversión interna generarán un continuo. Los radioisótopos de uso más frecuente como fuente de excitación para fluorescencia de rayos x, son los que decaen por captura electrónica, debido a que emiten principalmente rayos x, así, los espectros generados serán bastante "puros".
- Energía de la emisión. Se debe considerar a la energía de emisión, porque una energía determinada sólo es adecuada para hacer fluorescer una región específica de elementos eficientemente (ver apéndice E).
- Actividad de la fuente, ya que es lo que determina el flujo de fotones/s que excitará al espécimen. Es importante considerar el efecto de saturación del equipo por exceso de cuentas en fuentes radiactivas de alta actividad.
- Vida media. Se prefieren radioisótopos de una vida media tal que asegure que las condiciones de irradiación sean constantes y repetibles, lo que limita el uso de radioisótopos de vida media corta, por la necesidad del uso de factores de corrección por decaimiento.
- Seguridad Radiológica, debe concientizarse del riesgo que representa el uso de radioisótopos y capacitarse adecuadamente para la manipulación de material radiactivo. Además se deben considerar los aspectos legales, para su uso y posesión es necesario tener una licencia, expedida por la institución reguladora, que ampare los radioisótopos a utilizar. Dentro de las instalaciones se requieren condiciones adecuadas de trabajo, por ejemplo: almacén de fuentes controlado, contenedores de fuentes, equipos de seguridad y protección personal como: delantal y guantes emplomados. Se debe contar con equipos de detección portátiles calibrados para monitorear periódicamente el lugar de trabajo y evaluación de dosimetría ambiental y personal de acuerdo a la reglamentación vigente, poseer planes de exposición de operación de las fuentes, carteles de señalización y delimitación de zonas.

### 3.2.2. LA GEOMETRÍA FUENTE-ESPECIMEN-DETECTOR

La geometría del espectrómetro de rayos x influye en la intensidad que emitirá el analito; así es muy importante diseñarla a fin de obtener una eficiencia máxima y una tasa de conteo confiable en corto tiempo. Es deseable que la dispersión incoherente o efecto Compton sea mínimo, esto ocurre cuando los rayos x secundarios son dispersados a ángulos pequeños. Sin embargo, la intensidad de la radiación dispersada relativa a la fluorescente es mínima cuando  $\phi = 90^\circ$ , siendo por esto condición deseable mantener  $\phi = 90^\circ$  ó cercano.<sup>5</sup>

Para los radioisótopos, tres son los principales arreglos geométricos fuente-especimen-detector, estas se muestran en la fig. 3.1.

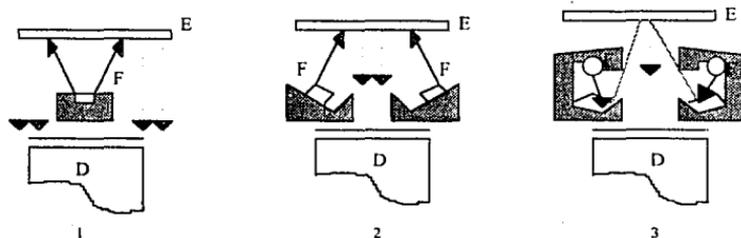


Fig. 3.1. Principales arreglos geométricos fuente-especimen-detector, para radioisótopos.

En la fig. E es el espécimen, F es la fuente, por su parte la fig. 3.1.1. es específica para fuentes puntuales, en tanto que en la fig. 3.1.2 se muestra el arreglo para fuentes anulares; por último la fig. 3.1.3. muestra un arreglo de irradiador secundario. La desventaja que presentan estos arreglos es su especificidad, donde sólo se excitarán los elementos con bordes de absorción menores a la energía típica de emisión de la fuente radiactiva y la eficiencia irá decreciendo para los elementos conforme se vayan alejando de esta energía típica.

## 4. MEDICIÓN<sup>5</sup>

### 4.1. GENERALIDADES

Cuando se menciona espectrometría de Rayos x de longitud de onda dispersiva (FRXWD), se refiere a un arreglo en el cual el detector está montado sobre un espectrogoniómetro, dispositivo que mide el ángulo entre el cristal de dispersión y el brazo del detector, en el cual cada radiación correspondiente a una línea espectral emitida por el espécimen o radiación secundaria, misma contiene muchas longitudes de onda emitidas en todas direcciones, pero sólo aquellos rayos dirigidos de manera paralela al colimador puede emerger y alcanzar el cristal, mismo que está montado sobre una base móvil y puede ser rotado; el cristal difracta en una dirección específica a cada longitud de onda de la radiación secundaria, es decir las longitudes de onda correspondientes a las líneas espectrales son difractadas INDIVIDUALMENTE, en secuencia. Existe un segundo colimador que junto con el detector están montados sobre una base móvil, que rota en el mismo eje del cristal a un ángulo específico de  $2\theta$ . Así, las longitudes de onda emitidas y el detector presentan ángulos iguales al cristal, y el detector se encuentra siempre en una posición adecuada para recibir cualquier rayo-x difractado. El detector convierte cada fotón de rayo x que absorbe en un pulso de corriente eléctrica; en la mayoría de detectores usados en este tipo de espectrometría estos pulsos poseen amplitudes proporcionales a la energía de los fotones de rayos x que los generaron.

Al mencionar espectrometría de Rayos x de energía dispersiva (FRXED), el arreglo omite el espectrogoniómetro o lo posiciona a  $0^\circ$ , y todas las radiaciones correspondientes a las líneas espectrales emitidas van al detector SIMULTANEAMENTE. La manera en que se detectan estas radiaciones se describirá en la sección 4.2.

En ambos casos el sistema espectrométrico básico es casi el mismo, y se encuentra formado por:

Un sistema de Detección, que incluye una fuente de alto voltaje y el detector propiamente dicho; que puede ser: cámara de ionización, detector proporcional, detector de centelleo, de impresión de placa fotográfica o de estado sólido de silicio con implantación de iones de litio.

Un sistema electrónico asociado, que incluye preamplificador, amplificador y dependiendo del arreglo podrá requerir, si se refiere a FRXWD: un separador o analizador de altura de pulsos, rotámetro, escalador, discriminadores y dispositivos de lectura y registro de entrada/salida de datos. Por otro lado, el arreglo de FRXED, requiere un analizador multicanal que a su vez está formado de: un convertidor analógico a digital, memoria (o canales), pantalla y dispositivos de lectura y registro de entrada/salida de datos.

Ya que en el presente trabajo, la condición de trabajo fue un arreglo de espectrometría de Rayos x de energía dispersiva (FRXED), se profundizará más sobre este arreglo.

### 4.2. EL SISTEMA ESPECTROMETRICO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ENERGIA DISPERSIVA<sup>6,7</sup>

Comúnmente se reconoce a un FRXED, cuando el arreglo incluye en su sistema de detección lo siguiente:

Detector de Estado Sólido de Silicio con implantación de iones de Li, denominado simplemente SiLi y un sistema electrónico asociado y un analizador multicanal, como se muestra en la fig. 4.1.

A continuación se describirán los componentes de este sistema, para lo cual se dividirá en dos subsistemas:

#### 4.2.1. SISTEMA DE DETECCION, que a su vez se compone de:

**Fuente de alto voltaje**, que tiene como función aplicar voltajes precisos y estables al detector, generando con esto la creación de un campo eléctrico, que coleccionará la carga producida por la radiación incidente sobre el detector. El voltaje aplicado presentará un pequeño flujo de corriente denominada ruido. A continuación se presenta un ejemplo de especificaciones típicas para un modelo 659 5kV marca EG&G ORTEC:

Intervalos de voltajes de precisión: 0-5 kV, en salidas separadas; las salidas son controladas por un Potenciometro de precisión común de lectura directa localizado en el panel frontal.

Polaridad del voltaje: Positivo o negativo. Seleccionado internamente, se indica en el panel frontal.

Corriente de salida: 0-100  $\mu$ A

Linealidad de salida:  $\pm$  3%

Estabilidad a temperatura: intervalo de operación de 10 ° a 50 ° < 0.08 % / °C.

Estabilidad de voltaje: variación  $\leq$   $\pm$ 0.1 % en voltajes de salida a temperatura, carga y voltajes de entrada constantes

Ruido y factor de rizo: < 10 mV pico a pico de 2 Hz a 50 MHz

Tiempo para voltaje de salida: nominalmente 500 ms.

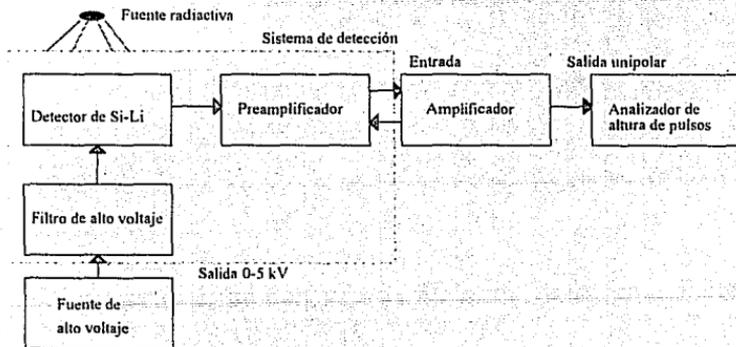


Fig. 4.1. Sistema espectrométrico de rayos x de Energía Dispersiva que utiliza un radioisótopo como fuente de excitación.

El detector de Silicio-Litio, es un detector de rayos-x en intervalo de energía de 1 a aproximadamente 30 KeV, dependiendo de la resolución del detector y el espesor de la ventana de berilio. Consiste de un cristal de Silicio, material semiconductor, posee una región intrínseca compensada (tipo i) entre dos regiones: una positiva (tipo p) y otra negativa (tipo n). Así el diodo es de tipo p-i-n. La región compensada está formada por difusión de litio en silicio (tipo p) bajo condiciones controladas, el espesor que alcanza la difusión va de 500 a 1000  $\mu\text{m}$ . El litio compensa impurezas ya presentes. La capa tipo p en la superficie del detector es inactiva (no contribuye en la creación de un par electrón-hueco, por lo que es denominada "capa muerta"). Las principales características físicas del detector son el área, espesor del cristal y la relación que guardan entre sí; por ejemplo si se aumenta el área, la eficiencia geométrica aumenta (porque el ángulo sólido aumenta), pero la resolución disminuye (porque la capacitancia del diodo aumenta, generando un mayor nivel de ruido), por el contrario, si se aumenta el espesor la eficiencia de absorción aumenta. La eficiencia del detector es una función del número atómico del semiconductor y de la profundidad. En la figura 4.2., se muestran los principales arreglos de detectores de Si-Li.

Se muestran cortes transversales, A y B muestran un arreglo planar, en A se observan la región compensada y la región de la implantación de iones de litio, C muestra un detector tipo Woo, D un top-hat, E y F muestran arreglos con detectores de guarda simple y doble respectivamente.

Uno de los electrodos del detector consiste en una película de oro  $\sim 200 \text{ \AA}$ ; ésta película se forma por evaporación una de las caras del disco de Si-Li; la región compensada será el otro electrodo. Cerca del detector se encuentra integrado el FET. El arreglo posee una ventana de Be  $\geq 10 \mu\text{m}$  y está encapsulado. El encapsulamiento y la ventana protegen al detector de:

- \* Contaminación superficial
- \* Luz exterior o fluorescente proveniente del espécimen
- \* Electrones dispersados.

Esta cápsula se encuentra bajo vacío y con un dedal (dedo frío) en contacto con nitrógeno líquido.

La operación del detector se puede resumir como sigue:

Un voltaje entre 900- 1600 volts es aplicado al detector, con lo que se ejerce un campo eléctrico que agota la región de compensación de acarreadores electrón-hueco. Los pares electrón-hueco son acarreados a las regiones p y n respectivamente, (bien, más que ser acarreado el hueco, es llenado secuencialmente por electrones). La región a agotar constituye el volumen sensible del detector, típicamente tiene un área de 30-100  $\text{mm}^2$  y una profundidad de 2-5 mm.

Un fotón de rayos x que incida sobre el detector, puede experimentar una absorción fotoeléctrica en el átomo de Si, impartiendo toda su energía al fotoelectrón, que generará pares electrón-hueco a lo largo de su trayectoria, hasta ceder toda su energía.

Hay ciertos fenómenos de escape en el detector, como son:

- \* Escape Compton, puede darse en el detector mismo, si el fotón dispersado por efecto Compton escapa del detector, y sólo permanece el electrón dispersado por efecto Compton que es quien creará los pares electrón-hueco. Debido a la proximidad de la muestra, los rayos x primarios llegan al detector en un intervalo de ángulos y experimentan un intervalo de pérdidas energéticas, generando electrones dispersados retroceso, que dará como resultado un continuo de escape Compton, que tendrá un borde de escape en la parte más energética.

- \* Otro escape se presenta cuando los rayos x incidentes (de baja energía) son capaces de excitar rayos x de Si y son absorbidos e interaccionan con el volumen sensible, generándose una línea característica de Si, a pesar de que la muestra no lo contenga.

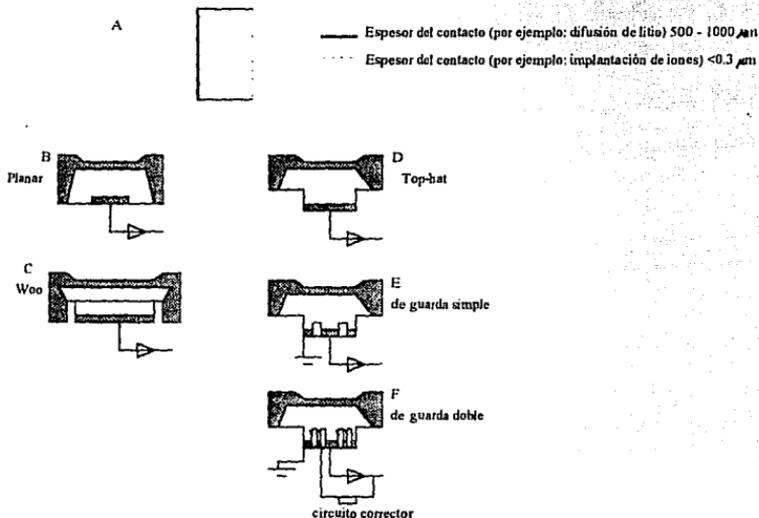


Fig. 4.2. Tipos de detector Si-Li

Las ventajas que presenta el uso de este tipo de detectores es que:

- \* Es muy sensible, ya que la energía para generar pares electrón-hueco es de 3.5 eV, mientras que para generar un par ion-electrón en un detector gaseosos es de 30 eV, y para generar una ionización en un detector de centelleo, se requieren de 100 a 500 eV. La fig. 4.3., muestra una comparación entre un detector de centelleo de NaI(Tl), un contador proporcional y un detector Si-Li, al resolver un espectro de rayos x  $K_{\alpha}$  y  $\beta$  de Ag.

- \* La resolución es excelente, el FWHM (ver capítulo 5) de una distribución de altura de pulsos puede ser tan pequeño como 130 eV para energías entre 6 -8 KeV, y pueden resolverse líneas espectrales de mismas series para elementos con números atómicos adyacentes.

- \* El tamaño del detector permite una geometría muy cerca del espécimen, el arreglo es reducido y versátil.

Las limitaciones que pueden encontrarse son:

- \* Deterioro del detector a temperatura ambiente en largos lapsos de tiempo.

- \* El detector debe mantenerse a temperatura de nitrógeno líquido (-196 °C, 77 °K) para reducir la posibilidad de ionización por efecto térmico

- \* Reducción de elementos ligeros a detectar, a partir del sodio.

- \* Reducción de la resolución a altas tasas de conteo (mayores de 50,000 cts/seg.)

- \* El área efectiva del detector es de 12.5 a 30 mm<sup>2</sup>, con lo que el ángulo sólido de emisión del espécimen también disminuye

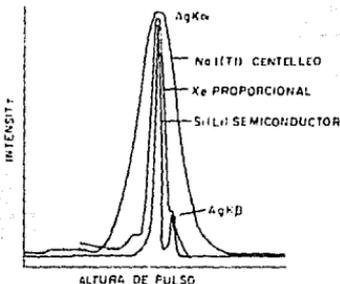


Fig. 4.3. Comparación de una distribución de altura de pulsos de  $K\alpha$  y  $K\beta$  de la Ag para un detector de centelleo de NaI(Tl), un contador proporcional de Xe y un detector de semiconducción de Si-Li

**Preamplificador**, generalmente consiste de una o dos etapas de amplificación lineal una etapa de cátodo continuo que proporciona un acoplamiento óptimo y una atenuación mínima a lo largo del cable. Está conectado al amplificador mediante un cable coaxial, al que se denomina condensador.

#### 4.2.2. EL SISTEMA ELECTRONICO ASOCIADO.

**Amplificador**; tiene dos funciones principales: amplificar de manera lineal al pulso, es decir darle tamaño y forma, a través de la ganancia y tiempo de formación, respectivamente. Las características deseables en un amplificador son:

- \* Linealidad de amplificación, es decir una ganancia igual para todas las amplitudes de pulsos

- \* Estabilidad de ganancia aún con variaciones de temperatura
- \* Bajo ruido
- \* Rápida recuperación de saturación, esto es, que regrese prontamente a la línea base después de recibir pulsos de amplitud anormalmente alta.
- \* Buena estabilidad térmica
- \* Recuperación de la línea base, es decir, que ésta regrese a la normalidad después de terminado de formar un pulso.
- \* Buena cancelación de polo cero

**Analizador multicanal**, que se encuentra compuesto de:

Convertidor analógico a digital, donde la señal analógica del amplificador entra directamente, es medida su amplitud y generada una señal digital proporcional Memoria, en donde un pulso dado es clasificado de acuerdo a la amplitud que ahora posea; por ejemplo en un sistema de 8000 canales, que puede tratar señales hasta de 10 volts, se tendría:

$$\frac{10 \text{ volts}}{8000 \text{ canales}} = 0.00125 \frac{\text{volts}}{\text{canal}} = 1.25 \frac{\text{mvolt}}{\text{canal}}$$

es decir, se registrarán en diferentes canales de memoria señales que al menos difieran 1.25 mvolt entre sí.

**Pantalla**, donde se mostrará el espectro, en una gráfica que presenta en el eje vertical la frecuencia de eventos (cuentas) y en el eje horizontal las unidades de memoria o canales.

**Dispositivos de entrada/salida de datos**, como pueden ser impresoras o graficadores.

#### 4.3. MEDICION DE LA INTENSIDAD.

Las intensidades de las líneas espectrales emitidas por el analito se miden en cuentas/unidad de tiempo, esto es los fotones de rayos x por unidad de área por unidad de tiempo, donde el área es generalmente el área útil del detector y es constante para todas las mediciones, por lo cual se obvia. La unidad de tiempo es el segundo, minuto o tiempo de conteo.

La intensidad (I) en cuentas /unidad de tiempo es llamada tasa de conteo (R).

La intensidad medida de una línea espectral de rayos x es denominada neta o del pico ( $I_N$ ) y es igual a la diferencia de las intensidades integral o total ( $I_t$ ) y del fondo ( $I_b$ ) de esa misma área.

$$I_N = I_t - I_b \quad (4.1)$$

En el análisis cuantitativo las intensidades se relacionan con concentraciones, sin embargo la medición de la intensidad en una muestra real se ve influida por la presencia de los demás elementos. El concepto que considera el efecto, es la fracción de intensidad o fracción de conteo (F), que es la intensidad (I) o cuentas acumuladas por unidad de tiempo (N), de una línea medida de un analito dividido entre la suma de las intensidades de las líneas de los demás elementos presentes en el espécimen, incluyendo al analito, esto es:

$$F_i = \frac{I_i}{\sum I_j} = \frac{N_i}{\sum N_j} \quad (4.2.)$$

Para mediciones reales y exactas, las intensidades deben corregirse por fondo y algunas veces por el tiempo muerto del detector, que se considera un intervalo inoperante del equipo.

#### 4.3.1. FONDO

El fondo se presenta como un espectro más o menos continuo, e incluye las contribuciones de las líneas espectrales dispersadas. Las razones principales para considerarle son que:

- Influye en la señal del analito (Intensidad neta del analito)
- La concentración mínima detectable esta en función del fondo.

Entre los orígenes del fondo se pueden mencionar: radiaciones cósmica y ambiental, pulsos generados por efecto de ionización térmica y ruido del detector y del sistema electrónico, emisión de rayos x primarios y secundarios, aportaciones de la muestra si el espécimen es radiactivo.

En un sistema multielemental la intensidad del fondo en la intensidad total de un elemento  $i$ , puede aproximarse a:

$$(I_{ni})_i = W_i I_i + \sum W_j I_j \quad (4.3.)$$

donde:

$W$  es la fracción en peso

$I_j$  es la intensidad del pico del analito a partir del espécimen puro de cada uno de los otros elementos  $j$  presentes en la matriz del espécimen.

Algunas formas de reducir el fondo son: condiciones de excitación, uso de filtros para discriminar entre líneas del blanco o para reducir la intensidad del continuo, arreglos encerrados en cámaras de vacío, manejo de matrices neutrales y delgadas, tamaños de especímenes con un área de irradiación apropiada al sistema, en caso de muestras con áreas grandes se sugiere la irradiación por partes.

La reducción del fondo siempre es deseable porque repercute en medidas reales de la intensidad de los picos del analito a cuantificar.

## 5. ESTADÍSTICA DE CONTEO<sup>1</sup>

La inclusión de una sección estadística encuentra su justificación en los aspectos siguientes:

La fuente de excitación es un radiisótopo, la desintegración radiactiva es en sí misma un proceso estadístico y los datos producidos requieren un tratamiento especial

La minimización de errores producidos por la colocación del espécimen a irradiar  
La minimización del error en la medición de la intensidad de las líneas espectrales del analito

La corrección de los efectos de absorción-refuerzo de la matriz

La minimización de los errores por el sistema electrónico

La correcta interpretación de los datos.

### 5.1. DEFINICIONES<sup>1,8</sup>

Antes de empezar el estudio de la incertidumbre en las mediciones de las intensidades de líneas para el análisis en espectrometría de Rayos X, que pueden ocasionar un error; es necesario recordar algunos conceptos básicos de Estadística

El error en una medición es la diferencia entre el valor medido y el valor esperado. Mismos que pueden clasificarse en:

- **Absolutos**, si la diferencia se expresa en unidades físicas de la cantidad medida (p.p.m., % en peso, etc.)
- **Relativos**, si la diferencia se expresa como una fracción o porcentaje de la cantidad medida.  
sin embargo, los de consideración al caso se clasifican como:
- **Aleatorios**, son de ocurrencia casuística, y están relacionados con el fenómeno físico que se mide.
- **Sistemáticos**, son constantes o proporcionales en el método analítico que ocasionan el alejamiento de todos o la mayoría de resultados analíticos del valor esperado; este tipo de errores deben ser evitados y en su caso corregidos.

Afortunadamente el error puede ser evaluado a través de la precisión y la exactitud.

La **precisión** de una medición es el grado de concordancia entre determinaciones repetidas realizadas bajo condiciones tan idénticas como sea posible, es decir la diferencia entre un valor individual de medición ( $X_i$ ) y la media de un grupo de mediciones ( $\bar{X}$ ) que, expresada en porcentaje será igual a:

$$p = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} * 100 \quad (5.1.)$$

La exactitud de una medición es el grado de concordancia con el valor esperado; es la diferencia entre un valor individual de medición ( $X_i$ ) y el valor esperado ( $X_e$ ) que, expresado en porcentaje será:

$$e = \frac{X_i - X_e}{X_e} * 100 \quad (5.2)$$

Una medición es confiable en la medida que posea precisión y exactitud, es decir, es más confiable conforme  $p$  y  $e$  sean más pequeños.

La media de un conjunto de mediciones o población es igual a la suma de las mediciones dividida entre el número de miembros de la población ( $n$ ), es decir:

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (5.3)$$

Cada medición o determinación analítica genera un valor  $X$ , mediciones repetidas generarán una serie de valores  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , que constituirán una población de  $n$  miembros. Si este conjunto de mediciones o población sólo está sujeto a errores aleatorios, una gráfica de frecuencia de ocurrencia contra valores individuales ( $X_i$ ), seguirá una distribución normal o Gaussiana (fig. 5.1) y se expresará matemáticamente con la ecuación siguiente:

$$P_{(X)} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X - \bar{X})^2}{2\sigma^2}} \quad (5.4)$$

donde:

$P(x)$  es la probabilidad de ocurrencia de un valor específico  $X$

$X$  es un valor individual

$\bar{X}$  es la media

$\sigma$  es la desviación estándar

Este tipo de distribución se caracteriza por:

Poseer un valor más frecuente que representa la media

Por ser simétrica respecto a la media, es decir, la mitad del área bajo la curva se encuentra a la izquierda de la media y la mitad a la derecha.

La desviación estándar ( $\sigma$ ), es una medida de alejamiento o dispersión de la población respecto a su valor medio y es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores individuales ( $X_i$ ) de la media poblacional ( $\bar{X}$ ), dividido entre el número de grados de libertad de la población ( $n - 1$ ):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n - 1)}} \quad (5.5)$$

El grado de libertad ( $n-1$ ), es el número de diferencias de las mediciones. Ya que una diferencia puede ser implicada sólo cuando hay al menos 2 miembros de un grupo, los grados de libertad de un grupo de mediciones es, generalmente, el número de miembros en una población menos uno.

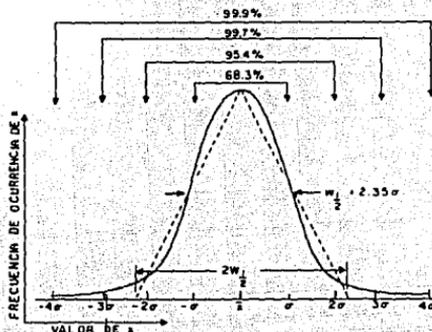


FIG. 5.1. La distribución Gaussiana (normal)

El intervalo de confianza es la probabilidad de que una medición se encuentra dentro de un intervalo específico alrededor de  $\bar{X}$ .

Acercas de la figura 5.1.: El área total bajo la curva es representada por la unidad, así cualquier probabilidad es expresada por dicha área; donde:

| Veces $\sigma$ | Intervalo de confianza | Probabilidad |
|----------------|------------------------|--------------|
| 1              | $\bar{X} \pm \sigma$   | 0.683        |
| 2              | $\bar{X} \pm 2\sigma$  | 0.955        |
| 3              | $\bar{X} \pm 3\sigma$  | 0.9974       |
| 4              | $\bar{X} \pm 4\sigma$  | 0.9999       |

Observando de nuevo la figura 5.1. se ve que la anchura a la mitad de la altura máxima (FWHM) es  $2.35\sigma$ , el FWTM o anchura a un décimo de la altura máxima es  $1.823\sigma$ . Una distribución normal puede ser representada como un triángulo isósceles, donde la base es 2 veces el ancho a la mitad de la altura, dicho triángulo contiene ~ 92 % de la población total de la distribución.

El FWHM (Full Width at Half Maximun) o el ancho a la mitad de la altura máxima es un parámetro experimental que se utiliza de manera práctica para evaluar a los fotopicos,

La desviación estándar y la media se pueden relacionar mediante el concepto de coeficiente de variación (C.V.):

$$C.V. = \frac{\sigma}{\bar{X}} \quad (5.6.)$$

## 5.2. FUENTES DE ERROR

Las principales fuentes de error que pueden acarrear incertidumbre en la medición de las intensidades de líneas para el análisis en espectrometría de Rayos X, son:

**Errores instrumentales y operacionales**, son provocados por ruido instrumental y poseen dos modalidades:

- Fluctuaciones cortas, o tendencias de comportamiento instrumental durante el tiempo que se realiza la medición; pueden afectar positiva o negativamente al valor esperado de la medición; un ejemplo de este tipo de fluctuaciones que puede ocasionar un error instrumental son: el ruido instrumental intrínseco al equipo de medición. Y un ejemplo de las que puede ocasionar un error operacional son las condiciones ambientales: temperatura, presión y humedad que pueden afectar la absorción de los rayos x durante su trayectoria en el medio antes de llegar al detector.
- Fluctuaciones largas, o tendencias de comportamiento que permanecen y pueden incrementarse con el paso del tiempo; generalmente se presentan en una magnitud de varias veces la inestabilidad por fluctuaciones cortas; este tipo de fluctuaciones afectan al valor esperado siempre de una manera negativa, es decir el valor se registrará menor a lo que es en realidad. Ejemplos: mal funcionamiento en componentes electrónicos.

A fin de evitar que tendencias de comportamiento que permanecen es necesario realizar calibraciones periódicas así como buenas prácticas (dejar que el voltaje se estabilice, mantener condiciones óptimas de operación, como el enfriamiento permanente del detector, etc).

**Errores por especimen**, que a su vez pueden clasificarse en los ocasionados por:

Efecto matricial o de absorción-refuerzo (ver capítulo 6)

Efectos químicos, anteriormente se mencionó que la emisión es casi independiente del estado químico, sin embargo la mayoría de líneas de interés se origina de transiciones de L ó M a K; en los elementos con  $Z < 18$ , el orbital M no está lleno y la transición  $K\beta$  ( $M_{III} \rightarrow K$ ) se verá influenciada por el estado químico; algo similar sucede en la emisión de la línea  $K\beta_5$ , de los elementos con  $Z: 21-28$  (escandio a níquel) ya que los orbitales 3d están parcialmente llenos; lo mismo pasa en la emisión de la línea  $L\beta_2$  de los elementos con  $Z: 41-45$  (Zr a Rb), ya que los orbitales 4d están parcialmente vacíos.

Los estados químicos que más influencia tienen sobre las emisiones son: el estado de oxidación, electronegatividad, radicales libres y efecto de inducción. La influencia se manifiesta en corrimientos que van desde 2.48 hasta 0.05 KeV, en las líneas características<sup>1</sup>. Este efecto puede permitir un estudio de estados químicos por emisiones; sin embargo se debe poseer un equipo lo suficientemente sensible y en óptimas condiciones para evitar confundir los efectos químicos con un corrimiento en la calibración o con influencia de otros errores.

**Efectos de posición**, que incluye variaciones en la colocación física del espécimen respecto a un plano y ángulos de salida.

**Efectos por atributos físicos:** espesor del espécimen, heterogeneidad de densidad (porosidad, grietas, agujeros), textura superficial (rugosidad), tamaño de partícula (promedio y distribución), compresión en polvos, volatilidad, formación de burbujas y radiólisis en líquidos.

**Errores en la estimación de concentración en la curva atribuibles a una medición errónea de la intensidad**, esto ya es un efecto secundario provocado por: errores instrumentales y operacionales, en los que la intensidad no fue certeramente medida y no es representativa de la concentración del estándar.

**Interferencia espectral** (ver sección 6).

Se podría esperar entonces que la diferencia (total,  $\sigma_t$ ) entre el valor medido y el esperado tiene como componentes a todos los tipos de incertidumbres posibles:

$$\sigma_t = \sigma_{\text{cuentas}} + \sigma_{\text{estadística y de operación}} + \sigma_{\text{espectrosc}} + \sigma_{\text{dise}} \quad (5.7.)$$

Las incertidumbres ocasionadas por errores instrumentales y operacionales, así como los ocasionados por heterogeneidad del espécimen pueden evaluarse mediante la precisión y exactitud.

Una sección especial se dedicará al error de conteo, que no se mencionó en esta sección.

### 5.3. CALCULO DEL ERROR DE CONTEO<sup>2</sup>.

Los datos de conteo pertenecen a una población discreta, la cual es mejor descrita por la distribución Poisson, que es expresada, por:

$$f(x) = \frac{e^{-\bar{x}} (\bar{x})^x}{x!} \quad (5.8.)$$

para  $x = 0, 1, 2, \dots$

cuya desviación estándar esta dada por:

$$\sigma = \sqrt{\bar{X}} \quad (5.9.)$$

Si los datos de conteo siguen una distribución de Poisson, es de esperarse que la desviación estándar que poseerán será:

$$\sigma = \sqrt{N} \quad (5.10.)$$

donde

N es el número de cuentas obtenidas

En la sección 4.3. (medición de intensidad), se definió como intensidad o tasa de conteo a las cuentas acumuladas por unidad de tiempo.

$$I = \frac{N}{t} \text{ o } N = I t \quad (5.11.)$$

así la desviación estándar de una intensidad (I), será:

$$\sigma = \frac{\sqrt{N}}{t} \quad (5.12.)$$

pero por la ec. (5.11.), la ec. (5.12.) queda como:

$$\sigma = \frac{\sqrt{I t}}{t} = \sqrt{\frac{I}{t}} \quad (5.13.)$$

Si se recuerda que el conteo neto es igual a las diferencias de conteos integral o total y de fondo, entonces parecería lógico pensar que la desviación estándar del conteo neto se describiría a través de la suma de desviaciones estándar de los conteos de fondo e integral; sin embargo se trata de variables independientes, donde la suma es de sus cuadrados, por lo que<sup>2</sup>:

$$\sigma_N^2 = \sigma_I^2 + \sigma_B^2 \quad (5.14.)$$

ó

$$\sigma_N = \sqrt{\sigma_I^2 + \sigma_B^2}$$

donde:

$\sigma_N$  es la desviación estándar del conteo neto

$\sigma_I$  es la desviación estándar del conteo integral o total

$\sigma_B$  es la desviación estándar del conteo de fondo

De la ec. (5.14.) se deduce que  $\sigma_N$  debe ser al menos  $\sigma_B \sqrt{2}$  si  $\sigma_I \geq \sigma_B$  y que el conteo de fondo es en verdad el factor limitante en el conteo de bajo fondo.

La desviación estándar para la intensidad neta, durante un mismo tiempo de conteo es:

$$\sigma_N = \frac{\sqrt{N_B + N_I}}{t} \quad (5.15.)$$

y para diferentes tiempos de conteo:

(5.16.)

$$\sigma_N = \sqrt{\frac{I_0}{t_0} + \frac{I_1}{t_1}}$$

La estimación de Poisson de la desviación estándar es posible por la naturaleza del decaimiento radiactivo, mientras que la Normal lo es para una serie de mediciones de intensidades o conteos. La medida de concordancia en cada una de estas estimaciones indica que las mismas están bajo control y que el proceso de conteo está operando satisfactoria y confiablemente.

Entre las condiciones que reducen el error de conteo están el aumento de tiempo y eficiencia de conteo y la reducción del conteo de fondo

#### 5.4. EVALUACION DE DATOS: CONSISTENCIA.

Ya se conocen los tipos de errores que pueden oscurecer una medición de intensidad y algunas estrategias para disminuirlos particularmente. Una manera conveniente es hacerlo a través de una calibración lineal:

$$Y_{(x)} = mx + b$$

(5.17.)

donde:

m es la pendiente

b es la intersección con el eje y

donde se aplica el ajuste por Mínimos Cuadrados, es decir, donde se obtienen valores de m y b, tales que la suma de las diferencias al cuadrado entre los datos medidos ( $Y_i$ ) y los valores ajustados  $Y(x_i)$  es mínimo<sup>9</sup>:

(5.18.)

$$X^2 = \frac{1}{X} \sum_{i=1}^N [Y_i - Y(x_i)]^2$$

$X^2$  es la ji-cuadrada y es una prueba de la distribución de los datos y ya que los datos son mediciones hechas con un equipo. La prueba de ji-cuadrada es una prueba de la operación total del equipo de medición

$X^2$  puede quedar en función de m y b, con lo que es posible encontrar el mínimo, igualando derivadas parciales de  $X^2$  a cero:

(5.19.)

$$\frac{\partial X^2}{\partial b} = 0$$

$$\frac{\partial X^2}{\partial m} = 0$$

(5.20.)

### 5.5. CRITERIOS ESTADISTICOS PARA EL LIMITE INFERIOR DE DETECCION Y LA RESOLUCION<sup>10</sup>.

#### Límite Inferior de Detección.

Un factor determinante en la estimación del límite inferior de detección es la desviación estándar del fondo, es decir su contribución a la medición de la intensidad neta.

El límite de detección es la cantidad del anafto que da una línea con una intensidad neta de 3 veces la raíz cuadrada de la medición de la intensidad del fondo en un tiempo específico de conteo:

$$LID = 3 \sqrt{I_B}$$

(5.21.)

La ecuación (5.21.) se obtiene de la manera siguiente:

partiendo de la ec. (5.14.), donde la desviación estándar del conteo neto es:

$$\sigma_N^2 = \sigma_I^2 + \sigma_B^2$$

(5.22.)

ó

$$\sigma_N = \sqrt{\sigma_I^2 + \sigma_B^2}$$

A concentraciones traza, la intensidad integral se aproxima a la del fondo, y por tanto las desviaciones estándar serán muy parecidas, por lo que es posible reescribir la ec. (5.14.) como:

$$\sigma = (2 \sigma_B^2)^{1/2} = \sqrt{2} \cdot \sigma_B$$

(5.23.)

para un intervalo de confianza del 95%:

$$2\sigma = 2\sqrt{2} \sigma_B \approx 3 \sigma_B = 3 \sqrt{I_B}$$

(5.24.)

El límite inferior de detección es generalmente al que se le atribuye la sensibilidad del sistema.

#### Resolución.

La resolución es una medida de la habilidad de un espectrómetro para distinguir entre dos líneas espectrales muy cercanas entre sí. Sin embargo la resolución en energía de un detector de rayos x, generalmente se expresa en términos del ancho a la mitad de la altura máxima de la distribución ó FWHM de un pico individual (neto) por encima del fondo, que es igual a:

$$R = \text{FWHM} = 2.35 \sigma \quad (5.25.)$$

El factor de Fano (F) es una constante intrínseca del material del detector que influye sobre la resolución del mismo, no es el único factor que afecta a la resolución pero sí el único considerado a lo largo de este trabajo, y correlaciona la resolución con la energía promedio de ionización, es decir expresando el FWHM en eV se tendría que<sup>6</sup>:

$$R = \text{FWHM} = 2.35 (F E \epsilon)^{1/2} \quad (5.26.)$$

donde:

F es el factor de Fano (adimensional)

$\epsilon$  es la energía necesaria para crear un par electrón-hueco (eV)

E es la energía (eV)

El factor de Fano es analizado por correlación del ancho a la mitad de la altura máxima de la distribución y la energía del fotón de rayos x, típicamente se espera un valor máximo de 0.125

El ruido del sistema (N) también influye en la resolución. Así expresando una resolución total ( $R_T$ ) del sistema se escribiría:

$$R_T^2 = N^2 + D^2 \quad (5.27)$$

donde:

N es la aportación del sistema electrónico

D es la aportación del detector

Las mediciones de rayos x a bajo fondo y su desempeño resolutivo son razonablemente estimadas a través de criterios estadísticos.

## 6. ANALISIS<sup>1</sup>

### 6.1. ANALISIS CUALITATIVO

Este tipo de análisis es preciso, de ejecución sencilla y rápido.

Los pasos a seguir para la realización de un análisis cualitativo, de manera general, son los siguientes:

- \* Se realiza una calibración en energía del espectro del espectro en el analizador multicanal en el analizador multicanal, es decir canal vs energía, a partir de emisiones energéticas conocidas recolectadas durante un tiempo determinado como óptimo de conteo para el espécimen.
- \* Se irradia el espécimen durante el tiempo óptimo de conteo.
- \* Se procede a la identificación de energías, en la media (o centroide) de las distribuciones gaussianas que representan a los picos, mediante comparación con energías tabuladas. (ver apéndice A)

Cómo se observa, el paso de calibración en energía es determinante, ya que del mismo dependerá que el espectro mostrado en canales sea presentado en energías, siendo así relativamente sencilla la identificación de energías características.

#### 6.1.1. CALIBRACION EN ENERGIA<sup>6,11</sup>

El procedimiento de calibración en energía (con el método de tiempo de conteo fijo para calibración y espécimen) para un sistema espectrométrico de Fluorescencia de rayos x de energía dispersiva, que utiliza un radioisótopo como fuente de excitación, es el siguiente:

- \* Colocación de una fuente de calibración, generalmente se sugiere Fe-55.
- \* Colección de datos durante un tiempo óptimo de conteo; éste puede determinarse teóricamente previamente, dependiendo del tipo de espécimen por analizar.
- \* Una vez colectado el espectro se compara con el espectro típico a esperar y se identifican los efectos acontecidos: fotoeléctrico, dispersión incoherente, Compton, escapes, etc.
- \* Se marcan las áreas en una región de canales que describe el efecto fotoeléctrico (llamadas fotopicos o picos), para cada una de las emisiones energéticas conocidas.
- \* Se comprueba si el marcaje de regiones es correcto mediante la relación FWTM/FWHM que en el mejor de los casos debe ser 1.83, mas es aceptable un valor hasta de 1.9.
- \* Se localiza la media (centroide) del fotopico y se le asigna el valor de la emisión energética que representa esa área. Se calculan y registran los datos de Intensidad Integral, neta y de fondo, aparte de ser indicadores de la operación de conteo, servirán posteriormente para el análisis cuantitativo.
- \* Una vez asignadas las energías por regiones de canales adecuadas, se procede a relacionar los valores de canales con energía, mediante la ecuación siguiente:

$$E = \text{cero} + \frac{\Delta E}{\Delta C} * i \quad (6.1.)$$

donde:

E es la energía en eV correspondiente al canal i

$$\frac{\Delta E}{\Delta C}, \text{ dada en eV/canal}$$

cero es la energía en el canal cero

\* Se comprueba la consistencia de datos mediante una regresión lineal y se ajusta por mínimos cuadrados.

La calibración en energía se puede realizar de manera manual o mediante el uso de los algoritmos que traen integrados algunos paquetes computacionales; aún si se elige la segunda opción es recomendable comprobar periódicamente que la calibración en energía corresponda a lo calculado manualmente.

Otra calibración que se sugiere hacer es la de resolución, para lo cual basta conocer el valor del FWHM y aplicar la ecuación siguiente<sup>8</sup>:

$$W_i^2 = 2.35 * \text{Fano} * E_i \quad (6.2.)$$

donde:

$W_i$  es el FWHM en eV de la distribución de la intensidad de una línea de rayos x que posee una energía  $E_i$

$N$  es el ruido o contribución electrónica en eV

Fano es el Factor de Fano, adimensional

## 6.2. ANALISIS CUANTITATIVO.

Si bien es cierto que el principal objetivo del análisis cuantitativo es eliminar, minimizar y corregir los efectos ocasionados por la matriz, existen otros puntos a tomar en cuenta para cuantificar o convertir los datos de intensidad a datos analíticos (concentraciones), claro está mediante herramientas matemáticas; estos puntos a considerar son:

1. Distribución de la energía primaria
2. Eficiencia de conversión de la energía primaria incidente en líneas de analitos
3. Coeficiente de absorción del espécimen para la energía primaria incidente y para la energía de la línea del analito secundaria o fluorescente emergente
4. Eficiencia de conversión de la energía primaria incidente a energías secundarias de las líneas de los elementos presentes en la matriz (por ejemplo: elementos que componen el soporte o impurezas), los cuales puedan excitar a la energía secundaria emergente de la línea del analito
5. Coeficiente de absorción del espécimen para cada una de las líneas mencionadas en el punto anterior
6. Eficiencia de conversión de cada una de las energías de los analitos en las líneas de los elementos presentes en la matriz
7. Eficiencia del espectrómetro para transmitir, difractar y detectar la energía de la línea del analito.
8. Uso de estándares de calibración con una composición química conocida y certificada
9. Clasificación de los efectos interelementales

El punto 1) se verá determinado por la geometría fuente-especimen-detector, la generación del efecto Compton por ángulo de incidencia (ver secciones 3.2.2. y 4.3.1) y el propio instrumento (considerando las áreas de excitación y salida de las radiaciones primaria y emergente), que se expresa mediante la siguiente constante<sup>12</sup>:

$$G = \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi \cos\theta_1} \quad (6.3.)$$

donde:

G es una constante instrumental

$\Omega_1$  y  $\Omega_2$  son los ángulos sólidos incidente y emergente

$\theta_1$  es el ángulo incidente del haz de energía primaria respecto a la superficie de la muestra.

Este factor toma en cuenta la intensidad absoluta de la radiación de excitación.

Los puntos 2), 4) y 6) se explican en términos de los bordes de absorción (ver sección 2.3.2.). En tanto que los puntos 3) y 5) quedan determinados por los coeficientes de absorción (ver sección 2.3.).

El punto 7), menciona la eficiencia del espectrómetro para transmitir, difractar y detectar la energía de la línea del analito. Para un detector de Si(Li), la eficiencia está dada por la ecuación siguiente<sup>12</sup>:

$$\epsilon_{(E)} = e^{-(\mu_{Be}(E) t_{Be})} e^{-(\mu_{Au}(E) t_{Au})} e^{-(\mu_{Si}(E) t_{Si})} (1 - e^{-(\mu_{Si}(E) t_{Si})}) \quad (6.4.)$$

donde:

$t_{Be}$ ,  $t_{Au}$ ,  $t_{Si}$  y  $t_{Si}$  son los espesores máxicos ( $g/cm^2$ ) de la ventana de berilio, la capa de oro, la capa muerta y el cristal de Si, respectivamente.

$\mu_{Be}$ ,  $\mu_{Au}$ ,  $\mu_{Si}$  y  $\mu_{Si}(E)$  son los coeficientes de absorción máxica del Be, Au, capa muerta y Si a una energía E, respectivamente.

Generalmente la eficiencia del espectrómetro y los espesores lineales de las capas son proporcionados por el proveedor.

Respecto al punto 8, el tipo de estándares se verá con mayor detenimiento en la sección siguiente. El punto 9 también se explicará en la sección siguiente.

Se podría concluir que para una geometría dada, con una intensidad de radiación constante, la habilidad relativa para excitar y detectar las energías correspondientes de las líneas de rayos x provenientes por las transiciones K a L, de un espécimen de película delgada puede deducirse a través de la siguiente ecuación<sup>5</sup>:

$$K_j = \tau \left( 1 - \frac{1}{J_{K,L}} \right) \omega_{K,L} f T \epsilon \quad (6.5.)$$

donde:

$K_j$  representa la probabilidad de excitación para un analito  $j$

$J_{KL}$  es la relación de salto entre los orbitales L y K (ver sección 2.3.2.)

$\tau$  es la absorción por efecto fotoeléctrico para cada nivel energético (ver ec. (3.10.))

$\omega_{KL}$  es el rendimiento fluorescente de la transición L a K (ver sección 2.5.)

$f$  es un valor fraccional, que representa la relación de la intensidad de una línea de rayo x respecto a la intensidad total

$T$  es la fracción transmitida de una energía específica en el medio existente entre el espécimen y el detector (se puede calcular con los coeficientes de absorción másica del medio, por ejemplo los del aire)

$\epsilon$  es la eficiencia del detector.

Ya que la intensidad de una línea de radiación característica del analito es proporcional a la concentración presente del mismo, se puede establecer una ecuación que las relacione<sup>6</sup>:

$$I = I_0 G K_j m_j \quad (6.6.)$$

donde:

$I_0$  es la intensidad de la radiación de excitación o primaria

$I$  es la intensidad de una línea de radiación característica del analito

$m_j$  es la concentración (máscica por área) del analito ( $g/cm^2$ )

Esta es una forma de análisis cuantitativo a través de comparación de estándares, existen muchas variantes para la calibración, que se expondrán posteriormente.

### 6.2.1. CALIBRACION.

Todos los métodos analíticos espectrométricos de fluorescencia de rayos x, a excepción de los métodos de adición y dilución de estándar, se basan en la comparación de intensidades de las líneas de rayos x de los analitos de la muestra con las intensidades de estándares. Estos deben ser similares a la muestra en:

\* Forma física: polvos, soluciones, etc. con un soporte similar: papel filtro, mylar, membranas de intercambio iónico, etc.

\* Concentración del analito

\* Composición de la matriz

\* Características físicas: superficie, tamaño de partícula y densidad

El método más simple es el que relaciona la intensidad de la línea del estándar del elemento de interés contra la intensidad, si el efecto de matriz es despreciable, lo que se obtendría sería un gráfica, como la mostrada en la fig. 6.1.

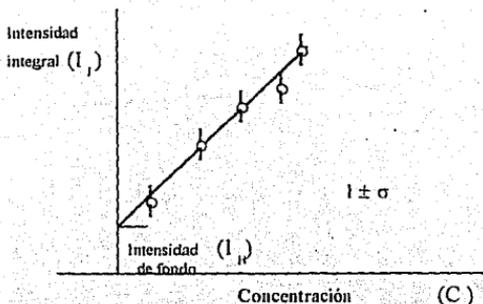


Fig. 6.1. Curva de Calibración típica en espectrometría de rayos x

Se han graficado las intensidades integrales, es decir sin corregir por fondo. Este tipo de gráfica puede construirse a partir de datos experimentales y para corroborar la consistencia de los mismos, se puede comprobar matemáticamente mediante una regresión lineal:

$$I_i = mC + I_0 \quad (6.7.)$$

donde:

$m$  es la pendiente de la curva en cts/s/unidad de concentración  
 $C$  es la concentración.

Si al construir una curva de calibración a partir de intensidades netas, esta es lineal, un sólo estándar bastará para describir la curva, ya que esta partirá del origen, este tipo de curvas se obtienen de muestras como:

- Películas delgadas
- Trazas en plásticos
- Concentraciones bajas en papel filtro
- Especímenes diluidos

Existen otros métodos de calibración; se describirán los de uso más frecuentes:

#### 6.2.1.1. METODOS DE CALIBRACION ESPECIAL

Entre los que pueden listarse:

El método de un estándar:

$$\frac{I_x}{I_s} = \frac{C_x}{C_s} \quad (6.8.)$$

donde:

$I_x$  y  $C_x$ , son la intensidad y concentración de la muestra, respectivamente  
 $I_s$  y  $C_s$  son la intensidad y concentración del estándar

El método de dos estándares, que es una variación del primero:

$$C_x = C_{c1} + \frac{I_x - I_{M1}}{I_{c2} - I_{c1}} (C_{c2} - C_{c1}) \quad (6.9.)$$

donde:

1 y 2 son dos estándares, con concentración menor y mayor respectivamente, que delimitan la región de interés.

Estos dos métodos se usan cuando la concentración de analito es muy pequeña y se encuentra sobre una matriz de composición constante (mayoritariamente un componente, aparte del analito).

#### 6.2.1.2. CALIBRACION CON ESTANDAR INTERNO.

Se basa en la reducción de efectos de absorción-emisión a través del uso de un elemento con propiedades de excitación, absorción y emisión (al que se le denomina estándar interno). La curva de calibración se construye con una relación de intensidad  $I_A/I_{SI}$  contra la concentración del analito:

$$\frac{I_A}{I_{SI}} = k \left( \frac{C_A}{C_{SI}} \right) \quad (6.10)$$

donde:

k es una constante de calibración que se deriva de un estándar de concentraciones conocidas tanto del analito ( $C_A$ ) como del estándar interno ( $C_{SI}$ )

k puede ser usado para calcular la concentración del analito en la muestra a partir de las intensidades relativas en las propias muestras.

Existen variantes de este método: el de un sólo estándar, el de múltiples estándares.

#### 6.2.1.3. EL FONDO COMO ESTANDAR

El uso del fondo como estándar parecería extraño a menos que se considere que tanto la intensidad de la línea como la intensidad de la dispersión, experimentan efectos de absorción-refuerzo, así, una medición del fondo es una medición directa de los efectos de refuerzo-absorción, igualmente el tamaño de partícula y efectos de textura de superficie de muestra. Este tipo de método es especialmente útil en la medición de analitos en una matriz con Z baja. Existen variaciones de este método, entre las más importantes se encuentran:

El método de relación de fondo

$$\frac{I_A}{I_B} \propto Z^{-1} \quad (6.11.)$$

donde:

$I_A$  es la intensidad de la línea de analito

$I_B$  es la intensidad del fondo

El método de relación entre las intensidades Coherente e Incoherente:

$$C_c = C_i \left( \frac{I_x}{I_s} \right) \left( \frac{R_x}{R_s} \right) \quad (6.12.)$$

donde:

$R_x$  es la relación de las intensidades Rayleigh y Compton medidas para la muestra  
 $R_s$  es la relación de las intensidades Rayleigh y Compton medidas para el estándar  
ambas intensidades comprenden al fondo.

#### 6.2.1.4. METODOS DE PELICULA DELGADA.

Donde, como ya se mencionó anteriormente, los efectos de absorción-refuerzo son despreciables. Este método se puede expresar por:

$$I_i = I_{100i} \rho_i t \quad (6.13.)$$

donde

$I_i$  es la intensidad del analito

$I_{100i}$  es la intensidad del analito de un estándar

$\rho_i$  es la densidad del especimen (g/cm)

$t$  es el espesor de la película (cm)

#### 6.2.1.5. OTROS METODOS

##### Métodos de Dilución de Matriz

Este tipo de métodos recurre al tratamiento de muestra a fin de:

- \* Corregir los efectos de Absorción-Refuerzo, igualando los coeficientes de absorción másicos mediante la adición de un diluyente
- \* Corregir los efectos de no homogeneidad y tamaño de partícula

##### Métodos Experimentales

En donde se recurre a arreglos en el espectrómetro para tratar los efectos de emisión-refuerzo, entre ellos se encuentran:

- \* El método de Absorción-Refuerzo
- \* El método de variación del ángulo emergente

##### Métodos indirectos o de asociación

En donde se recurre a una determinación por estequiometría; es posible en los siguientes tipos de analitos:

- \* Elementos: F - Cl
- \* Sin estándares disponibles
- \* Compuestos orgánicos
- \* Analitos cuyo LID sea muy pequeño.

#### 6.2.2. EFECTOS DE MATRIZ.

Se conoce así a los efectos de la composición de la matriz sobre las mediciones de la intensidad del analito. Los fenómenos que incluyen son:

1. Absorción Primaria o de los rayos x primarios incidentes; puede presentarse si la matriz absorbe a la energía con la que se intenta excitar al analito; esto ocasionará que la línea del analito no sea tan intensa como podría esperarse.
2. Absorción Secundaria o de los rayos x del analito emergentes; puede presentarse si la matriz absorbe la energía de emisión del analito; esto también se presentará como un efecto negativo en la intensidad de la línea del analito.
3. Refuerzo, se presenta cuando los elementos presentes en la matriz, que poseen sus propias líneas características emitan energías cercanas al borde de absorción del analito, con lo que se tendrá un "refuerzo" de la intensidad del analito.

La Absorción primaria es típica en muestras gruesas; por ejemplo aleaciones.

La emisión o refuerzo es de menor ocurrencia que la absorción, así que para el tipo de muestras comunes la absorción secundaria es la de mayor interés.

En la figura 6.2. se observan los diferentes efectos de absorción-refuerzo en una curva de calibración de intensidad relativa vs concentración del analito.

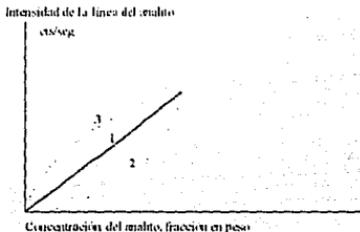


Fig. 6.2. Efecto de la matriz sobre la curva de calibración.

En la figura 6.2. se observa una tendencia del efecto de matriz sobre la curva de calibración, por lo que es posible predecir los efectos si se conoce la matriz en donde está el espécimen por analizar. Las matrices se pueden clasificar en tres grandes grupos:

1. Neutrales, es decir cuando los coeficiente de absorción másico tanto de la matriz como del analito para la radiación primaria son casi iguales,  $(\mu/\rho)_M \approx (\mu/\rho)_A$ . Este es el tipo de efecto que se muestra en la figura 6.2. como la curva número 1.
2. Pesadas, donde el coeficiente de absorción de la matriz es mayor que el del analito:  $(\mu/\rho)_M > (\mu/\rho)_A$ , por lo que las radiaciones primaria y de la línea de analito sufren una atenuación mayor en la matriz; así la Intensidad del analito aumenta en una menor proporción de que lo que debería responder a esa concentración. Este es el tipo de efecto que se muestra en la figura 6.2. como la curva número 2.

3. Ligeras, donde el coeficiente de absorción de la matriz es menor que el del analito:  $(\mu/p)_M < (\mu/p)_A$  tanto para la radiación primaria como para la línea del analito. Así la radiación primaria experimenta una menor atenuación en el volumen del espécimen y la línea del analito experimenta una menor absorción al emerger de la matriz, con lo que la intensidad del analito será mayor de lo que en realidad es para esa concentración.

Este es el tipo de efecto que se muestra en la figura 6.2. como la curva número 3.

Es notorio que el tipo de matriz para una línea específica está determinada por el coeficiente de absorción másico de la matriz para esa línea en particular.

Una mención imprescindible es la de los efectos debidos a tamaño y orientación de la partícula así como a la heterogeneidad y textura de la superficie para los cuales existen tanto como para los efectos de absorción-refuerzo, numerosos métodos de corrección y que se resumirán en la sección siguiente.

Los efectos de absorción-refuerzo, tamaño y orientación de partícula y heterogeneidad y textura de la superficie del espécimen se hacen críticos cuando el espesor se hace infinito, decrecen cuando el espesor disminuye y son despreciables a películas delgadas.

#### 6.2.2.1. CORRECCIONES

La exactitud en el análisis cuantitativo por FRXED depende de una adecuada corrección de los efectos de matriz. Las clasificaciones generales son las siguientes:

**Corrección Geométrica**, la que se utiliza principalmente en sistemas de tres compuestos; para lo cual se preparan:

- Tres grupos de estándares para cada uno de los sistemas binarios
- Se realizan tres curvas de calibración a partir de las intensidades de estándares graficando el porcentaje de conteo vs porcentaje en peso
- Las curvas son usadas para graficar un triángulo en el que cada esquina representa el 100 % de la fracción de conteo para cada estándar
- El porcentaje en peso es graficado dentro de cada triángulo sobre cada porcentaje de conteo.
- El resultado es una gráfica de sistema terciario, en la cual se graficarán las intensidades de los tres elementos a partir de la muestra, se calculan los porcentajes de conteo para cada elemento y se localiza un punto donde los tres porcentajes de conteo coincidan, leyéndose la concentración de tal composición.

**Corrección matemática**, existen varias ecuaciones, de entre las cuales la de Lachance-Trail es la más sencilla<sup>13</sup>:

$$C_i = R_i \left( 1 + \sum \alpha_{ij}^{LT} C_j \right) \quad (6.14.)$$

donde:

$C_i$  es la fracción en peso del analito  $i$

$C_j$  es la fracción en peso del elemento  $j$  que forma la matriz

$R_i$  es la intensidad (tasa de conteo) del espécimen expresado como una relación del analito puro

$\alpha_{ij}^{LT}$  es un coeficiente de influencia constante.

El coeficiente de influencia se puede obtener mediante un análisis de regresión a través de datos de materiales de referencia, así:

$$\left( \frac{C_i}{R_i} \right) - I = \alpha_{ij}^R C_j \quad (6.15.)$$

donde:

$\alpha_{ij}^R$  es el coeficiente de influencia obtenido por regresión.

Graficando  $(C_i/R_i) - I$  vs  $C_j$  se obtiene una línea recta donde la pendiente es  $\alpha_{ij}^R$ ;  $R$  no es forzosamente sinónimo de  $LT$  de la ecuación (6.14.).

Este tipo de método es especialmente útil para muestras diluidas, filtros de soluciones, discos preparados por fundición de sales, etc.

**Corrección empírica;** entre los múltiples métodos se puede nombrar el de:

La ecuación de Rasberry-Heinrich<sup>13</sup>.

$$C_i = R_i \left[ 1 + \sum_j A_{ij} C_j + \sum_k \frac{B_{ik}}{1 + C_i} C_k \right] \quad (6.16.)$$

donde:

$A_{ij}$  es una constante usada cuando el efecto predominante del elemento  $j$  en  $i$  es absorción, para tal caso  $B_{ik}$  es cero

$B_{ik}$  es una constante usada cuando el efecto predominante del elemento  $k$  en  $i$  es un refuerzo, para tal caso  $A_{ij}$  es cero

ambas constantes se derivan de uso de estándares de composición conocida.

Este método es especialmente útil para correcciones en muestras de metales y aleaciones.

**Método de Parámetros Fundamentales,** donde se calcula la composición analítica a partir de las intensidades de las líneas de los analitos medidos, considerando tres parámetros fundamentales: la distribución espectral de la radiación primaria, el coeficiente de absorción de cada uno de los analitos a esta radiación y el rendimiento fluorescente de los mismos, suponiéndose que la muestra es infinitamente gruesa y homogénea. Este tipo de método es bastante atractivo porque no recurre al uso de estándares. La ecuación y cálculos son bastante complicados<sup>1, 12</sup>:

$$\begin{aligned}
 \left[ (I_{\lambda_L})_{prim} + (I_{\lambda_L})_{matriz} \right]_X &= B_i C_i \sum_{\lambda_{prim}} \left( \frac{D_{\lambda_{prim}} (\mu/\rho)_{\lambda_{prim}} (I_{\lambda_{prim}} \Delta \lambda_{prim})}{(\mu/\rho)_{M, \lambda_{prim}} \csc \phi + (\mu/\rho)_{M, \lambda_L} \csc \varphi} \right. \\
 &\times \left[ 1 + \frac{1}{2 (\mu/\rho)_{\lambda_{prim}}} \sum_j \left[ D_{\lambda_{prim}} C_j K_j (\mu/\rho)_{\lambda_j} (\mu/\rho)_{\lambda_{prim}} \right] \right. \\
 &\times \left[ \frac{1}{(\mu/\rho)_{M, \lambda_{prim}} \csc \phi} \log_e \left( 1 + \frac{(\mu/\rho)_{M, \lambda_{prim}} \csc \phi}{(\mu/\rho)_{M, \lambda_L}} \right) \right. \\
 &\left. \left. \left. + \frac{1}{(\mu/\rho)_{M, \lambda_L} \csc \varphi} \log_e \left( 1 + \frac{(\mu/\rho)_{M, \lambda_L} \csc \varphi}{(\mu/\rho)_{M, \lambda_j}} \right) \right] \right] \right\} \quad (6.17.)
 \end{aligned}$$

donde:

$C_i$  es la concentración del analito  $i$  (fracción en peso)

$C_j$  es la concentración del elemento  $j$  que forma la matriz (fracción en peso)

$D_j$  vale 1 si  $\lambda_{prim}$  es lo suficientemente corta para excitar a  $\lambda_L$ , es cero si es más larga

$D_j$  vale 1 si  $\lambda_{prim}$  es lo suficientemente corta para excitar a  $\lambda_j$ , es cero si es más larga

$g_j$  es la función de intensidad absoluta de  $\lambda_L$  del elemento  $i$ ; se cancela si se utilizan intensidades relativas(g)

$K_j$  es  $(1-(1/r))^\omega$  para una línea espectral en particular del elemento  $j$  que excita  $\lambda_L$  del elemento  $i$

donde:

$r$  es la razón de salto del borde de absorción

$\omega$  es el rendimiento fluorescente

$(I_{\lambda_L})_{prim}$  es la intensidad de la línea del analito excitada por la radiación primaria

$(I_{\lambda_L})_{matriz}$  es la intensidad de la línea del analito excitada por las líneas espectrales de los elementos presentes en la matriz que se encuentra principalmente formada por el elemento  $j$ .

$I_{\lambda_{prim}}$  es la intensidad del haz primario en intervalos de longitud de onda de  $\Delta \lambda_{prim}$

$i$  es el elemento-analito

$j$  es el elemento-matriz

$M$  es la matriz del especimen incluyendo al analito  $i$

$\Delta \lambda_{prim}$  es un intervalo de longitud de onda en el cual el espectro primario es arbitrariamente dividido

$\lambda_j$  es la longitud de onda de la línea espectral del elemento  $j$  capaz de excitar a  $\lambda_L$

$\lambda_L$  es la longitud de onda de la línea espectral del elemento-analito  $i$

$\lambda_{prim}$  es la longitud de onda del haz primario

$(\mu/\rho)_i, j, M$  son los coeficientes máscos de absorción del elemento-analito  $i$ , del elemento-matriz  $j$  y de la matriz respectivamente

$(\mu/\rho)_M, \lambda_j$  es el coeficiente máscos de absorción de la matriz para  $\lambda_j$

$(\mu/\rho)_M, \lambda_L$  es el coeficiente máscos de absorción de la matriz para  $\lambda_L$

$(\mu/\rho)_M, \lambda_{prim}$  es el coeficiente máscos de absorción de la matriz para  $\lambda_{prim}$

$\phi$  es el ángulo entre el rayo central de la radiación primaria y el especimen

$\varphi$  es el ángulo de salida, formado entre el rayo central de la radiación secundaria y el especimen

En el caso de efectos por tamaño de partícula se recurre a una corrección empírica<sup>14</sup>:

$$(1 + ba)^2 \quad (6.18.)$$

donde:

a es el diámetro de la partícula ( $\mu\text{m}$ )

b es un coeficiente que depende tanto del diámetro de la partícula como de las condiciones experimentales de análisis y se expresa por la ecuación siguiente:

$$b \approx 2 \times 10^{-3} \rho \left[ (\mu / \rho)_{\text{at}} + (\overline{\mu / \rho})_{\text{io}} \right] \quad (6.18.)$$

Este tipo de correcciones deben considerarse cuando la partícula sea mayor de 10  $\mu\text{m}$  y considerando que en la línea K el efecto será mucho menor que para una línea L de un mismo elemento bajo las mismas condiciones de excitación.

### 6.2.3. PRESENTACION DE LA MUESTRA

| Presentación de la muestra | Ejemplo   | Comentario  |
|----------------------------|---|---|
| Sólidos                    | minerales, hojas metálicas, cerámicos, vidrio, plástico, caucho, madera, textiles | La colocación de la muestra es de manera directa sobre el equipo; debe tenerse especial cuidado de que el estándar a utilizar sea de iguales dimensiones y matriz que la muestra, cuidando que la posición física sea también la misma: inclinación, área de exposición, etc. |
| Componentes y partes       | alambre, discos, manijas, transistores  | Se debe cuidar que la exposición sea sobre una superficie plana; de no ser posible igualar lo más posible las irregularidades o montar sobre cera y colimar el haz primario a fin de realizar un "barrido" de la superficie   |
| Polvos                     | cementos  | El encapsulamiento permite una fácil manipulación; se debe cuidar que no se presenten efectos por tamaño de partícula, realizando una molienda previa   |

| Presentación de la muestra   | Ejemplo   | Comentario   |
|--|---|--|
| Productos de fundición con sales de piro sulfato de potasio o tetraborato de sodio o litio | Muestras ambientales como: partículas colectadas de aerosoles urbanos (con diversos y grandes tamaños de partículas)                                      | Se usa para evitar efectos por tamaño de partícula y para homogeneizar la muestra. Para una mejor manipulación se monta el disco sobre una celda evitando contaminación por contacto con la superficie del mismo |
| Líquidos y soluciones  | productos de dilución, secado, absorción, precipitación, intercambio iónico, cromatografía en papel, electrodeposición, destilación, centrifugación, etc. | se requieren montajes especiales, sin formación de burbujas ni presencia de sedimentos, en un soporte con una ventana de mylar y después de algún corto tiempo de uso puede presentar fugas.                     |
| Especímenes en soportes  | muestras sobre: papel filtro, mylar, scotch tape, membranas de intercambio iónico y películas delgadas  | La colocación es directa en la mayoría de los casos  |
| Especímenes radiactivos  | muestras de materiales uraníferos   | Por seguridad personal se recurre a encapsulamientos del espécimen   |

## **SECCION II. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## 7. CONDICIONES DE TRABAJO

El sistema de detección utilizado posee las siguientes características:

### **Detector de fotones de baja energía de Silicio con implantación de iones de Litio<sup>6</sup>**

Modelo: SLP-10190-P

Configuración del criostato: POP TOP

Dimensiones del detector:

Diámetro activo: 10 mm.

Profundidad sensible: 5.32 mm.

Distancia detector-ventana: 7 mm.

Voltaje óptimo de operación: 1500 voltaje negativo

Capas absorbentes:

Be = 0.0254 mm.

Au ~ 200 Å

Si ~ 0.1 µm

### **Amplificador**

Intervalo de ganancia: x1 a x 50

Tiempo de formación: 0.5, 1, 2, 3, 6 y 10 µs.

Ruido: < 8 µv a  $t_f = 2$  µs.

### **Tarjeta simuladora de multicanal<sup>11</sup>**

Memoria: 8192 canales

Capacidad máxima: 16,177,215 cuentas máximas/canal

Base de tiempo : Tiempo vivo y real de adquisición hasta 999,999 segundos

Memoria de grupo: seleccionable en incrementos desde 256 a 8192 canales

ADC: 0 a +8 volts de entrada unipolar . Acepta duraciones de pulsos de 0.5 µs hasta 30 µs

Ganancia Conversión de : desde 256 hasta 8192 canales en incrementos binarios

Linealidad:

Integral: ± 0.1 % de un intervalo de 98%

Diferencial: ± 1 % de un intervalo de 98%

Estabilidad a temperatura: ± 0.01/ °C

Nivel de cero: ± 0.01/ °C

Discriminador de nivel inferior: 0.5 a 105 %

Discriminador de nivel superior: 0.5 a 105 %

Nivel cero: 0.5 a 105 %

Entradas:

ADC: 0 a 8.2 volts nominal, pulso positivo

Compuerta: TTL

Salidas:

Región de interés: TTL

SCA: TTL

Requerimientos de alimentación:

+5V: 1.7 amp.

### 7.1. CARACTERIZACION Y OPTIMIZACION DEL SISTEMA

La caracterización del sistema se realizó a través de la resolución.

Anteriormente se habían verificado:

La estabilidad el voltaje de alimentación

Las salidas del preamplificador y amplificador

El funcionamiento de la tarjeta a través de recolecciones de espectros de fuentes conocidas.

Los materiales utilizados para las pruebas de resolución fueron los siguientes:

1 fuente de Am-241 de 1  $\mu$ Ci

1 fuente de Cd-109 de 300 mCi

Procedimiento:

Se colocó la fuente sobre la ventana del detector y se estableció la condición de detener el conteo al alcanzarse a una cierta intensidad

Se establecieron las condiciones electrónicas para el intervalo de energías requeridas

Se colectaron los espectros

Se seleccionaron 2 picos prominentes, midiéndoseles localización de canal en el centroide (a la cual se le asignó la energía esperada) y el FWHM

Se calculó la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) y distancia entre las localidades de canal para las mismas ( $\Delta C$ ) de los picos seleccionados

La relación  $\Delta E/\Delta C$  se multiplicó por cada FWHM, obteniéndose la RESOLUCION en unidades de energía

Las pruebas preliminares dieron la siguiente tabla de resultados:

| Tf $\mu$ seg | Fuente | Energías KeV | Canales | FWMH Canales | $\Delta E$ KeV | $\Delta C$ Canales | RESOLUCION eV |
|--------------|--------|--------------|---------|--------------|----------------|--------------------|---------------|
| 6            | Cd-109 | 22.16        | 2567    | 42           | 2.78           | 325                | 359.3         |
|              |        | 24.94        | 2892    |              |                |                    |               |
| 10           | Cd-109 | 22.16        | 2533    | 42           | 2.78           | 330                | 353.4         |
|              |        | 24.94        | 2863    |              |                |                    |               |
| 10           | Am-241 | 13.95        | 1432    | 32           | 3.79           | 401                | 302.4         |
|              |        | 17.7         | 1833    |              |                |                    |               |

Para estas últimas dos energías a Tf = 10  $\mu$ s, se poseía un dato de referencia de que la resolución debía ser 423 eV/Canal, con lo que el valor experimental obtenido representaba un 28% de desviación respecto al valor referido. Ante lo que se recurrió: Al uso de 1 estándar de película delgada SRM-1832 certificado por National Institute of Standards and Technology (NIST), del cuál se empleó la línea del Manganese ( $E_{K\alpha}$  = 5.9 KeV). La razón de esta elección se basó en que el proveedor certificaba:

| Tf $\mu$ seg | Ganancia gruesa | Ganancia fina | Tasa de conteo cts/s | Fuente | Energías KeV | RESOLUCION ESTIMADA eV | RESOLUCION EXPERIMENTAL eV |
|--------------|-----------------|---------------|----------------------|--------|--------------|------------------------|----------------------------|
| 10           | 100             | 5,9           | 1000                 | Fe-55  | 5,9          | 190                    | 177                        |

y ya que no se contaba con una fuente de Fe-55, se recurrió al uso de una fuente de radiación primaria de Cd-109, cuya radiación incidía sobre el estándar de película delgada y se midió la línea característica del Mn. La desviación entre el valor estimado y el experimental mostraba una diferencia del 7.6% especificada por el fabricante, se permitió una incertidumbre en las mediciones propias hasta de un 8%; es decir si el valor de resolución en energía obtenido experimentalmente caía dentro del intervalo de  $190 \pm 15.2$  eV/canal, el valor experimental era aceptado. Otra modificación que se hizo al procedimiento fue el de variar tiempos de formación, para lo cual se tenían datos de resolución para la misma línea de 5.9 KeV

| Tf, $\mu$ s | RESOLUCION ESTIMADA<br>eV |
|-------------|---------------------------|
| 6           | 165                       |
| 2           | 193                       |

así, se planeó conservar las mismas condiciones en la ganancia y permitir una incertidumbre del 8% para ambas resoluciones.

Los resultados fueron los siguientes:

Condiciones:

Ganancia gruesa: 100

Ganancia fina: 5.9

Tasa de conteo: 1000 cts/s

| Energía KeV | Tf $\mu$ s | RESOLUCION ESTIMADA eV | Incertidumbre a un 8% | Intervalo de Aceptación eV | RESOLUCION EXPERIMENTAL eV |
|-------------|------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| 5.9         | 10         | 190                    | $\pm 28.5$            | 161.5 - 218.5              | 274.19                     |
|             | 6          | 165                    | $\pm 24.95$           | 140.25 - 189.75            | 245.65                     |
|             | 2          | 193                    | $\pm 28.95$           | 164.05 - 221.95            | 224.53                     |

Estas condiciones fueron las mismas que el proveedor proporcionaba como las usadas al medir la resolución; así, para comparar los resultados de resolución obtenidos experimentalmente en nuestro caso, se mantuvieron las condiciones citadas por el proveedor.

Se concluyó que el equipo poseía una resolución apropiada para el tiempo de formación de  $2 \mu$ s

De manera rutinaria se calibró con la fuente de Am-241, posteriormente se colectó el conteo de la fuente de Cd-109, se verificó la calibración para las energías de 2.98, 22.16 y 24.94 KeV y una vez verificada, se procedía a coleccionar espectros de muestras problema.

#### 7.1.1. ACERCA DE LA GEOMETRIA FUENTE-ESPECIMEN-DETECTOR

La fuente de excitación era Cd-109 con 10 mCi de actividad al 30 de Octubre de 1992.

Se hicieron pruebas en los ángulos de incidencia (fuente de excitación-especimen):

30 °

45 °

60 °

Se hicieron pruebas de relación de intensidades pico/fondo sobre la línea característica mayoritaria de la energía incidente primaria (22.16 KeV). Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

| Angulo | $I_N/I_B$ | Tiempo muerto, % |
|--------|-----------|------------------|
| 30 °   | 37:1      | 0.7              |
| 45 °   | 27:1      | 0.05             |
| 60 °   | 1:2       | 0.5              |

De la tabla se observa claramente que el ángulo de 60° no era una condición muy recomendable, por lo que se eliminó y se continuó trabajando sólo con los ángulos 30 ° y 45°; sin embargo como la prueba de relación de intensidades pico/fondo no proporcionaba una razón concluyente para seleccionar al mejor, se optó por elegir una línea de un elemento no preferencial a excitar con Cd-109( Cr). y se obtuvo el resultado siguiente, en un tiempo de conteo de 1000 s:

| Angulo | 1500 p.p.m de Cr |
|--------|------------------|
| 30 °   | 7826 ± 428       |
| 45 °   | 12025 ± 442      |

Aparentemente la condición 45 ° era mejor, sin embargo se realizaron más pruebas ahora con la línea de un elemento preferencial (Fe), irradiado en diferentes concentraciones, para lo cual se obtuvo:

| Angulo | 20 p.p.m.  | 0.07 p.p.m | 40 ng/cm2 |
|--------|------------|------------|-----------|
| 30 °   | 662 ± 68   | n.d.       | n.d.      |
| 45 °   | 1304 ± 256 | 892 ± 253  | 587 ± 253 |

Por lo que el ángulo de incidencia se eligió a 45 °.

El diseño del portafuentes final guarda las dimensiones que se muestran en la figura 7.1.

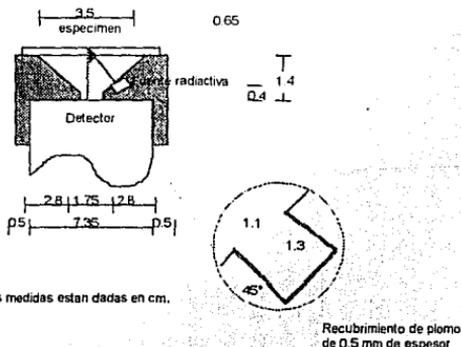


Fig. 7.1. Dibujo del portafuentes utilizado

## 7.2. CALIBRACION

Para la calibración se recurrió al uso de una fuente de Am-241 de 1  $\mu$ Ci, marcando las áreas de los picos de energía conocida (ver fig 7.2.), el espectro se recolectó a diferentes tiempos de conteo que fueron de 100, 500 y 1000 segundos, hasta tener un área bajo la curva conteo adecuada en términos de presentar un conteo que permitiese el manejo estadístico de los datos bajo la curva, esto es picos de formas bien definidas y cuyos conteos eran fácilmente distinguibles del fondo.

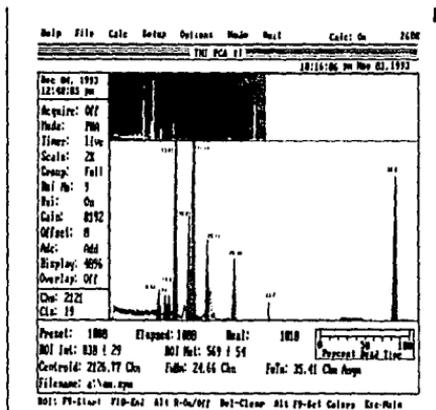


Fig. 7.2. Espectro de rayos x de una fuente de Am-241

Del espectro se obtuvieron las posiciones (canales) en que caía cada energía conocida, los datos obtenidos se muestran en la tabla 7.1.

Tabla 7.1. Relación Canal vs Energía

| Canal | Energía (KeV) |
|-------|---------------|
| 658   | 9.44          |
| 744   | 11            |
| 793   | 11.8          |
| 878   | 13.95         |
| 1070  | 16.83         |
| 1125  | 17.74         |
| 1321  | 20.77         |
| 1681  | 26.36         |
| 2126  | 33.2          |
| 3828  | 59.6          |

Con estos datos de calibración se realizó una regresión lineal, obteniéndose una ecuación:

$$\text{Energía (KeV)} = 0.01571(\text{KeV/Canal}) \cdot \text{Canal} - 0.27986 (\text{KeV})$$

y se recolectó el espectro de una fuente de Cd-109, comprobándose la adecuada identificación de las líneas de energías características. Posteriormente se recolectaron espectros de sales de elementos, construyendo una tabla de relación de energía y localización de la misma. En todos los casos se obtuvo una diferencia no mayor del  $\pm 6\%$  de la energía observada a la tabulada en tablas.

### 7.3. ACERCA DE LA SEGURIDAD RADIOLÓGICA.

Mantener condiciones seguras durante la manipulación y almacenamiento de las fuentes selladas radiactivas que se poseen en el Laboratorio de Bacteriología y Físicoquímica ha sido una constante.

En la tabla 7.2. se describe el material radiactivo autorizado por la institución reguladora:

Tabla 7.2. Descripción del material radiactivo autorizado<sup>29</sup>

| MATERIAL RADIATIVO | ACTIVIDAD MÁXIMA PERMITIDA EN CUALQUIER MOMENTO |
|--------------------|---|
| Cadmio-109         | 370 MBq (10.0 mCi)                              |
| Plutonio-238       | 1110.00 MBq (30.0 mCi)                          |
| Americio-241       | 7400.037 MBq (200.001 mCi)                      |
|                    | Distribuidos en:                                |
|                    | 2 fuentes de 3700.00 MBq (100.0 mCi c/u)        |
|                    | 1 fuente de 37 KBq (1.0 $\mu$ Ci)               |
| Níquel-63          | 1002.7 MBq (27.1 mCi)                           |

notas:

Bq significa Bequerel

Ci significa Curie ( $3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones/s)

La fuente de Ni-63 se encuentra integrada en un cromatógrafo de gases con detector de captura electrónica.

A excepción de la fuente de Ni-63 que físicamente se encuentra fuera del área de Fluorescencia de Rayos X y por lo tanto fuera del almacén (se encuentra físicamente en el área de Cromatografía) todas las demás fuentes se encuentran en un almacén de acceso controlado.

Para poseer y manipular material radiactivo previamente fue necesario:

1. Capacitar y verificar la salud al personal responsable del manejo del material radiactivo.
2. Realizar todos los trámites requeridos por la institución reguladora a fin de obtener una licencia de uso y posesión de material radiactivo.
3. Adquirir equipo de protección personal como son: delantal, guantes y lentes emplomados, así como material para manipulación de las fuentes: pinzas largas
4. Adquirir monitores de radiación.
5. Contratar servicios de dosimetría personal y ambiental, de calibración del monitor de radiaciones y servicio de prueba de fugas.
6. Contar con un almacén controlado.
7. Levantar niveles de radiación regularmente
8. Señalizar las zonas restringidas y controladas
9. Desarrollar planes de emergencia

- 10 Programar períodos de exposición, cuando se realicen los análisis de muestras
- 11 Destinar libros de registro de uso de material radiactivo y períodos de exposición
- 12 Difundir las medidas de seguridad entre el personal no ocupacionalmente expuesto.

Durante la manipulación de la fuente al realizar análisis de muestras, fue y es necesario:

- 1 Respetar los programas de períodos de exposición.
- 2 Usar equipo de protección personal, dosímetro personal y monitores portátiles de radiación.
- 3 Asentar en los libros de registro, respectivos de uso de material radiactivo y períodos de exposición
- 4 Señalizar, a fin de advertir al personal no ocupacionalmente expuesto, que se está usando una fuente radiactiva.

Después de usar la fuente:

Se guarda la misma en su contenedor y se regresa al almacén controlado bajo llave.

Periódicamente se debe:

Realizar evaluaciones de la dosimetría personal y ambiental

Capacitar al personal ocupacionalmente expuesto.

Realizar pruebas de fugas sobre las fuentes radiactivas, para asegurar que el blindaje que poseen no se ha dañado por el uso y no se presente una fuga.

Realizar calibraciones del equipo monitor de radiaciones.

Realizar informes en material de seguridad radiológica.

Respecto al personal ocupacionalmente expuesto, este debe realizarse exámenes médicos periódicos.

## 8. ACERCA DE LOS FILTROS DE AIRE

### 8.1. CONSIDERACIONES<sup>16</sup>

La filtración es la técnica para muestreo de aerosoles más difundida, por su bajo costo y simplicidad. Un sistema típico de muestreo por filtración puede incluir:

**Tubo muestreador**, que se utiliza para muestreo de corrientes en movimiento

**Marco y empaque para filtro**, diseñados para tamaños específicos de filtros. Ambos deben proporcionar un sello efectivo y se acoplan a una pantalla, malla o soporte mecánico, que tiene como función evitar una ruptura del filtro al paso del flujo de aire. El diseño apropiado del conjunto permitirá una velocidad uniforme de aire a través de la sección eficaz del marco y el empaque.

**Regulador de flujo y medidor de muestreo**, en base a ellos se determina la concentración del aerosol, igual a cantidad muestreada/volumen muestreado. La mayoría de reguladores de flujo son calibrados a presión atmosférica; de no ser el caso se recurre a correcciones basadas en la presión estática medida a la entrada del regulador. El regulador de flujo se coloca "aguas abajo" del filtro, que al aumentar su resistencia al paso del flujo por acumulación de partículas, dará como resultado una caída de presión, que el regulador corregirá automáticamente a través de un control de velocidad en el motor de la bomba de succión.

**Bomba de succión**, se encarga de movilizar el aire y de impactar las partículas en el filtro, se encuentra conectada al regulador de flujo, medidor de flujo y registrador.

**Filtro**, que se estudiará con mayor detenimiento posteriormente, en la sección 8.1.3.

### 8.1.2. DEL EQUIPO DE MEDICIÓN.<sup>16</sup>

En la legislación mexicana el método de referencia requiere de un muestreador de alto volumen (ver figura 8.1) como equipo de medición, por lo que todos los muestreos para coleccionar partículas suspendidas totales a lo largo de este trabajo, se hicieron en este tipo de equipos de medición.

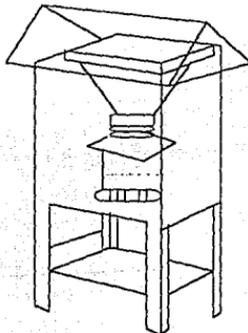


Fig. 8.1. Muestreador de alto volumen

El muestreador de alto volumen posee lo siguiente:

Filtro, Ver sección 8.1.3.1.

Muestreador, que deberá incorporar:

- Un dispositivo indicador del flujo de aire a través del filtro con una precisión de  $\pm 0.02$  metros cúbicos por minuto ( $m^3/min$ ) en el intervalo de 1.0 a 1.8  $m^3/min$ .
- Un mecanismo para controlar el tiempo de encendido y apagado del equipo que conforma el muestreador, incluido el motor, con una capacidad mínima de 24 horas  $\pm 1$  hr y una precisión de al menos 15 min.
- Mecanismos apropiados para sostener y sellar el filtro dentro de la careta del muestreador.
- Una coraza de protección del muestreador rectangular, que tiene la función de proteger adecuadamente al filtro y al muestreador de la lluvia y otros elementos del clima; mantener el filtro en una posición horizontal por lo menos 1 metro por arriba de la superficie del soporte del muestreado y emitir el aire filtrado por lo menos a una distancia de 40 cm del ducto de entrada y estar diseñado para minimizar la recolección de polvo de la superficie del soporte, adoptando una protección entre el ducto de salida y la superficie del soporte.
- Una cubierta de muestreador que deberá exceder la careta y estar montada de modo que se forme un conducto para la entrada de aire entre la cubierta y las paredes de la careta. Este ducto deberá ser uniforme en todos sus lados y con suficiente área para permitir una captura efectiva de partículas a una velocidad de flujo del aire entre 20 y 35 centímetros por segundo (cm/s).
- Un medidor de flujo capaz de indicar la velocidad de flujo total.

Termómetro, que indique la temperatura aproximada del aire en el orificio de medición de la velocidad de flujo.

Barómetro, para indicar la presión barométrica en el orificio de medición de la velocidad de flujo.

#### 8.1.2.1. OPERACION,<sup>16</sup>

El procedimiento de muestreo se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Levantar la cubierta e instalar el filtro preparado y numerado en el muestreador siguiendo las especificaciones del fabricante. Cuando las condiciones climáticas sean adversas, deberá tomarse precauciones adicionales al cambiar los filtros para evitar dañar los limpios y la pérdida de muestra de filtro cargado.
2. Cerrar la tapa y poner a funcionar el muestreador por lo menos 5 minutos con el fin de lograr la temperatura de operación
3. Registrar la lectura del indicador de flujo y en caso necesario, la presión barométrica y la temperatura ambiental. Detener el muestreador y determinar la velocidad de flujo del muestreador; si está fuera del intervalo aceptable (1.1 a 1.7  $m^3/min$ ) utilizar otro filtro o ajustar la velocidad de flujo del muestreador
4. Registrar la información que identifiquen al muestreador (números de filtro, sitio, fecha del muestreo y hora de inicio)
5. Ajustar el controlador de tiempo para activar y detener el muestreador, de modo que funcione 24 hrs, tomando como base la media noche

6. Poner a funcionar el muestreador por lo menos 5 minutos, para obtener nuevamente la temperatura de operación, tan pronto como sea posible después del periodo de muestreo y sin retirar la muestra
7. Registrar la lectura del indicador de flujo y en caso necesario, la presión barométrica y la temperatura ambiental
8. Detener el muestreador y quitar cuidadosamente el filtro. Tocar únicamente los bordes del filtro. Doblar el filtro a lo largo, de modo que solamente se toquen entre sí las superficies con partículas colectadas y colocarlo dentro de un sobre de papel manila
9. Anotar la hora de terminación y el tiempo transcurrido en la hoja de registro del filtro. El periodo de muestreo deberá ser de  $1,440 \pm 60$  minutos, para que la muestra sea válida, y
10. Anotar en la hoja de registro del filtro todos los factores de interés, como las condiciones meteorológicas, actividades de construcción, tormentas de arena, entre otras, que pudieran afectar la medición. En caso de que la muestra sea defectuosa desecharla.

La calibración de los dispositivos de control o indicadores de flujo se hace mediante un patrón de transferencia de velocidad de flujo. La calibración del muestreador de alto volumen es necesaria para determinar la aplicación de la medición en campo a las normas de calidad del aire ambiental.

### 8.1.3. DEL FILTRO.<sup>15</sup>

#### Teoría de filtración.

Todos los filtros son estructuras porosas con dimensiones externas definidas, tales como: espesor y sección eficaz normal al flujo del fluido. Difieren por rutas de flujo, razones de flujo y tiempos de residencia, mismos que están influidos por su estructura.

#### Campos de flujo y mecanismos de colección.

Los modelos teóricos de filtración de partículas se han desarrollado utilizando campos de flujo y movimiento de partículas en la vecindad de una fibra cilíndrica aislada; extendiéndose a la influencia de fibras adyacentes en el campo de flujo.

Los filtros remueven las partículas de una corriente de aire mediante los siguientes mecanismos:

- **Intercpción**, se presenta cuando el radio de una partícula en movimiento en una superficie lineal de gas es mayor que la distancia a atravesar por la partícula en la superficie arrastrada por la corriente lineal. Este mecanismo solamente es importante cuando la relación del tamaño de partícula a abertura o tamaño de poro del filtro es grande.
- **Colección inercial**, se presenta por un cambio en la dirección del fluido. Las partículas, debido a su inercia mayor relativa tendiente a permanecer en su curso original, chocan con la superficie. La captura es favorecida por las altas velocidades del fluido y la densidad del empaquetamiento de la fibra.

- Difusión, es más efectiva para partículas pequeñas y flujos lentos. Depende de la existencia de un gradiente de la concentración. Las partículas se difunden respecto a la corriente gaseosa sobre la superficie de las fibras, donde tal concentración es cero. La difusión se ve favorecida por las bajas velocidades del gas y altos gradientes de concentración.
- Fuerzas eléctricas, que pueden contribuir a la eficiencia de colección de partícula, si el filtro o aerosol tiene una carga estática. El flujo de aire puede inducir cargas en el filtro.
- Fuerzas gravitacionales, generalmente pueden despreciarse, a menos que la velocidad a través del filtro sea muy baja  $< 5$  cm/s.

#### Eficiencias mínimas y mayor perfil de penetración de los tamaños de partículas.

La eficiencia de un filtro dado para un tamaño de partícula específico puede ser alta a flujos bajos, por el efecto de difusión. Al incrementarse la velocidad del flujo, puede disminuir y, para velocidades altas, aumentar nuevamente debido a la deposición inercial.

#### Fuerzas de adhesión y retención.

Las partículas removidas de una corriente gaseosa están sujetas a fuerzas de adhesión; si estas son mayores a las fuerzas que "empujan" a las partículas a liberarse, las partículas captadas permanecerán en el filtro.

#### Tipos de filtros.

- Filtros de celulosa, son hechos de celulosa purificada, con un contenido bajo de cenizas y con espesores menores a 0.25 mm. Son baratos y fáciles de adquirir, con una gran variedad de tamaños, sin embargo muestran una ligera tendencia a fracturarse durante la manipulación, no son uniformes, lo que ocasiona una resistencia desigual al flujo y por lo tanto la eficiencia de colección puede variar, son higroscópicos.
- Filtros de Fibra de Vidrio, son de higroscopia reducida, alta resistencia a temperaturas y alta eficiencia de colección. Ideales para muestreo de altos volúmenes, aunque poseen gran cantidad de impurezas, como metales, destacándose el zinc por su alta concentración.
- Filtros de fibra mezclada, incluyen mezclas de vidrio-asbesto, celulosa-vidrio y celulosa-asbesto; de alta eficiencia de colección a bajas caídas de presión, poseen un gran contenido de cenizas que interfieren en el análisis químico tradicional, útiles para muestreo de partículas radiactivas.
- Filtros de fibra plástica, de baja resistencia al flujo, con alta eficiencia de colección, frágiles y de difícil adquisición.
- Filtros de membrana, consisten de membranas porosas orgánicas hechas de triacetato de celulosa, celulosa regenerada, cloruro de polivinilo, polipropilato, nylon, poliamida, polisulfonato, teflón y plata; la eficiencia de colección aumenta cuando el tamaño de poro disminuye; la colección es superficial, la cantidad de muestra es limitada y poseen baja resistencia.
- Filtros de policarbonato, contiene poros de tamaño uniforme en una matriz sólida, poseen una superficie suavizada, los poros son cilíndricos con diámetros uniformes y perpendiculares a la superficie del filtro.

### Criterios de selección.

Se basan en la aplicación específica y en el costo y disponibilidad, además de:

- Eficiencia de colección, misma que se divide en eficiencia de colección de partícula, que se refiere a la fracción del número total de partículas, y eficiencia de colección de masa, que se refiere a la fracción de la masa total de partículas; ambas serán equivalentes si el tamaño de partícula es el mismo. Generalmente la eficiencia de colección de masa es mayor y de más interés que la de colección de partícula.
- Requerimientos de los procedimientos analíticos, es deseable que el filtro colecte y retenga una gran cantidad de masa de muestra. Es deseable que la razón de colección de muestra debe ser uniforme durante todo el periodo que dure la misma. El filtro debe tener baja resistencia al flujo de aire. Típicamente para masas mayores de 300  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , los filtros de fibra de vidrio y cuarzo son los recomendados, para masas menores a 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  el de teflón es el mejor. Otro aspecto a considerar, aparte de la cantidad de muestra colectada, es la configuración de la muestra, por ejemplo: el perfil de penetración (de importancia primordial en el análisis de tamaño de partículas por Microscopía) o el área de colección. Un aspecto adicional a tomar en cuenta es el tipo de acondicionamiento que recibirá el filtro previo al análisis, por ejemplo: para la extracción de partículas orgánicas se sugiere el uso de filtros de celulosa (a incinerar) o el de fibra de vidrio (a disolver). Un aspecto más es el considerar los posibles efectos que acarrea el contenido de impurezas en ciertos materiales que sirven como filtro de aire, ya que todos los filtros poseen varios elementos en mayor o menor grado que deben analizarse para determinar el nivel de fondo en los elementos por analizar. El último aspecto a considerar es el tamaño y masa del filtro, mismo que debe ser tan pequeño como sea posible, respecto a la masa de muestra para las determinaciones gravimétricas.
- La característica del filtro de conservar sus propiedades de filtración e integridad física bajo condiciones ambientales, tales como: Temperatura, el filtro debe ser estable y resistente a gases calientes o efluentes de chimeneas, no se debe incendiar; los filtros más estables a la temperatura alta son filtros minerales, de vidrio o medios refractarios. Contenido de humedad, el filtro a usar debe ser relativamente no higroscópico; si la eficiencia de colección depende de efectos electrostáticos, la humedad puede reducirlos. Si el filtro se humedece se vuelve frágil y quebradizo.

#### 8.1.3.1. ELECCION DEL FILTRO<sup>16</sup>.

En legislación mexicana el método para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiental, es el muestreo de altos volúmenes (1.0 a 1.8  $\pm$  0.02  $\text{m}^3/\text{min}$  en muestreos de 24 horas con una precisión de  $\pm$  15 minutos. Los filtros "oficiales" son de fibra de vidrio u otro material no higroscópico<sup>17</sup> con un tamaño nominal de 20.3  $\pm$  2 x 25.4  $\pm$  0.2 cm. Con una área expuesta de 406.5  $\text{cm}^2$ , una caída de presión de 42 a 54 mm de Hg, un flujo de 1.5  $\text{m}^3$  por muestra patrón, un pH de 0 a 10, una eficiencia de colección del 99 % para partículas de 0.3  $\mu\text{m}$ . Los filtros de fácil adquisición y bajo costo son los de fibra de vidrio, seguidos de filtros de fibra de cuarzo. A lo largo de este trabajo se analizaron principalmente estos dos tipos de materiales.

## 8.2. CARACTERIZACION DEL SOPORTE

Se denominará soporte al material con el que están hechos los filtros limpios donde se colectará la muestra.

Un primer paso fue estudiar las características físicas del soporte y comprobarlas experimentalmente. Se trabajó con tres marcas: Filvac y Gellman Sciences, ambos de fibra de vidrio y Pallflex de fibra de cuarzo; en la tabla 8.1 se enlistan algunas características físicas de los materiales que constituyen los filtros de estas marcas:

Tabla 8.1. Características físicas de los filtros de trabajo.

| Marca                   | Material        | Tamaño de poro ( $\mu\text{m}$ ) | Diámetro de la fibra ( $\mu\text{m}$ ) | Espesor ( $\mu\text{m}$ ) | Peso/área ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) | Eficiencia de colección de masa (%) | Fuente   |
|-------------------------|-----------------|----------------------------------|--|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|----------|
| Filvac                  | Fibra de vidrio | n.d.                             | n.d.                                   | n.d.                      | n.d.                                  | 95 - 99                             | Filvac   |
| Gellman tipo A/E        | Fibra de vidrio | 1                                | n.d.                                   | 450                       | n.d.                                  | 99.6 - 99.9                         | Gellman  |
| Pallflex 2500QA SQuartz | Fibra de cuarzo | < 0.2                            | n.d.                                   | 530                       | 6.5                                   | 84 - 99.9                           | Pallflex |

n.d. no disponible

### 8.2.1. CARACTERIZACION FISICA.

Los filtros Gellman Sciences y Pallflex vienen certificados por EPA en características físicas y composición; así que se aceptaron como ciertas las características. Por su parte el filtro Filvac es de fabricación mexicana, y no se poseían más datos que los listados en la tabla 8.1. Ya que este fue el filtro de uso más frecuente, se caracterizó de manera cuidadosa en:

#### Peso.

Para lo que se recurrió a registros de ejercicios realizados por 3 años; los cuales correspondían al "acondicionamiento del filtro", este consiste de:

1. Inspeccionar los filtros a contraluz, a fin de separar los que presenten cuarteaduras
2. Pesar los filtros aprobados
3. Foliar cada filtro para su posterior identificación
4. Los filtros se someten a almacenamiento durante 24 horas bajo condiciones de humedad y temperatura controlada
5. Los filtros se reparten a las estaciones de muestreo
6. Se colectan partículas durante 24 horas bajo las condiciones de operación reguladas
7. Se recogen los filtros de las estaciones y se llevan de nuevo al laboratorio
8. Se pesan los filtros con muestras
9. Se calcula la cantidad de partículas colectadas por diferencia de pesos y corrección de condiciones ambientales

**Tomas fotográficas de observación en microscopio óptico del filtro de fibra de vidrio filvac**



**8.a. A una ampliación 100x normal**

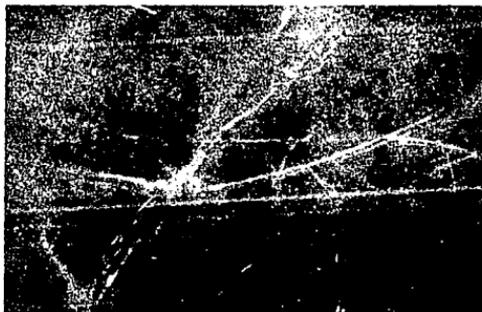


**8.b. La misma toma con una ampliación 500x campo oscuro**

**Tomas fotográficas de observación en microscopio óptico del filtro de fibra de vidrio filvac**



**8.c. La misma toma con una ampliación 1000x campo oscuro**

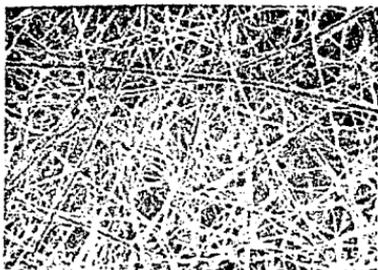


**8.d. La misma toma con una ampliación 1000x campo oscuro y filtro gris**

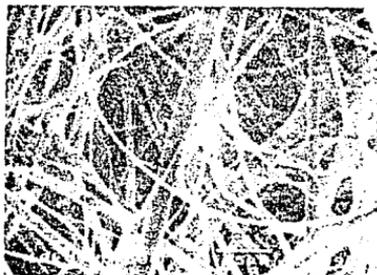
**Tomas fotográficas de observación en microscopio electrónico de barrido del filtro  
de fibra de vidrio filvac**



8.e. 10kv x 350



8.f. 10kv x 1,000

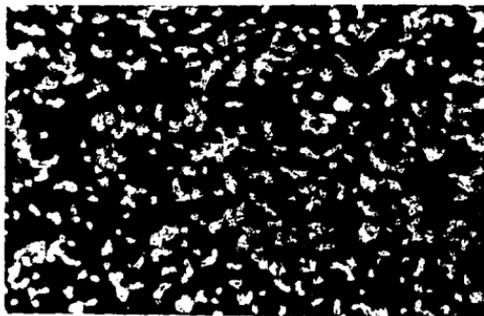


8.g. 10kv x 3,500

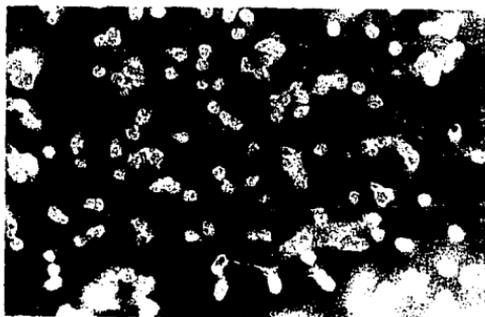


8.h. 10 kv x 10,000

**Tomas fotográficas de observación en microscopio óptico del filtro de polycarbonato Nucleopore**



**8.i. Ampliación 500 x campo oscuro**



**8.j. Ampliación 1000x campo oscuro**

Del acondicionamiento de filtro se tenían datos de pesos de filtros previos al muestreo, mismos que se promediaron; obteniéndose el resultado siguiente:

$$\text{Peso}_{\text{promedio}} = 4.35 \pm 0.53 \text{ gramos (en } 516 \text{ cm}^2\text{)}$$

Se observó una oscilación entre 4 a 5 gramos, este peso se refiere al previo al muestreo.

#### **Espesor.**

Se cortaron secciones de  $1 \text{ cm}^2$  de área

Se midió el espesor de las secciones con un micrómetro calibrado, en un mismo lote y en diferentes

Se midió el espesor sin comprimir y comprimido

$$\text{Espesor}_{\text{promedio sin comprimir}} = 0.5 \text{ mm.}$$

$$\text{Espesor}_{\text{promedio comprimido}} = 0.4 \text{ mm.}$$

#### **Peso/área, ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).**

Se cortaron secciones de  $1 \text{ cm}^2$  de área.

Se pesó cada sección

Se colectaron datos y se hizo un estudio estadístico de frecuencia de eventos y distribución de medias.

Toda la manipulación se realizó con guantes, pinzas y sobre una balanza analítica calibrada con una carátula de lectura en escala óptica con un alcance máximo de miles de miligramos.

El estudio se realizó para 3 filtros, cada uno poseía un área de  $515.6 \text{ cm}^2$ ; es decir aproximadamente se tenían 510 secciones por cada filtro. La población final se ajustó a 1500 muestras, la media resultante fue:

$$\bar{X} = 8.33 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \pm 1.25$$

#### **Tamaño de poro.**

Se hicieron estudios en microscopio óptico y de barrido electrónico, a fin de conocer la estructura del filtro.

En las fotos siguientes se muestran que:

8.a. Una toma fotográfica de observación en microscopio óptico del filtro de fibra de vidrio filvac a una ampliación 100x normal

8.b. La misma toma con una ampliación 500x campo oscuro

8.c. La misma toma con una ampliación 1000x campo oscuro

8.d. La misma toma con una ampliación 1000x campo oscuro y filtro gris

Se observa que:

El filtro se encuentra formado por fibras de diferentes grosores, mismas que se entrecruzan dejando aberturas de diversas dimensiones

El espacio vacío es apreciable

La presencia de "pelusas" en algunas intersecciones de fibras.

Como parte de un estudio más exhaustivo, se recubre una sección del filtro de fibra de vidrio filvac con plata y se presenta a un microscopio de barrido electrónico, realizándose cuatro tomas, que a continuación se muestran en:

8.e. 10kv x 350 donde se presenta una línea de referencia de 50  $\mu\text{m}$ , se observa claramente la presencia de diversos tamaños de fibras y aberturas

8.f. 10kv x 1,000 con una referencia de 10  $\mu\text{m}$ , de una observación detallada se aprecia que este tamaño de abertura es el más frecuente

8.g. 10kv x 3,500 con una referencia de 5  $\mu\text{m}$ , donde se observa la existencia de aberturas aún menores, probablemente 3  $\mu\text{m}$

8.h. 10 kv x 10,000 con una referencia de 1  $\mu\text{m}$ , al parecer esta abertura es la menos frecuente.

Posteriormente se hace tomas de un filtro de policarbonato Nucleopore y se hacen comparaciones.

8.i. Ampliación 500 x campo oscuro

8.j. Ampliación 1000x campo oscuro

Se observa que el filtro presenta poros circulares bien definidos que el proveedor garantiza de tamaño de 3  $\mu\text{m}$ .

No hay lugar a comparaciones entre los filtros de fibra de vidrio fylvac y los de policarbonato Nucleopore.

Se busca en bibliografía reporte de datos similares y en un catálogo de filtros "Gellman Sciences" se muestran tomas fotográficas muy similares a las 8.e a h.. Los filtros con esta estructura se denominan "filtros de profundidad". (ver apéndice F)

#### Conclusiones.

Todos estos estudios se registraron y compararon con resultados de otras marcas de filtros de fibra de vidrio comerciales certificadas. Los resultados son muy parecidos, ahora la tabla 8.1. quedó de la manera siguiente:

Tabla 8.2. Características físicas de los filtros de trabajo.

| Marca                   | Material        | Tamaño de poro ( $\mu\text{m}$ ) | Diámetro de la fibra ( $\mu\text{m}$ ) | Espesor ( $\mu\text{m}$ ) | Peso/área ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) | Eficiencia de colección de masa (%) | Fuente   |
|-------------------------|-----------------|----------------------------------|--|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|----------|
| Filvac                  | Fibra de vidrio | 10                               | n.d.                                   | 500                       | 8,33                                  | 95 - 99                             | Filvac   |
| Gellman tipo A/E        | Fibra de vidrio | 1                                | n.d.                                   | 450                       | n.d                                   | 99.6 - 99.9                         | Gellman  |
| Pallflex 2500QA SQuartz | Fibra de cuarzo | < 0.2                            | n.d.                                   | 530                       | 6.5                                   | 84 - 99.9                           | Pallflex |

n.d. no disponible

los valores en negritas fueron obtenidos experimentalmente

### 8.2.2. CALCULO DE LOS FACTORES DE CORRECCION DE LOS EFECTOS DE ABSORCION-REFUERZO DEBIDO A LA COMPOSICION DE LA MATRIZ

Con las características físicas del soporte, se procedió a describir el mismo en términos de composición, a manera de calcular un Coeficiente de Absorción Másico, tanto para la radiación de excitación (Cd-109: 22.16 KeV) como para cada una de las radiaciones de análisis de interés (CuK $\alpha$ = 8.04 KeV, FeK $\alpha$ = 6.40 KeV, PbL $\alpha$ = 10.55KeV, etc.) y posteriormente calcular los factores de corrección. Para este estudio se recurrió al uso de la composición declarada por los proveedores, incluyendo impurezas.

Tabla 8.3. Composición del filtro de fibra de vidrio Filvac

| COMPONENTES                   | CONCENTRACION (µg/cm <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 1000                                |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 10                                  |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 60                                  |
| F <sup>-</sup>                | 50                                  |
| Cl <sup>-</sup>               | 200                                 |
| Cadmio                        | < 10                                |
| Berilio                       | < 0.2                               |
| Hierro                        | < 100                               |
| Plomo                         | < 80                                |
| Cromo                         | < 5                                 |
| Cobre                         | < 2                                 |
| Estaño                        | < 0.8                               |
| Antimonio                     | < 30                                |
| Manganeso                     | < 10                                |
| Níquel                        | < 5                                 |
| Bismuto                       | < 1                                 |
| Molibdeno                     | < 2                                 |
| Vanadio                       | < 3                                 |
| Titanio                       | < 8                                 |
| Zinc                          | < 10                                |
| Cobalto                       | < 5                                 |
| Bario                         | < 10                                |

Las composiciones se refieren a todo el área del filtro, es decir a 515.6 cm<sup>2</sup>. Así considerando una distribución homogénea se dividió cada concentración de los elementos ( en los compuestos se realizaron cálculos estequiométricos)<sup>18</sup> entre el área total a fin de conocer la concentración por área (µg/cm<sup>2</sup>), después se obtuvo la suma de las impurezas, y el resto se le asignó al Silicio, por tratarse de un filtro de fibra de vidrio ( la composición es de borosilicato). El peso promedio por área considerado fue el obtenido experimentalmente antes:

$$\bar{X} = 8.33 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \pm 1.25$$

así, se tenía:

| ELEMENTO | CONCENTRACION, (µg/cm <sup>2</sup> ) |
|----------|--------------------------------------|
| Silicio  | 7.243 x 10 <sup>3</sup>              |

- Se interpolaron los Coeficientes de Absorción Másicos para las energías de interés del apéndice B.
- Se calcularon los coeficientes de Absorción Másicos Totales de la matriz tanto para la radiación de excitación ( Cd-109: 22.16 KeV) como para cada una de las radiaciones de analitos de interés( CuKα= 6.04 KeV, FeKα= 6.40 KeV, PbLα= 10.55 KeV, etc.). A partir de la ecuación (2.13.)<sup>1</sup>

$$(\mu/\rho)_{\text{mezcla}} = \sum W_i (\mu/\rho)_i \quad (2.13.)$$

- Se calcularon los Coeficientes de atenuación (Coeficientes de Absorción Másico totales corregidos por geometría, el cual considera las trayectorias que siguen tanto la radiación incidente en un ángulo φ: 45 como la emergente en uno φ: 90 ) con la ecuación (2.15.) o la (2.16.)<sup>1</sup>.

$$(\mu/\rho)_n = (\mu/\rho)_{\text{primario}} \csc \phi + (\mu/\rho)_{\text{secundario}} \csc \phi \quad (2.15.)$$

ó

$$(\mu/\rho)_n = \frac{(\mu/\rho)_{\text{primario}}}{\text{sen } \phi} + \frac{(\mu/\rho)_{\text{secundario}}}{\text{sen } \phi} \quad (2.16.)$$

- Se calcularon Factores de corrección por absorción con la ecuación 8.1.<sup>9</sup>

$$F.C._{abs} = \frac{1 - e^{-CHI \cdot MASA}}{CHI \cdot MASA} \quad (8.1.)$$

donde:

F.C. abs es el factor de corrección

CHI es el coeficiente de atenuación ( $\mu / \rho$ )<sub>R</sub> (cm<sup>2</sup>/µg)

MASA es la concentración por unidad de área del analito (µg/cm<sup>2</sup>)

Posteriormente se hizo el mismo procedimiento para el filtro de fibra de cuarzo marca Pallflex 2500QASQuartz (ver tabla 8.4.) y como no se conocía con más detalle la composición (sólo la concentración SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>), se usaron las concentraciones determinadas en los blancos por la técnica de Absorción atómica ( a excepción de Ca, Cr, Zn y Cu, determinadas por Fluorescencia de rayos x).

Tabla 8.4. Composición del filtro de fibra de cuarzo Pallflex 2500QASQuartz

| COMPONENTES                   | CONCENTRACION <sub>i</sub> (ng/cm <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|--|
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 3600   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | < 28   |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 800  |
| H <sup>+</sup>                | 62   |
| ELEMENTOS                     | CONCENTRACION <sub>i</sub> (µg/cm <sup>2</sup> ) |
| Cadmio                        | 0.01   |
| Aluminio                      | 29   |
| Hierro                        | 0.84   |
| Plomo                         | 0.5  |
| Cromo                         | 0.5  |
| Cobre                         | 0.4  |
| Zinc                          | 2.0  |
| Calcio                        | 50.32  |

por diferencia de peso, se obtuvo la cantidad de Silicio:

| ELEMENTO | CONCENTRACION <sub>i</sub> (µg/cm <sup>2</sup> ) |
|----------|--|
| Silicio  | 5.818 x 10 <sup>3</sup>                          |

A fin de tener un ejemplo de composición y por consiguiente un efecto de matriz, se buscó en bibliografía y se localizó la llamada composición "típica" de un filtro de fibra de vidrio (ver tabla 8.5.).<sup>19</sup>

Tabla 8.5. Composición de un filtro "típico" de fibra de vidrio

| ELEMENTOS | CONCENTRACION,(ng/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|-------------------------------------|
| Berilio   | 40                                  |
| Cromo     | 80                                  |
| Cobre     | 20                                  |
| Hierro    | 4000                                |
| Plomo     | 800                                 |
| Níquel    | <80                                 |
| Silicio   | 7x10 <sup>6</sup>                   |
| Titanio   | 800                                 |
| Zinc      | 1.6 x 10 <sup>5</sup>               |

### Resultados.

En la tabla 8.6. se muestran los coeficientes de absorción másicos para los tres diferentes filtros con los que se trabajaron.

Tabla 8.6. Comparación de los Coeficientes de Absorción Másicos, dados en cm<sup>2</sup>/g para cada una de las radiaciones de los analitos de interés en los diferentes composiciones que formaban los soportes o filtros limpios

|                           | Filtvac | Palflex | Típico* |
|---------------------------|---------|---------|---------|
| Al K $\alpha$ (1.49 KeV)  | 661     | 518     | 622     |
| Si K $\alpha$ (1.74 KeV)  | 433     | 352     | 406     |
| K K $\alpha$ (3.31 KeV)   | 737     | 742     | 727     |
| Ca K $\alpha$ (3.69 KeV)  | 539     | 539     | 369     |
| Ti K $\alpha$ (4.51 KeV)  | 327     | 319     | 315     |
| V K $\alpha$ (4.95 KeV)   | 255     | 248     | 495     |
| Cr K $\alpha$ (5.41 KeV)  | 202     | 195     | 194     |
| Mn K $\alpha$ (5.90 KeV)  | 161     | 155     | 154     |
| Fe K $\alpha$ (6.40 KeV)  | 129     | 123     | 122     |
| Co K $\alpha$ (6.93 KeV)  | 104     | 98.3    | 97.8    |
| Ni K $\alpha$ (7.48 KeV)  | 88.4    | 79.5    | 79.2    |
| Cu K $\alpha$ (8.05 KeV)  | 72.8    | 64.9    | 64.8    |
| Zn K $\alpha$ (18.64 KeV) | 60.6    | 53.6    | 53.6    |
| Pb L $\alpha$ (10.55 KeV) | 36.5    | 30.8    | 36.4    |

\* se refiere a la llamada composición "típica" de un filtro de fibra de vidrio<sup>19</sup>

Posteriormente se usaron los resultados de la tabla 8.6. para calcular los factores de corrección mediante la ecuación 8.1. Los factores de corrección calculados se muestran en la tabla 8.7.

Tabla 8.7. Comparación de los Factores de Corrección para cada una de las radiaciones de los analitos de interés en los diferentes composiciones que formaban los soportes o filtros limpios

|                           | Filvac | Palflex | Típico* |
|---------------------------|--------|---------|---------|
| Al K $\alpha$ (1.49 KeV)  | 0.181  | 0.287   | 0.222   |
| Si K $\alpha$ (1.74 KeV)  | 0.393  | 0.393   | 0.325   |
| K K $\alpha$ (3.31 KeV)   | 0.163  | 0.211   | 0.191   |
| Ca K $\alpha$ (3.69 KeV)  | 0.220  | 0.277   | 0.253   |
| Ti K $\alpha$ (4.51 KeV)  | 0.343  | 0.422   | 0.397   |
| V K $\alpha$ (4.95 KeV)   | 0.414  | 0.497   | 0.471   |
| Cr K $\alpha$ (5.41 KeV)  | 0.484  | 0.566   | 0.541   |
| Mn K $\alpha$ (5.90 KeV)  | 0.551  | 0.63    | 0.606   |
| Fe K $\alpha$ (6.40 KeV)  | 0.614  | 0.688   | 0.667   |
| Co K $\alpha$ (6.93 KeV)  | 0.669  | 0.739   | 0.719   |
| Ni K $\alpha$ (7.48 KeV)  | 0.708  | 0.781   | 0.763   |
| Cu K $\alpha$ (8.05 KeV)  | 0.750  | 0.816   | 0.800   |
| Zn K $\alpha$ (18.64 KeV) | 0.785  | 0.844   | 0.830   |
| Pb L $\alpha$ (10.55 KeV) | 0.862  | 0.903   | 0.880   |

\* se refiere a la llamada composición "típica" de un filtro de fibra de vidrio<sup>15</sup>

#### Conclusiones.

- De la tabla 8.6. se observa que los filtros ya sean de fibra de vidrio de diferente marca o de cuarzo poseen un comportamiento similar a la radiación característica de los analitos de interés, esto se atribuye a que el componente mayoritario (silicio) en todos los casos es el mismo.
- La absorción para las radiaciones involucradas es similar en todos los tipos de soportes estudiados.

Abundando más sobre el soporte utilizado para las comparaciones contra Absorción Atómica que fue de cuarzo marca Palflex, mismo que se caracterizó previamente. De los resultados obtenidos en la caracterización se esperaba que:

- No se presentarían efectos interelementales sobre los elementos a comparar en el depósito colectado por la composición de la matriz
- No se presentara interferencia por la concentración de impurezas mayoritarias como Ca y Al, ya que las mismas ya habían sido descritas en los Factores de Corrección por efectos de Absorción-refuerzo de la matriz, estimados a través de la composición de la misma
- El comportamiento del plomo y el cobre fuese el de una película delgada, donde el factor de corrección por absorción es 1.
- El comportamiento del hierro se viera afectado por un efecto de refuerzo, mismo que se corrigió por el Factor 0.688.

## 9. ANALISIS

### 9.1. CONDICIONES DE IRRADIACION.

El arreglo geométrico fuente-especimen-detector es de 45° - 90°, (ver fig. 7.1)  
La trayectoria (d) que recorre la radiación primaria hacia el espécimen es de 0.65 cm., en aire; por lo que se estima que la fracción de fotones primarios transmitidos en el aire durante su ruta hacia el espécimen sea el obtenido por la ecuación (9.1.)<sup>1</sup>

$$T_{\text{air}} = \frac{I_{\text{air}}}{I_0} = e^{-(\mu/\rho)_{\text{air}} \cdot \text{Energía incidente} \cdot \rho_{\text{air}} \cdot d} \quad (9.1.)$$

donde:

$I/I_0$  es la fracción de fotones primarios transmitidos en el aire durante su ruta hacia el espécimen

$(\mu / \rho)_{\text{aire}}$ , 22.16 KeV es el coeficiente de absorción másico del aire para la energía de la radiación primaria. Para el cálculo se recurrió a la ecuación (2.13), es decir el cálculo del coeficiente de absorción másico de una mezcla, considerando una composición de 79 % de N y 21% de O.

$\rho_{\text{aire}}$  es la densidad del aire en la Ciudad de México (0.0010 g/cm<sup>3</sup>)

d es la distancia fuente-especimen (0.65 cm.)

Al sustituir en la ecuación (9.1.), se obtuvo que la fracción de fotones primarios transmitidos es:

$$T_{\text{air}} = 0.99964$$

El tiempo de conteo se llevó a 1000 segundos.

### 9.2. ANALISIS CUALITATIVO<sup>11</sup>.

Para el análisis cualitativo se utilizó el paquete Nucleus-PCA, que posee una interface, para recolectar los espectros en un tiempo de conteo de 1000 segundos.

### 9.3. ANALISIS CUANTITATIVO<sup>9,12</sup>.

Para determinar las áreas netas de los fotopicos se usó el paquete QXAS-AXIL, que usa un procedimiento por ajuste de mínimos cuadrados no lineal.

Los datos del espectro se describen mediante funciones gaussianas y el fondo mediante un polinomio exponencial.

#### 9.4. ACERCA DE LOS ESTANDARES DE PELICULA DELGADA

Para verificar los resultados de los factores de corrección estimados para los filtros por analizar y corroborar las concentraciones de impurezas en cada filtro blanco y finalmente estimar la constante geométrica del arreglo, se recurrió al uso de estándares de película delgada sobre policarbonato, cuya composición se presenta en las tablas 9.1. y 9.2.

Tabla 9.1. Características del estándar de película delgada SRM 1832, No de serie 154

| Elemento  | Valor       | certificado                   | Incertidumbre estimada |                               | Porcentaje de incertidumbre (%) |
|-----------|-------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
|           | (% en peso) | ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) | (% en peso)            | ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |                                 |
| Sodio     | (6.8)*      | (10.05)*                      |                        |                               |                                 |
| Aluminio  | 9.1         | 13.44                         | 0.6                    | 0.89                          | 6.59                            |
| Silicio   | 21.9        | 32.35                         | 0.7                    | 1.03                          | 3.20                            |
| Calcio    | 12.3        | 18.19                         | 0.8                    | 1.18                          | 6.5                             |
| Vanadio   | 2.8         | 4.14                          | 0.3                    | 0.44                          | 10.71                           |
| Manganeso | 2.8         | 4.14                          | 0.3                    | 0.44                          | 10.71                           |
| Cobalto   | 0.62        | 0.92                          | 0.04                   | 0.06                          | 6.45                            |
| Cobre     | 1.5         | 2.22                          | 0.1                    | 0.15                          | 6.67                            |
| Argón     | (1.0)*      | (1.48)*                       |                        |                               |                                 |
| Hierro    | (<0.02)*    | (0.03)*                       |                        |                               |                                 |

notas: \* los valores entre parentesis no están certificados.

El peso del estándar en conjunto es de 147.71 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

La suma de los elementos componentes es de 86.96 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

La diferencia de peso entre el peso de la película menos la suma de los pesos de los elementos, se le adjudicó al oxígeno; ya que los elementos se encuentran en la película como óxidos; así el valor del Oxígeno fue 41.16 % en peso ó 60.8 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

El filtro de policarbonato tiene 47 mm de diámetro, 0.1  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, 10  $\mu\text{m}$  de espesor y 1.0  $\text{mg}/\text{cm}^2$  de peso/área

Tabla 9.2. Características del estándar de película delgada SRM 1833, No de serie 1060

| Elemento | Valor       | certificado                   | Incertidumbre estimada |                               | Porcentaje de incertidumbre (%) |
|----------|-------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
|          | (% en peso) | ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) | (% en peso)            | ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |                                 |
| Silicio  | 21.3        | 33.16                         | 1.4                    | 2.07                          | 6.57                            |
| Polasio  | 11.3        | 17.59                         | 1.1                    | 1.63                          | 9.74                            |
| Titanio  | 8.4         | 13.08                         | 1.2                    | 1.77                          | 14.29                           |
| Hierro   | 9.3         | 14.48                         | 0.3                    | 0.44                          | 3.23                            |
| Zinc     | 2.5         | 3.89                          | 0.2                    | 0.30                          | 8                               |
| Plomo    | 10.3        | 16.03                         | 0.5                    | 0.74                          | 4.85                            |
| Argón    | (1.0)*      | 1.56                          |                        |                               |                                 |

notas: \* el valor entre paréntesis no está certificado

El peso del estándar como conjunto es de 155.67 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

La suma de los elementos componentes es de 94.68 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

La diferencia de peso entre el peso de la película menos la suma de los pesos de los elementos, se le adjudicó al oxígeno; ya que los elementos se encuentran en la película como óxidos; así el valor del Oxígeno fue 35.9 % en peso ó 55.88 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

El filtro de policarbonato tiene 47 mm de diámetro, 0.1  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, 10  $\mu\text{m}$  de espesor y 1.0  $\text{mg}/\text{cm}^2$  de peso/área

Para convertir los valores de porcentaje en peso a  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  se utilizó la ecuación (9.2.)

$$\frac{\text{porcentaje en peso} \times 10^{-2} \times \text{peso del filtro } (\mu\text{g})}{10.06 \text{ cm}^2} \quad (9.2.)$$

El factor de 10.06  $\text{cm}^2$  se refiere al área total del estándar.

En el certificado se listaban factores de corrección por absorción aproximados para las líneas de rayos x de los elementos de interés; sin embargo, se sugería calcular los mismos para las condiciones de trabajo propias, es decir la geometría fuente-especimen-detector ( $45^\circ$  -  $90^\circ$ , en este caso en particular).

En la tabla 9.3. se comparan los factores de corrección por absorción certificados y los calculados para la geometría fuente-especimen-detector que se posee. Cada factor de corrección se calculó mediante la fórmula (8.1.), considerando a la energía incidente como 22.16 KeV (63 % de la desintegración del Cd-109 corresponde a esta energía) y las energía emergentes fueron las de los análisis en turno.

Tabla 9.3. Comparación entre factores de corrección por absorción

| Elemento | Línea de rayo x | Factor de corrección certificado | Factor de corrección calculado para el SRM1832 | Porcentaje de variación % | Factor de corrección calculado para el SRM1833 | Porcentaje de variación % |
|----------|-----------------|----------------------------------|--|---------------------------|--|---------------------------|
| Al       | K $\alpha$      | 1.17                             | 0.896  | 23.42                     | 0.868  | 25.82                     |
| Si       | K $\alpha$      | 1.14                             | 0.911  | 20.09                     | 0.91   | 20.18                     |
| K        | K $\alpha$      | 1.07                             | 0.973  | 9.07                      | 0.962  | 10.09                     |
| Ca       | K $\alpha$      | 1.04                             | 0.98   | 5.77                      | 0.971  | 6.64                      |
| Ti       | K $\alpha$      | 1.04                             | 0.982  | 5.58                      | 0.975  | 6.25                      |
| V        | K $\alpha$      | 1.02                             | 0.986  | 3.33                      | 0.98   | 3.92                      |
| Mn       | K $\alpha$      | 1.02                             | 0.99   | 2.94                      | 0.984  | 3.53                      |
| Fe       | K $\alpha$      | 1.02                             | 0.992  | 2.75                      | 0.987  | 3.24                      |
| Co       | K $\alpha$      | 1.01                             | 0.993  | 1.68                      | 0.989  | 2.08                      |
| Cu       | K $\alpha$      | 1.01                             | 1.000  | 1.00                      | 0.990  | 1.98                      |
| Zn       | K $\alpha$      | 1.01                             | 1.000  | 1.00                      | 0.992  | 1.78                      |
| Pb       | K $\alpha$      | 1.00                             | 1.000  | -                         | 0.994  | 0.60                      |

De la tabla se observa que:

- Bajo las condiciones de irradiación y de arreglo fuente-especimen-detector, los valores calculados coinciden a partir del Ca, bastante bien con los certificados; la desviación no es mayor de un 7%.
- Los factores de corrección tienden a comportamiento de película delgada (F.C.=1) conforme el número atómico aumenta; esto se debe a que la energía característica que se usó para los cálculos fue la de una fuente de Cd-109 (22.16 KeV, monoenergética mayoritariamente). La irradiación con una fuente radiactiva muestra una excitación "preferencial" conforme los elementos se "acerquen" a la radiación característica, en el caso del Cd-109, la excitación aumenta en líneas K del Cr al Mo y en líneas L del Tb al Bi. (ver apéndice E)
- La geometría utilizada es adecuada y no influye sobre las características de película delgada de los estándares.
- Para mejorar los factores de corrección por absorción en los elementos ligeros (Al, Si, K, Ca y Ti) se sugiere el uso de otro tipo de fuente radiactiva, que tenga excitación preferencial a los mismos (Fe-55)

#### 9.4.1. ESTIMACION DE LA CONSTANTE INSTRUMENTAL.

El siguiente paso fue a estimar la constante instrumental (G) por geometría, mediante las ecuaciones (6.5.) y (6.6.):

$$K_j = r \left( 1 - \frac{1}{J_{K,L}} \right) \omega_{K,L} f T \varepsilon \quad (6.5.)$$

$$I = I_0 G K_j m_j \quad (6.6.)$$

partiendo de los estándares de película delgada y, posteriormente, realizar una calibración para análisis cuantitativos (en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Se emplearon datos teóricos, como son: el rendimiento fluorescente, la eficiencia, la tasa de salto entre bordes de absorción, etc. y datos experimentales tales como las tasas de conteo de los análisis de interés; las mismas se realizaron de un ajuste por mínimos cuadrados utilizando un modelo de fondo polinomial, en el paquete de computo de análisis cuantitativo de rayos x QXAS-AXIL.

El proceso de cálculo fue el siguiente:

- Cálculo de fotones primarios provenientes de la fuente radiactiva de Cd-109, para rayos x K $\alpha$  de Ag ( $I_0$ ):

Tabla 9.4. Ejemplo de la corrección para el flujo fotónico al 15-Abril-1994

| Radioisotopo | Energía mayoritaria de la desintegración KeV | Actividad al 21-10-92 mCi | Vida media ( $t_{1/2}$ ), días | Constante de decaimiento ( $\lambda$ ), días <sup>-1</sup> | Flujo fotónico certificado al 21-10-92, fotones/s. sr. | Tiempo transcurrido al 15-abril de 1994 días | Flujo fotónico corregido al 15-4-94 fotones/s. sr. |
|--------------|--|---------------------------|--------------------------------|--|--|--|--|
| Cd-109       | 22.16  | 10                        | 453                            | 0.00153  | $2.5 \times 10^7$                                      | 544  | $1.99 \times 10^7$                                 |

Se hicieron las correcciones por decaimiento para cada caso, de acuerdo a la ecuación (9.3.):

$$\Phi_{\text{fotónico final}} = \Phi_{\text{fotónico inicial}} e^{-\lambda t_{\text{transcurrida}}} \quad (9.3.)$$

2. Cálculo de la relación de excitación ( $K_j$ ) a través de la ecuación (6.5.)<sup>5</sup>:

$$K_j = \tau \left( 1 - \frac{1}{J_{K,L}} \right) \omega_{K,L} \Gamma T \varepsilon \quad (6.5.)$$

En la tabla 9.5 se muestran todas estas constantes para cada uno de los analitos de interés:

Tabla 9.5. Datos para calcular  $K_j$

| Elemento | Línea      | $\tau_2$<br>(cm <sup>2</sup> /g) | $\left( 1 - \frac{1}{J_{K,L}} \right)$ | $\omega_{K,L}$ | f      | $\varepsilon$ | T      |
|----------|------------|----------------------------------|--|----------------|--------|---------------|--------|
| Al       | K $\alpha$ | 2.69                             | 0.921                                  | 0.026          | 1.0    | 0.3563        | 0.1525 |
| Si       | K $\alpha$ | 3.32                             | 0.916                                  | 0.036          | 1.0    | 0.5135        | 0.2948 |
| K        | K $\alpha$ | 7.79                             | 0.887                                  | 0.118          | 0.8964 | 0.8417        | 0.812  |
| Ca       | K $\alpha$ | 8.98                             | 0.890                                  | 0.142          | 0.8883 | 0.8750        | 0.8554 |
| Ti       | K $\alpha$ | 11.67                            | 0.883                                  | 0.197          | 0.8850 | 0.9246        | 0.9372 |
| V        | K $\alpha$ | 13.20                            | 0.886                                  | 0.227          | 0.8835 | 0.9429        | 0.9372 |
| Mn       | K $\alpha$ | 16.57                            | 0.884                                  | 0.291          | 0.8819 | 0.9637        | 0.9601 |
| Fe       | K $\alpha$ | 18.44                            | 0.878                                  | 0.324          | 0.8816 | 0.9711        | 0.9721 |
| Co       | K $\alpha$ | 20.44                            | 0.881                                  | 0.358          | 0.8811 | 0.9761        | 0.9737 |
| Cu       | K $\alpha$ | 24.84                            | 0.874                                  | 0.425          | 0.882  | 0.9845        | 0.983  |
| Zn       | K $\alpha$ | 27.24                            | 0.868                                  | 0.458          | 0.8796 | 0.9734        | 0.9858 |
| Pb       | L $\alpha$ | 69.29                            | 0.591                                  | 0.386          | 0.7714 | 0.9873        | 0.9914 |

En la tabla 9.6., se muestran las relaciones de excitación calculadas ( $K_j$ ) para los analitos de los estándares de película delgada.

Tabla 9.6. Relaciones de excitación de los analitos de los estándares de película delgada

| Elemento | Línea        | $K_j$<br>( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) |
|----------|--------------|-------------------------------------|
| Al       | $K_{\alpha}$ | 0.6035                              |
| Si       | $K_{\alpha}$ | 0.0166                              |
| K        | $K_{\alpha}$ | 0.4995                              |
| Ca       | $K_{\alpha}$ | 0.7546                              |
| Ti       | $K_{\alpha}$ | 1.5568                              |
| V        | $K_{\alpha}$ | 2.073                               |
| Mn       | $K_{\alpha}$ | 11.95                               |
| Fe       | $K_{\alpha}$ | 4.37                                |
| Co       | $K_{\alpha}$ | 5.399                               |
| Cu       | $K_{\alpha}$ | 7.88                                |
| Zn       | $K_{\alpha}$ | 9.14                                |
| Pb       | $L_{\alpha}$ | 11.935                              |

### 3. Cálculo de la constante instrumental, $G$ .<sup>5</sup>

Mediante la ecuación 6.6. se calculó la constante geométrica:

$$I = I_0 G K_j m_j \quad (6.6.)$$

despejando  $G$

$$G = \frac{I}{I_0 K_j m_j} \quad (6.6a.)$$

Las masas ( $m_j$ ) para cada analito se tomaron de los valores en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  listados en las tablas 9.1. y 9.2.

Las relaciones de excitación ( $K_j$ ) se tomaron de la tabla 9.6.

Las intensidades de cada energía característica ( $I$ ) de los analitos de interés a través del ajuste en el QXAS-AXIL

La intensidad del flujo fotónico primario se corrigió en cada caso según el tiempo transcurrido.

En la tabla 9.7. se muestran las constantes geométricas calculadas para los analitos de los estándares de película delgada. No se calcularon constantes geométricas para Al, Si o K; ya que:

La energía de excitación no es adecuada para estos elementos

La diferencia entre los factores de corrección por absorción certificados y calculados al caso particular se distancian mucho.

La eficiencia del Si-Li es baja para esas energías

El medio (aire) que atraviesan los flujos de estas energías, las atenúa en demasía (lo más aconsejable es utilizar He)<sup>1</sup>.

Tabla 9.7. Constantes instrumentales calculadas a partir de los analitos de los estándares de película delgada

| Elemento | Línea          | G <sub>i</sub> |
|----------|----------------|----------------|
| Ca       | K <sub>α</sub> | 0.02           |
| Ti       | K <sub>α</sub> | 0.015          |
| V        | K <sub>α</sub> | 0.018          |
| Mn       | K <sub>α</sub> | 0.0058         |
| Fe       | K <sub>α</sub> | 0.020          |
| Co       | K <sub>α</sub> | 0.011          |
| Cu       | K <sub>α</sub> | 0.023          |
| Zn       | K <sub>α</sub> | 0.022          |
| Pb       | L <sub>α</sub> | 0.015          |

Estos datos se utilizaron posteriormente para determinar la concentración de los analitos en las muestras reales.

#### 9.4.2. CALIBRACION EN CONCENTRACION.

La sensibilidad de una medición en concentración se define como la pendiente de una curva de calibración de la intensidad por arriba del fondo ( $I_i$ ) por unidad de masa por unidad de área ( $M_i$ ); esta relación se muestra en la ecuación (9.4.).

$$S_i = \frac{I_i}{M_i} \quad (9.4.)$$

Los factores de sensibilidad de medición en concentración en este caso, se determinaron a través del análisis de datos experimentales y cálculos de los espectros del estándar SRM-1833 en el QXAS-AXIL, mismo que llevó a cabo un ajuste polinomial de las sensibilidades, mediante la ecuación (9.5.)<sup>9</sup>.

$$\log (\text{Rel. Sensitivity}) = A_0 + A_1 Z + A_2 Z^2 + A_3 Z^3 + \dots \quad (9.5.)$$

donde:

$A_{0,1,2,3}$ , etc son constantes por determinar de manera iterativa durante el ajuste  
Z es el número atómico del elemento.

En la tabla 9.8. se muestran las comparaciones entre los factores de sensibilidad de medición en concentración obtenidos experimentalmente y los ajustados, dados en

$$\frac{S_i}{\text{seg.} \cdot \mu\text{g.} \cdot \text{cm}^{-2}}$$

Tabla 9.8. Comparación de factores de sensibilidad de una medición en concentración

| Elemento | Línea      | FACTORES DE SENSIBILIDAD |                    | Diferencia % |
|----------|------------|--------------------------|--------------------|--------------|
|          |            | Valor ajustado           | Valor experimental |              |
| Ca       | K $\alpha$ | 713 $\pm$ 5.92           | 702 $\pm$ 3.51     | 1.6          |
| Ti       | K $\alpha$ | 141 $\pm$ 11.7           | 147 $\pm$ 7.34     | *            |
| V        | K $\alpha$ | 189 $\pm$ 15.7           | 178 $\pm$ 8.91     | *            |
| Mn       | K $\alpha$ | 313 $\pm$ 26.0           | 333 $\pm$ 16.7     | *            |
| Fe       | K $\alpha$ | 391 $\pm$ 32.5           | 411 $\pm$ 205      | *            |
| Zn       | K $\alpha$ | 880 $\pm$ 73.1           | 817 $\pm$ 40.8     | *            |

\* no hay diferencia del valor experimental al ajustado si se considera la incertidumbre asociada a este último

#### 9.4.3. ESTIMACION DE LAS CONCENTRACIONES MINIMAS DE DETECCION<sup>1</sup>

Si bien la sensibilidad está en función de la intensidad del analito por encima del fondo, la concentración mínima detectable (CMD) está determinada por el conteo de fondo ( $I_b$ ). En la ecuación (9.6.) se muestra esta relación:

$$CMD_i = \frac{3}{S_i} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (9.6.)$$

donde:

CMD<sub>i</sub> es la concentración mínima detectable del elemento i ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

S<sub>i</sub> es el factor de sensibilidad ( $\frac{\text{cps}}{\mu\text{g} \cdot \text{cm}^2}$ ) de una medición en concentración

$I_b$  es el conteo de fondo para la intensidad de la línea medida (cts/tiempo de conteo)

$t_b$  es el tiempo de conteo (1000 s)

Se procedió a calcular el conteo de fondo para cada una de las intensidades de los analitos de los estándares. En la tabla 9.9. se muestran los resultados.

Tabla 9.9. Concentraciones mínimas detectables

| Elemento | CMD, ng/cm <sup>2</sup> |
|----------|-------------------------|
| Ca       | 12.38                   |
| Ti       | 57.35                   |
| V        | 12.84                   |
| Mn       | 24.16                   |
| Fe       | 20.05                   |
| Co       | 19.8                    |
| Cu       | 4.37                    |
| Zn       | 9.69                    |

#### 9.5. ACERCA DE LA MUESTRA POR ANALIZAR

Las muestras por analizar fueron los depósitos sobre el soporte, es decir, los aerosoles muestreados en el filtro.

Antes de realizar las comparaciones se estimaron los efectos producidos por<sup>20</sup>:

1. Masa colectada de depósito
2. Perfil de profundidad de la muestra dentro del filtro
3. Orientación y forma de las partículas que forman la muestra
4. Tamaño y composición de las partículas que forman la muestra

##### 9.5.1. MASA COLECTADA DE DEPOSITO<sup>21</sup>

Estimar la masa colectada y aún más la composición de la misma tiene como objeto estimar los efectos de absorción-refuerzo que presentaría la muestra por analizar.

La masa a coleccionar depende de las concentraciones de la zona a muestrear y las características ambientales en que se realice el mismo.

Entre las características meteorológicas imperantes en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), pueden citarse:

Vientos, cuya velocidad es baja, ocasionando con esto que el aire tenga un gran tiempo de residencia. El sistema de vientos se encuentra influido por las condiciones topográficas locales y las brisas provenientes de las montañas que rodean al valle. La velocidad es menor en la estación de secas (invierno) que en la de lluvias (verano), sin embargo en ambos casos es similar durante día y noche, presentándose los mayores índices a las 6:00 p.m.

Lluvia, las precipitaciones son escasas en invierno; sin embargo en verano se presentan problemas de precipitaciones ácidas.

Inversión térmica, se presenta frecuentemente durante la estación de secas. Las capas de la inversión se forman generalmente entre 200 y 500 m de altura arriba del suelo. La inversión térmica se presenta durante la noche y permanece generalmente hasta aproximadamente las 10:30 a.m., cuando desaparece como resultado de la radiación solar.

Condiciones para la dispersión de los contaminantes, debido a que la velocidad del viento es baja, los grados de transportación y dispersión de los contaminantes son también bajos. Otro factor que evita la dispersión de contaminantes es la estratificación térmica estable en la atmósfera durante la noche; durante el día debido a la radiación solar se crea cierta inestabilidad, ocasionando una corriente de aire que transporta los contaminantes.

Las zonas a muestrear en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) poseen una complejidad especial debido a la gran densidad poblacional que comparte espacio con industrias manufactureras; entre las principales pueden nombrarse de manufactura de productos metálicos, alimenticia, cerámica y papelera; y el enorme tráfico existente. Las fuentes de contaminantes pueden clasificarse como:

Estacionarias, donde se incluye a las fábricas, que consumen petróleo y combustibles con altos contenidos de azufre y las zonas residenciales

Móviles, donde se incluyen automóviles (se estimaba en 1987 que un 85% de los mismos, que pertenecían a privados, se encontraban en estado pésimo). La combustión incompleta debida a la alta latitud de la ZMCM y la falta de mantenimiento del motor ocasiona altas concentraciones en la emisiones de CO y HC.

Se han realizado, aún a pesar de las condiciones complejas, caracterizaciones de la composición de los aerosoles atmosféricos en la ZMCM. En la tabla 9.10 se muestra, la composición promedio diaria de las Partículas Totales Respirables (la muestra considerada es de  $96.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )<sup>21</sup>

Tabla 9.10. Análisis de la composición promedio diario Partículas Respirables.<sup>21</sup>

| Compuesto                           | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | % total | % acumulado |
|-------------------------------------|--------------------------|---------|-------------|
| Carbón orgánico                     | 35.4                     | 36.72   |             |
| Hidrógeno orgánico                  | 5.0                      | 5.20    |             |
| Total de orgánicos                  | 40.4                     | 41.92   | 41.92       |
| Carbón elemental                    | 6.2                      | 6.43    | 48.36       |
| SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>        | 11.8                     | 12.24   |             |
| NO <sub>3</sub>                     | 5.3                      | 5.5     |             |
| Total de aniones                    | 17.1                     | 17.74   | 66.09       |
| Silicio                             | 2.473                    | 2.57    |             |
| como SiO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | 5.634                    | 5.84    |             |
| Total                               | 8.106                    | 8.41    |             |
| Metales                             |                          |         |             |
| Mg                                  | 0.161                    | 0.17    |             |
| Al                                  | 0.870                    | 0.90    |             |
| Ti                                  | 0.083                    | 0.09    |             |
| Fe                                  | 1.364                    | 1.42    |             |
| Total                               | 2.478                    | 2.57    |             |
| Total                               |                          |         | 77.07       |
| Plomo                               | 1.701                    | 1.76    |             |
| como PbBr <sub>2</sub>              | 0.297                    | 0.31    |             |
| como PbCl <sub>2</sub>              | 0.160                    | 0.17    |             |
| Total                               | 2.157                    | 2.24    | 79.31       |
| Otros                               |                          |         |             |
| Ca                                  | 1.2451                   | 1.29    |             |
| Cl <sup>-</sup>                     | 0.4713                   | 0.49    |             |
| Zn                                  | 0.5164                   | 0.54    |             |
| P                                   | 0.0461                   | 0.05    |             |
| K                                   | 0.6664                   | 0.69    |             |
| V                                   | 0.1936                   | 0.20    |             |
| Mn                                  | 0.0467                   | 0.05    |             |
| Ni                                  | 0.0421                   | 0.04    |             |
| Cu                                  | 0.1564                   | 0.16    |             |
| Total                               | 3.3841                   | 3.51    | 82.82       |
| No identificado                     | 16.56                    | 17.18   | 100.00      |

Se podría cuestionar acerca de las fuentes para esas composiciones, una podría identificarse como la contribución del suelo; en la tabla 9.11. se muestra la composición promedio del suelo de la ZMCM, esta tabla sólo considera a los elementos que podrían encontrarse en las partículas suspendidas en aire<sup>21</sup>.

Tabla 9.11. Análisis de la composición elemental del suelo de la ZMCM<sup>21</sup>

| Elemento | %       |
|----------|---------|
| Na       | 1.6670  |
| Mg       | 1.0950  |
| Al       | 11.0400 |
| Si       | 24.4400 |
| P        | 0.0692  |
| S        | 0.0726  |
| Cl       | 0.0610  |
| K        | 0.7600  |
| Ca       | 2.2960  |
| Ti       | 0.5260  |
| V        | 0.0081  |
| Cr       | 0.0080  |
| Mn       | 0.0765  |
| Fe       | 3.5170  |
| Ni       | 0.0030  |
| Cu       | 0.0030  |
| Zn       | 0.0100  |
| Ga       | 0.0051  |
| Br       | 0.00082 |
| Rb       | 0.0059  |
| Sr       | 0.0310  |
| Zr       | 0.0184  |
| Pb       | 0.0065  |

En un estudio previo<sup>21</sup>, se concluyó que los elementos: Cr, Ga, Rb, Sr y Zr poseen una concentración detectable, sin embargo se estima que se encuentran en < 0.03 % en la composición de las partículas respirables. La composición de las partículas en Br y Pb se atribuyó a la combustión incompleta de gasolina plomada en los casi 3 millones de vehículos que circulan en la ZMCM. Las fuentes de V, Ni, Cu y Zn se atribuyeron a fuentes estacionarias, mientras que al Mg, Al, Ti, Fe y Si se atribuyeron principalmente al suelo y P, S, Cl, K, Ca, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Br y Pb se atribuyeron además a fuentes antropogénicas.

Partiendo de la composición promedio de partículas respirables, se calcularon los Factores de Corrección para las diferentes masas colectadas. En la tabla 9.12 se muestran ejemplos de masas colectadas (sobre filtros de fibra de vidrio) y los factores de corrección estimados a partir de la composición promedio para partículas respirables

Las masas depositadas se calcularon por diferencias gravimétricas. El procedimiento para la determinación de partículas suspendidas en la atmósfera es el siguiente:

Se selecciona el filtro a modo de que no presente grietas, partes faltantes, debilidades, etc.

Se folia el filtro seleccionado en la esquina opuesta

Se registra el número

Se acondiciona el filtro durante 24 horas en un cuarto con humedad constante (el registro de humedad es muy importante en filtros de celulosa, para posteriores correcciones; no así para los filtros de fibra de vidrio y cuarzo que no son higroscópicos)

Se pesa y registra el filtro (peso inicial).

Se muestrea al filtro

Se recibe de regreso al filtro, previa revisión.

Se acondiciona el filtro nuevamente

Se pesa y registra el filtro (peso final).

Se calcula el total de partículas, mediante la ecuación (9.7.)<sup>16</sup>

$$\text{Partículas} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) = \frac{[\text{Peso final (g)} - \text{Peso inicial (g)}] \times 10^6}{\text{Flujo de aire} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{min.}} \right) \times \text{Tiempo de muestreo (min.)}} \quad (9.7.)$$

Si el filtro usado es de celulosa, se corrige en un factor de 4 mg/1% de incremento o decremento de humedad relativa.

Se estimó la masa depositada por unidad de área ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), considerando un área muestreada de 406.5  $\text{cm}^2$ . Los factores de corrección se calcularon con la ec. (6.6.).

Tabla 9.12. Estimación de los factores de corrección debidos a la composición de las partículas, considerando la masa de depósito.

| Elemento | Energía (KeV) | Línea      | Masa depositada por área ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |       |       |       |       |
|----------|---------------|------------|--|-------|-------|-------|-------|
|          |               |            | 244  | 433   | 586   | 795   | 874   |
| Al       | 1.49          | K $\alpha$ | 0.886  | 0.81  | 0.755 | 0.688 | 0.664 |
| Si       | 1.74          | K $\alpha$ | 0.919  | 0.862 | 0.819 | 0.765 | 0.746 |
| K        | 3.31          | K $\alpha$ | 0.972  | 0.951 | 0.935 | 0.913 | 0.904 |
| Ca       | 3.69          | K $\alpha$ | 0.982  | 0.969 | 0.958 | 0.944 | 0.938 |
| Ti       | 4.51          | K $\alpha$ | 0.985  | 0.974 | 0.965 | 0.953 | 0.949 |
| V        | 4.95          | K $\alpha$ | 0.989  | 0.98  | 0.973 | 0.963 | 0.960 |
| Cr       | 5.41          | K $\alpha$ | 0.991  | 0.984 | 0.978 | 0.971 | 0.968 |
| Mn       | 5.90          | K $\alpha$ | 0.993  | 0.987 | 0.982 | 0.976 | 0.974 |
| Fe       | 6.40          | K $\alpha$ | 0.994  | 0.989 | 0.986 | 0.980 | 0.979 |
| Co       | 6.93          | K $\alpha$ | 1.00   | 0.991 | 0.988 | 0.984 | 0.982 |
| Ni       | 7.48          | K $\alpha$ | 1.00   | 0.991 | 0.988 | 0.984 | 0.983 |
| Cu       | 8.05          | K $\alpha$ | 1.00   | 0.993 | 0.990 | 0.987 | 0.986 |
| Zn       | 8.64          | K $\alpha$ | 1.00   | 0.994 | 0.992 | 0.989 | 0.988 |
| Pb       | 10.55         | L $\alpha$ | 1.00   | 1.00  | 0.994 | 0.992 | 0.992 |

Se observa que debido a que los depósitos son masas pequeñas, la mayor representa 0.35 gramos colectados en todo el filtro, y por la composición del mismo, no será necesario aplicar factores de corrección, ya que los depósitos tienden al comportamiento de película delgada, es decir los factores de corrección son aproximadamente igual a 1.

#### 9.5.2. PERFIL DE PENETRACIÓN (P) DE LA MUESTRA DENTRO DEL FILTRO

Estimar el perfil de penetración que ha penetrado la muestra y la distribución de la misma dentro del filtro tiene como objeto calcular correcciones para compensar las atenuaciones que sufrirán las intensidades de las radiaciones de los analitos en el filtro. Se han reportado estudios de la distribución del volumen de partículas de aerosoles dentro de los filtro, indicando la existencia de una distribución bimodal como función del diámetro, encontrándose que para partículas con diámetros de 0.3  $\mu\text{m}$  se tiene un perfil de penetración mínimo entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  y uno máximo de 10-20  $\mu\text{m}^2$ . Las partículas finas penetran a través de conversión de partícula y coagulación mientras que las partículas gruesas a través de procesos mecánicos.

Para medir la distribución y penetración de las partículas de aerosol en el filtro, se sigue el proceso que se describe a continuación:

- Calibración del sistema a través de estándares de película delgada, obteniéndose una constante instrumental (ver ecuación (6.6)).
- Incluir los Factores de Corrección. La ecuación (6.6.) queda descrita de la manera siguiente<sup>22</sup>:

$$I = I_0 G K_j m_j * F.C. \quad (6.6.)$$

donde F.C.<sub>abs</sub> es el factor de corrección por absorción para el analito estudiado y es descrito en la ecuación<sup>9</sup>:

$$F.C._{abs} = \frac{[1 - e^{(-CHI * MASA_{muestra})}]}{CHI * MASA_{muestra}} \quad (8.1.)$$

- Calcular el factor de atenuación de la muestra dentro del filtro, mediante la ecuación (9.8.)<sup>22</sup>

$$F.C._{filtro} = \frac{[1 - P e^{(-CHI * MASA_{filtro})}]}{(1 - P) (1 - CHI * MASA_{filtro} / \ln P)} \quad (9.8.)$$

donde P es el fracción de penetración ( $0 < P < 1$ )

- Hacer las correcciones para ambos (muestra y filtro), de presentarse el caso, como se indica en la ecuación (9.9):<sup>22</sup>

$$I = I_n G K_j m_j * F.C._{muestra} * F.C._{filtro} \quad (9.9.)$$

Como se mostró en la tabla 9.12 no fue necesario considerar el factor de corrección por absorción de la muestra. Sin embargo sí los del filtro, mismos que se listan en la tabla 9.13., 9.14 Y 9.15.

#### 9.13. Factores de corrección por penetración de la muestra dentro del filtro PALLFLEX

|    | P=0.03 | P=0.05 | P=0.7 | P=0.1 | P=0.15 | P=0.20 | P=0.25 | P=0.30 | P=0.35 |
|----|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe | 0.784  | 0.739  | 0.698 | 0.641 | 0.552  | 0.464  | 0.375  | 0.286  | 0.193  |
| Cu | 0.878  | 0.852  | 0.829 | 0.796 | 0.742  | 0.688  | 0.633  | 0.574  | 0.512  |
| Pb | 0.940  | 0.927  | 0.915 | 0.898 | 0.870  | 0.840  | 0.810  | 0.776  | 0.740  |
| Mn | 0.735  | 0.680  | 0.630 | 0.561 | 0.453  | 0.348  | 0.244  | 0.139  | 0.033  |
| Zn | 0.898  | 0.876  | 0.856 | 0.828 | 0.783  | 0.736  | 0.688  | 0.637  | 0.582  |

#### 9.14. Factores de corrección por penetración de la muestra dentro del filtro FILVAC

|    | P=0.03 | P=0.05 | P=0.7 | P=0.1 | P=0.15 | P=0.20 | P=0.25 |
|----|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Fe | 0.720  | 0.661  | 0.609 | 0.536 | 0.421  | 0.311  | 0.201  |
| Cu | 0.831  | 0.795  | 0.763 | 0.718 | 0.646  | 0.575  | 0.502  |
| Pb | 0.910  | 0.891  | 0.873 | 0.849 | 0.808  | 0.766  | 0.723  |
| Mn | 0.660  | 0.588  | 0.524 | 0.434 | 0.294  | 0.161  | 0.030  |
| Zn | 0.856  | 0.826  | 0.799 | 0.760 | 0.698  | 0.636  | 0.5739 |

#### 9.15. Factores de corrección por penetración de la muestra dentro de un filtro de fibra de vidrio TIPICO

|    | P=0.03 | P=0.05 | P=0.7 | P=0.1 | P=0.15 | P=0.20 | P=0.25 |
|----|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Fe | 0.766  | 0.717  | 0.674 | 0.613 | 0.516  | 0.422  | 0.328  |
| Cu | 0.867  | 0.839  | 0.814 | 0.778 | 0.720  | 0.662  | 0.602  |
| Pb | 0.922  | 0.906  | 0.890 | 0.869 | 0.833  | 0.797  | 0.758  |
| Mn | 0.713  | 0.654  | 0.600 | 0.525 | 0.408  | 0.295  | 0.183  |
| Zn | 0.888  | 0.865  | 0.843 | 0.813 | 0.763  | 0.713  | 0.661  |

Estos valores se utilizan para corregir adecuadamente durante las comparaciones. Cabe la aclaración que estas correcciones se refieren a partículas finas, la corrección para partículas gruesas está en función de la forma de la misma. Se asume que la forma de la partícula es esférica ya que en observaciones realizadas sobre filtros de precipitación ácida y monocapas en filtros de membrana se lleva un porcentaje de 80% de ocurrencia de partículas esféricas entre 7 y 2  $\mu\text{m}$ . Otras formas en que se han presentado la partículas han sido cubos irregulares<sup>21</sup>.

Un factor para estimar atenuaciones por partículas esféricas gruesas, se determina mediante la ecuación (9.10.)<sup>22</sup>:

$$F.C._{atenu.} = \frac{3}{2Y^2} [Y^2 - 2 + (2Y + 2) e^{-Y}] \left[ e^{-K(\sin \phi + \phi)^2} \right] \quad (9.10.)$$

donde:

$$K = 4 \times 10^{-6} \text{ grados}^{-2}$$

$\phi$  es el ángulo de incidencia

$\phi$  es el ángulo de salida

$$Y = [(\mu/\rho)_{inc} + (\mu/\rho)_{analito}] d \rho$$

$(\mu/\rho)_{inc, analito}$  son los coeficientes de absorción másica para las radiaciones incidente y fluorescente (cm<sup>2</sup>/g)

$d$  es el diámetro de la partícula (cm)

$\rho$  es la densidad de la partícula (g/cm<sup>3</sup>)

La capacidad de los muestreadores de altos volúmenes utilizados durante este trabajo, por periodo de muestreo, velocidad de flujo del aire ambiental y geometría del muestreador, favorecería la recolección de partículas de hasta 100  $\mu\text{m}$ ; sin embargo se ha encontrado que, a velocidad de viento que oscila entre 1.3 y 4.5 m/s, el muestreador de alto volumen colecta partículas de 25 a 50  $\mu\text{m}$ , dependiendo de la velocidad del viento.

Así, se resolvió la ecuación (9.10.) para una partícula esférica de plomo con diámetros de 100, 50, 25 y 10  $\mu\text{m}$ ; en la tabla 9.16. se muestran los resultados

Tabla 9.6. Efecto del tamaño de una partícula esférica de plomo

| Diámetro, $\mu\text{m}$ | Factor |
|-------------------------|--------|
| 100                     | 0.9942 |
| 50                      | 0.9971 |
| 25                      | 0.9985 |
| 10                      | 0.9994 |

Es claro que no se esperan efectos por tamaño de partículas.

### **SECCION III. RESULTADOS**

## 10. RESULTADOS OBTENIDOS

### 10.1. CONSIDERACIONES.

Las primeras comparaciones se realizaron sobre filtros de Pallflex, bajo las condiciones de muestreo citadas en el método de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales y el procedimiento para la calibración del equipo de medición citados en la norma técnica ecológica NTE-CCAM-002/91<sup>16</sup>.

Después de muestreo el filtro durante un periodo de 24 horas, se retiraba (previa y posterior pesada), se entregaba a las áreas involucradas, mismas que dividían el filtro y realizaban las determinaciones durante el mismo día.

En un principio se determinaron tantos metales como fuese posible determinar por ambas técnicas<sup>23</sup>, esto tenía como objeto estimar las posibles interferencias para ambos métodos de prueba<sup>17</sup>. Finalmente se coincidió en analizar Pb, Cu y Fe.

Sin embargo, también se trabajó con filtros de fibra de vidrio Filvac, comunmente usado para el muestreo de partículas suspendidas totales y menores de 10  $\mu\text{m}$ , en las jornadas rutinarias de muestreo de la dependencia gubernamental encargada del estudio de la calidad del aire en la ZMCM. En este caso, los resultados se compararon con el laboratorio gubernamental encargado de la determinación de metales.

#### 10.1.1. PARA FLUORESCENCIA DE RAYOS X

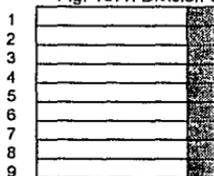
El área de irradiación que se posee por diseño de portafuentes es de 9.08  $\text{cm}^2$ ; así, las muestras utilizadas presentaban desde 1 pulgada cuadrada. Cada muestra se presentó sobre un portamuestra de mylar Chemplex Industries Inc. Cat. No. 150 (7.6 cm x 91.4 cm) de 3.5  $\mu\text{m}$  de poro. En todos los casos la cara muestreada miraba al detector.

Se tenían 9 secciones de 1 pulgada cuadrada por filtro así para tener una misma área de comparación con Absorción Atómica, que usaba tiras de 1x7 pulgadas, se promediaron las concentraciones obtenidas en 7 secciones de 1 pulgada (1x7"). (ver figura 10.1.)

El área muestreada es de 406.5  $\text{cm}^2$ .

Se tomaron tiras lo más cercanas a 1x8", porque esta área es la que se cita como representativa del filtro muestreado en los métodos de prueba por Absorción Atómica.

Fig. 10.1. División del filtro muestreado



 Sección utilizada para el análisis de Fluorescencia de Rayos X (1x1")

 Sección utilizada para el análisis de Absorción Atómica (1x7")

Las intensidades se calcularon a través del QXAS-AXIL, aplicando posteriormente la ecuación (6.6.), despejando la masa del analito; se consideró igualmente los factores de corrección por absorción del filtro hacia las intensidades de las impurezas listados en la tabla 8.6., los factores de corrección del depósito sobre el analito en la tabla 9.12. y los factores de corrección por perfil de penetración presentados de las tablas 9.13. a la 9.15, mismos que se probaron de manera iterativa hasta encontrar un valor o intervalo de valores óptimos.

## 10.2. PARA ABSORCIÓN ATÓMICA<sup>24</sup>.

La espectroscopía de Absorción Atómica se basa en que la muestra es aspirada y llevada a una flama. La respuesta del fenómeno es recibida en un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la flama. Dado que cada elemento tiene su propia longitud de onda de absorción, se utiliza una lámpara compuesta de ese elemento. Por tal la cantidad de energía de la longitud de onda característica absorbida en la flama es proporcional a la concentración de los elementos en la muestra.

Se requiere de una preparación de muestra previa que a continuación es descrito:

- Se corta una tira de 1x8" del filtro muestreado, se recomienda hacerlo preferentemente de la parte central del filtro.
- Se dobla la tira dos veces y se coloca dentro de un vaso de precipitado de 400 ml.
- Se le agrega 50 ml de ácido nítrico concentrado
- Se pone a ebullición hasta que el volumen se reduzca a aproximadamente 10 ml, tapándolo con un vidrio de reloj (agregar perlas de ebullición. Evitar evaporar a sequedad).
- Se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente
- Enjuagar el vaso de precipitado y el vidrio de reloj con agua desionizada caliente
- Se filtra la solución a un matraz volumétrico de 100 ml.
- Añadir al vaso de precipitado 40 ml de agua desionizada caliente, cubrir con el vidrio de reloj y dejar reposar por 30 minutos.
- Filtrar nuevamente la solución.
- Enjuagar los restos del filtro y el vaso dos veces con agua desionizada caliente.
- Llevar el filtrado hasta un volumen de 80 a 85 ml.
- Tapar el matraz y agitar vigorosamente, dejar reposar por 5 minutos, hasta que la espuma desaparezca.
- Aforar con agua desionizada y mezclar.
- Si la muestra se va almacenar, se transfiere a una botella de polietileno.
- Nota: El papel filtro debe estar lavado previamente con HCl al 1.5% y suficiente agua desionizada.

Después de la preparación de muestra se aspira la misma dentro del espectrómetro de Absorción Atómica, de la manera siguiente:

- Instalar la lámpara de cátodo hueco característica para el elemento por analizar
- Darle a la lámpara la corriente eléctrica indicada por el fabricante
- Calentar la lámpara aproximadamente 20 minutos
- Seleccionar la longitud de onda y el slit (apertura del monocromador) característico del metal por analizar.
- Ajustar los flujos del gas oxidante y del gas combustible para obtener el tipo de flama deseada, ya sea oxidante (azul) o reductora (amarilla)
- Ajustar el quemador para máxima absorción y estabilidad
- Aspirar cada estándar y muestra anotando las lecturas.

Los cálculos a efectuar son los siguientes:

- Preparar una curva de calibración de concentración de las soluciones estándar contra absorbancia
- Determinar la concentración del metal en la muestra por comparación de la curva de calibración, para obtener las concentraciones de metal disuelto en un volumen de 100 ml en unidades de partes por millón.
- Posteriormente relacionar este resultado con el área total del filtro, mediante la ecuación (10.1).

$$\mu g_{\text{total}} = \text{p.p.m. de metal} \times \frac{100 \text{ ml}}{1 \text{ tira}} \times \frac{9 \text{ tiras}}{\text{filtro}} \quad (10.1)$$

- Hacer correcciones por blanco

Las posibles interferencias a encontrar y la manera de eliminarlas se listan a continuación:

- Presencia de antimonio, se evita usando la línea de 283.3 de plomo en el paso de análisis correspondiente
- Presencia de fosfatos, ioduros, fluoruros, carbonatos y acetatos, la preparación de muestra elimina a todos a excepción de fosfatos remanentes, para lo cual se aconseja la adición de diamina etileno, ácido tetracético y sal bisodio a 0.1 M.
- Precipitación de aniones, se evita con la adición de diamina etileno y ácido tetracético
- Absorción no-atómica debida a sólidos disueltos, es necesaria la corrección usando lámpara de deuterio o hidrógeno a fin de medir dicha absorción.

El espectrofotómetro utilizado en estos análisis fue un Perkin Elmer 3100.

**10.2. COMPARACION CON RESULTADOS OBTENIDOS POR ABSORCION ATOMICA**  
**10.2.1 USANDO FILTROS PALLFLEX**

En las tablas siguientes se muestran los resultados de comparación de 1 tira analizada por Fluorescencia de Rayos X (en secciones de 1 x 1"), contra las otras 9 tiras restantes analizadas por Absorción Atómica. Al primer filtro estudiado se le denominó 786.

**Resultados por Absorción Atómica**

Determinación de impurezas en el blanco,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

|    | 786b1 | 786b2 | promedio |
|----|-------|-------|----------|
| Al | 31.8  | 40.3  | 36.05    |
| Co | 0.5   | 0.5   | 0.5      |
| Cd | 0.0   | 0.0   | 0.0      |
| Cu | 0.0   | 0.0   | 0.0      |
| Fe | 1.0   | 1.2   | 1.1      |
| Mn | 0.0   | 0.0   | 0.0      |
| Ni | 0.0   | 0.0   | 0.0      |
| Pb | 0.5   | 0.5   | 0.5      |

Resultados por tiras de la concentración de metales en la muestra, restando las impurezas del blanco,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

|    | 7861  | 7862  | 7863  | 7864  | 7865  | 7866  | 7867  | 7868  | 7869  |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe | 7.353 | 7.611 | 7.611 | 8.256 | 8.385 | 6.579 | 8.256 | 7.74  | 7.353 |
| Mn | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 |
| Pb | 1.032 | 1.032 | 1.032 | 1.032 | 1.29  | 1.032 | 1.29  | 1.161 | 1.032 |

**Resultados por Fluorescencia de Rayos X**

Determinación de impurezas en el blanco,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

|    | 786b1 | 8786b2 | promedio | incertidumbre |
|----|-------|--------|----------|---------------|
| Ca | 42.28 | 45.09  | 43.69    | 1.40          |
| Fe | 2.10  | 1.99   | 2.04     | 0.06          |
| Zn | 2.75  | 2.5    | 2.64     | 0.11          |
| Cu | 0.53  | 0.36   | 0.445    | 0.083         |
| Pb | 0.0   | 0.0    | 0.0      | -             |

Resultado promedio de las secciones de 1x1" que forman una tira,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

|    | $N_{1,2}$         | $N_{1,4}$         | $N_{1,7}$         | $N_{1,9}$         |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Ca | $4.358 \pm 0.727$ | $4.256 \pm 1.024$ | $3.982 \pm 0.978$ | $3.908 \pm 1.174$ |
| Fe | $7.642 \pm 0.127$ | $7.301 \pm 0.824$ | $7.079 \pm 0.698$ | $7.279 \pm 1.000$ |
| Pb | $1.158 \pm 0.027$ | $1.143 \pm 0.127$ | $1.134 \pm 0.061$ | $1.143 \pm 0.038$ |

En referencia a la tabla anterior:

1.  $X_a, b$ , se refiere al promedio, restando el blanco, de 7 secciones sin considerar las que aparecen como subíndices, esto para tener una misma área de comparación (1 x 7")
2. La incertidumbre se estimó con un 95% de nivel de confianza tomando en cuenta los 7 valores resultantes de las mediciones en las secciones.
3. En ningún caso se restó la sección central (5), ya que se tiene referencia como la preferencial por analizar (al menos para Absorción Atómica)<sup>24</sup>

Las comparaciones sólo se realizaron sobre los elementos Fe y Pb. Las diferencias (que aparecen debajo de cada 786X) se obtuvieron restandole al valor obtenido por Absorción Atómica el obtenido por Fluorescencia de Rayos X y se expresaron en porcentaje (el valor que aparece debajo de D); es claro que la diferencia en la mayoría de los casos varía entre un intervalo entre ambos valores.

Quitando las secciones 1 y 2

|    | 7861   | D, %   | 7862   | D, %   | 7863   | D, %   | 7864  | D, %   | 7865   | D, %    |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|---------|
| Fe | -0.289 | -3.928 | -0.031 | -0.405 | -0.031 | -0.405 | 0.614 | 7.439  | 0.743  | 8.863   |
| Pb | 0.126  | 10.890 | 0.126  | 10.890 | 0.126  | 10.890 | 0.126 | 10.890 | -0.132 | -11.387 |

|    | 7866   | D, %    | 7867   | D, %    | 7868   | D, %   | 7869   | D, %   |
|----|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| Fe | -1.063 | -16.155 | 0.614  | 7.439   | 0.098  | 1.269  | -0.289 | -3.928 |
| Pb | 0.126  | 10.890  | -0.132 | -11.387 | -0.003 | -0.249 | 0.126  | 10.890 |

Quitando las secciones 3 y 4

|    | 7861  | D, %  | 7862  | D, %  | 7863  | D, %  | 7864  | D, %   | 7865   | D, %    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|
| Fe | 0.052 | 0.713 | 0.310 | 4.079 | 0.310 | 4.079 | 0.955 | 11.573 | 1.084  | 12.933  |
| Pb | 0.111 | 9.707 | 0.111 | 9.707 | 0.111 | 9.707 | 0.111 | 9.707  | -0.147 | -12.866 |

|    | 7866   | D, %    | 7867   | D, %    | 7868   | D, %   | 7869   | D, %  |
|----|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|-------|
| Fe | -0.722 | -10.966 | 0.955  | 11.573  | 0.439  | 5.677  | 0.0524 | 0.713 |
| Pb | 0.111  | 9.707   | -0.147 | -12.866 | -0.018 | -1.579 | 0.111  | 9.707 |

Quitando las secciones 6 y 7

|    | 7861  | D, %  | 7862  | D, %  | 7863  | D, %  | 7864  | D, %   | 7865   | D, %    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|
| Fe | 0.274 | 3.727 | 0.532 | 6.990 | 0.532 | 6.990 | 1.177 | 14.257 | 1.306  | 15.576  |
| Pb | 0.102 | 9.026 | 0.102 | 9.026 | 0.102 | 9.026 | 0.102 | 9.026  | -0.156 | -13.718 |

|    | 7866  | D, %   | 7867   | D, %    | 7868   | D, %   | 7869  | D, %  |
|----|-------|--------|--------|---------|--------|--------|-------|-------|
| Fe | -0.5  | -7.600 | 1.177  | 14.257  | 0.661  | 8.540  | 0.274 | 3.727 |
| Pb | 0.102 | 9.026  | -0.156 | -13.718 | -0.027 | -2.346 | 0.102 | 9.026 |

Quitando las secciones 8 y 9

|    | 7861  | D. %  | 7862  | D. %  | 7863  | D. %   | 7864  | D. %   | 7865   | D. %    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|---------|
| Fe | 0.074 | 1.006 | 0.332 | 4.361 | 0.332 | -4.361 | 0.977 | 11.833 | 1.106  | 13.190  |
| Pb | 0.111 | 9.732 | 0.111 | 9.732 | 0.111 | 9.732  | 0.111 | 9.732  | -0.147 | -12.835 |

|    | 7866  | D. %    | 7867   | D. %    | 7868   | D. %   | 7869  | D. %  |
|----|-------|---------|--------|---------|--------|--------|-------|-------|
| Fe | -0.7  | -10.641 | 0.977  | 11.833  | 0.461  | 5.955  | 0.074 | 1.006 |
| Pb | 0.111 | 9.732   | -0.147 | -12.835 | -0.018 | -1.551 | 0.111 | 9.732 |

De esta primera experiencia se observó que la tira analizada por Fluorescencia de Rayos X en base a los valores determinados:

- De manera general era comparable con los valores determinados en cualquier tira analizada por Absorción Atómica, esperándose una diferencia máxima de  $\pm 16\%$  para Fe y de  $\pm 14\%$  para Pb.
- De manera particular, se tenía una diferencia menor en las comparaciones, cuando se trataba de tiras de los extremos (1, 2, 3, 8 y 9).
- En el caso de Fe, al no promediarse las secciones 1 y 2, se obtuvieron las menores diferencias al comparar con los promedios de las tiras 2, 3, 4, 5, 7 y 8 (con una diferencia máxima de 9%), y al no promediar las secciones 3 y 4, las diferencias menores fueron en comparación con los valores de las secciones 1 y 9 (con una diferencia máxima de 0.713 %)
- En el caso de Pb, al no promediar las secciones 6 y 7 las diferencias entre las comparaciones contra los valores obtenidos por Absorción Atómica fueron menores en las tiras 1, 2, 3, 4 y 9.
- Los diferencias mayores se daban cuando la comparación se hacía contra los valores determinados en las tiras centrales; esto concuerda con que la mayor "deposición" se hace en el centro del filtro.
- Por pruebas iterativas de perfiles de profundidad, se notó que para Fe era cercano a  $P=0.085$  y para Pb  $P=0.17$ .

La experiencia se repitió en dos filtros más, hasta que bajo estas observaciones se sugirió controlar más estrictamente las condiciones de muestreo, a fin de tener una distribución más uniforme a todo el filtro y las condiciones de análisis para ambos métodos de prueba; uso de tritisoles, adición de estándares sobre la muestra y control de diluciones para Absorción Atómica y de estrictas tasas de conteo para Fluorescencia de Rayos X, realizándose más pruebas de perfiles de profundidad.

El filtro sujeto a controles más estrictos se le denominó 787. A continuación se muestran los resultados:

#### Resultados por Absorción Atómica

Resultados por tiras de la concentración de metales en la muestra, restando las impurezas del blanco,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

|    | 7871   | 7872  | 7873  | 7874  | 7875  | 7876  | 7877  | 7878  | 7879  |
|----|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe | 7.746  | 7.358 | 7.746 | 7.358 | 7.487 | 7.616 | 7.616 | 7.229 | 7.875 |
| Mn | 0.258  | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 | 0.258 |
| Cu | 0.516  | 0.516 | 0.516 | 0.516 | 0.516 | 0.516 | 0.516 | 0.516 | 0.516 |
| Pb | 0.7741 | 0.774 | 0.774 | 0.903 | 0.903 | 0.903 | 0.903 | 0.974 | 0.903 |

## Resultados por Fluorescencia de Rayos X

### Determinación de las impurezas en el blanco, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

|    | 787b1  | 787b2 | promedio | incertidumbre |
|----|--------|-------|----------|---------------|
| Ca | 43.068 | 45.92 | 44.495   | 1.428         |
| Fe | 2.626  | 2.482 | 2.554    | 0.059         |
| Zn | 2.796  | 2.577 | 2.687    | 0.109         |
| Cu | 0.253  | 0.199 | 0.226    | 0.024         |
| Pb | 0.060  | 0.062 | 0.061    | 0.031         |
| Mn | 0.381  | 0.255 | 0.318    | 0.063         |

### Resultado promedio de las secciones de $1 \times 1''$ que forman una tira, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

|    | $X_{1,2}$         | $X_{3,4}$         | $X_{6,7}$         | $X_{8,9}$         |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Cu | $0.471 \pm 0.076$ | $0.510 \pm 0.103$ | $0.511 \pm 0.101$ | $0.571 \pm 0.099$ |
| Fe | $7.524 \pm 0.043$ | $7.528 \pm 0.437$ | $7.730 \pm 0.254$ | $7.836 \pm 0.630$ |
| Pb | $0.840 \pm 0.006$ | $0.851 \pm 0.044$ | $0.848 \pm 0.035$ | $0.840 \pm 0.059$ |

En referencia a la tabla anterior:

1.  $X_a, b$ , se refiere al promedio, restando el blanco, de 7 secciones sin considerar las que aparecen como subíndices, esto para tener una misma área de comparación ( $1 \times 7''$ )
2. La incertidumbre se estimó con un 95% de nivel de confianza tomando en cuenta los 7 valores resultantes de las mediciones en las secciones.
3. En ningún caso se restó la sección central (5), ya que se tiene referencia como la preferencial por analizar (al menos para Absorción Atómica)<sup>24</sup>

Las comparaciones, en esta ocasión se extendieron también para Cu. Las diferencias (que aparecen debajo de cada 787X) se obtuvieron restandole al valor obtenido por Absorción Atómica el obtenido por Fluorescencia de Rayos X y se expresaron en porcentaje (el valor que aparece debajo de D).

### Comparación quitando las secciones 1 y 2

|    | 7871   | D, %   | 7872   | D, %   | 7873   | D, %   | 7874   | D, %   | 7875   | D, %   |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe | -0.222 | -2.952 | 0.166  | 2.205  | -0.222 | -2.952 | 0.166  | 2.205  | 0.037  | 0.491  |
| Cu | -0.045 | -9.603 | -0.045 | -9.603 | -0.045 | -9.603 | -0.045 | -9.603 | -0.045 | -9.603 |
| Pb | 0.066  | 7.797  | 0.066  | 7.809  | 0.066  | 7.809  | -0.063 | -7.557 | -0.063 | -7.557 |

|    | 7876   | D, %   | 7877   | D, %   | 7878   | D, %   | 7879   | D, %   |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe | -0.092 | -1.224 | -0.092 | -1.224 | 0.295  | 3.920  | -0.351 | -4.666 |
| Cu | -0.045 | -9.603 | -0.045 | -9.603 | -0.045 | -9.603 | -0.045 | -9.603 |
| Pb | -0.063 | -7.557 | -0.063 | -7.557 | -0.063 | -7.557 | -0.063 | -7.557 |

Comparación quitando las secciones 3 y 4

|    | 7871    | D. %   | 7872    | D. %   | 7873    | D. %   | 7874    | D. %   | 7875    | D. %   |
|----|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| Fe | -0.218  | -2.892 | 0.170   | 2.262  | -0.218  | -2.892 | 0.170   | 2.262  | 0.041   | 0.548  |
| Cu | -0.0057 | -1.108 | -0.0057 | -1.108 | -0.0057 | -1.108 | -0.0057 | -1.108 | -0.0057 | -1.108 |
| Pb | 0.077   | 9.057  | 0.077   | 9.057  | 0.077   | 9.057  | -0.052  | -6.087 | -0.052  | -6.087 |

|    | 7876    | D. %   | 7877    | D. %   | 7878    | D. %   | 7879    | D. %   |
|----|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| Fe | -0.088  | -1.166 | -0.088  | -1.166 | 0.299   | 3.975  | -0.347  | -4.606 |
| Cu | -0.0057 | -1.108 | -0.0057 | -1.108 | -0.0057 | -1.108 | -0.0057 | -1.108 |
| Pb | -0.052  | -6.087 | -0.052  | -6.087 | -0.052  | -6.087 | -0.052  | -6.087 |

Comparación quitando las secciones 6 y 7

|    | 7871    | D. %   | 7872    | D. %   | 7873    | D. %   | 7874    | D. %   | 7875    | D. %   |
|----|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| Fe | -0.016  | -0.205 | 0.372   | 4.814  | -0.016  | -0.205 | 0.372   | 4.814  | 0.241   | 3.145  |
| Cu | -0.0055 | -1.068 | -0.0055 | -1.068 | -0.0055 | -1.068 | -0.0055 | -1.068 | -0.0055 | -1.068 |
| Pb | 0.074   | 8.720  | 0.074   | 8.720  | 0.074   | 8.720  | -0.055  | -6.479 | -0.055  | -6.479 |

|    | 7876    | D. %   | 7877    | D. %   | 7878    | D. %   | 7879    | D. %   |
|----|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| Fe | 0.114   | 1.477  | 0.114   | 1.477  | 0.501   | 6.483  | -0.145  | -1.874 |
| Cu | -0.0055 | -1.068 | -0.0055 | -1.068 | -0.0055 | -1.068 | -0.0055 | -1.068 |
| Pb | -0.055  | -6.479 | -0.055  | -6.479 | -0.055  | -6.479 | -0.055  | -6.479 |

Comparación quitando las secciones 8 y 9

|    | 7871  | D. %  | 7872  | D. %  | 7873  | D. %  | 7874   | D. %   | 7875   | D. %   |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Fe | 0.090 | 1.154 | 0.478 | 6.105 | 0.090 | 1.154 | 0.478  | 6.105  | 0.349  | 4.459  |
| Cu | 0.055 | 9.600 | 0.055 | 9.600 | 0.055 | 9.600 | 0.055  | 9.600  | 0.055  | 9.600  |
| Pb | 0.066 | 7.797 | 0.066 | 7.809 | 0.066 | 7.809 | -0.063 | -7.557 | -0.063 | -7.557 |

|    | 7876   | D. %   | 7877   | D. %   | 7878   | D. %   | 7879   | D. %   |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe | 0.220  | 2.813  | 0.220  | 2.813  | 0.607  | 7.751  | -0.039 | -0.493 |
| Cu | 0.055  | 9.600  | 0.055  | 9.600  | 0.055  | 9.600  | 0.055  | 9.600  |
| Pb | -0.063 | -7.557 | -0.063 | -7.557 | -0.063 | -7.557 | -0.063 | -7.557 |

De esta segunda experiencia se observó que:

- De manera general los resultados de las determinaciones en la tira analizada por Fluorescencia de Rayos X, era comparable con cualquiera de los resultados de las determinaciones en las tiras analizadas por Absorción Atómica, esperándose una diferencia de máxima de  $\pm 8\%$  para Fe  $\pm 9\%$  para Pb y  $\pm 10\%$  para Cu.
- En el caso de Fe, al no promediarse las secciones 1 y 2, se obtuvieron las menores diferencias al comparar con los promedios de las tiras 2, 4, 5, 6, 7 y 8 (con una diferencia máxima de 4%).
- En el caso del Pb se obtuvieron las menores diferencias al no promediar las secciones 3 y 4 al comparar contra las tiras 4, 5, 6, 7, 8 y 9 (con una diferencia máxima de 6%).

- En el caso del Cu se observó un comportamiento casi uniforme en todo el filtro, encontrándose las menores diferencias al omitir en el cálculo las secciones 6 y 7 ( la diferencia fue 1.068)
- Los perfiles de profundidad encontrados como óptimos fueron de 0.12 para Fe, 0.40 para Pb y 0.05 para Cu.

Una vez que la experiencia se repitió sobre dos filtros más, se concluyó que ya se había descrito satisfactoriamente el modelo para la muestra y su comportamiento dentro del filtro Pallflex.

#### 10.2.2 RESULTADOS OBTENIDOS USANDO FILTROS FILVAC

La determinación de las impurezas en el blanco reportada (en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) se obtuvo mediante Fluorescencia de Rayos X, estos valores fueron:

|    | BLANCO            |
|----|-------------------|
| Ca | 29.39 $\pm$ 0.32  |
| Ti | 24.32 $\pm$ 0.28  |
| V  | 16.76 $\pm$ 0.20  |
| Fe | 1.68 $\pm$ 0.08   |
| Zn | 125.82 $\pm$ 0.20 |
| Pb | 0.37 $\pm$ 0.04   |

Para las siguientes comparaciones de Fe, se supuso un perfil de penetración  $P=0.05$  (fracción de penetración del aerosol en el espesor del filtro) , ya que es donde se encontró una mayor frecuencia de coincidencia con este perfil.

| Filtro | Fe ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |                      | Diferencia |
|--------|----------------------------------|----------------------|------------|
|        | Absorción Atómica                | Fluorescencia de R-X |            |
| 10690  | 14.59                            | 14.87 $\pm$ 0.13     | 1.88       |
| 10896  | 15.54                            | 15.71 $\pm$ 0.13     | 1.08       |
| 11031  | 11.23                            | 11.91 $\pm$ 0.12     | 5.71       |
| 11200  | 7.31                             | 7.30 $\pm$ 0.09      | 0.14       |
| 11180  | 14.56                            | 14.94 $\pm$ 0.12     | 2.55       |

Otros perfiles de penetración menos frecuentes fueron 0.03 y 0.08

| Filtro | Fe ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |                      | Diferencia |
|--------|----------------------------------|----------------------|------------|
|        | Absorción Atómica                | Fluorescencia de R-X |            |
| 10752  | 9.91                             | 9.95 $\pm$ 0.12      | 0.40       |
| 10932  | 22.39                            | 22.56 $\pm$ 0.13     | 0.75       |

Se concluyó que el perfil de penetración de aerosoles con compuestos de hierro, bajo condiciones controladas de muestreo, en el filtro de fibra de vidrio Filvac, iba de 0.03 a 0.08 (penetración cercana a la superficie), con una mayor ocurrencia en 0.05.

También se compararon resultados de Pb; aquí las pruebas iterativas para encontrar un perfil de penetración fueron múltiples, encontrándose un intervalo de mayor ocurrencia entre un perfil de penetración (P= superficie) hasta una penetración P=0.03 (muy cercana a la superficie); esto pone de manifiesto que al parecer el Pb se encuentra adherido a las partículas de mayor tamaño. Los datos correspondientes se encuentran en la siguiente tabla:

| Filtro             | Pb ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |                      | Diferencia |
|--------------------|----------------------------------|----------------------|------------|
|                    | Absorción Atómica                | Fluorescencia de R-X | %          |
| 10752 <sup>1</sup> | 0.45                             | 0.45 $\pm$ 0.02      | -          |
| 10808 <sup>2</sup> | 2.09                             | 2.06 $\pm$ 0.41      | 1.44       |
| 10896 <sup>1</sup> | 0.28                             | 0.29 $\pm$ 0.02      | 3.45       |
| 10932 <sup>2</sup> | 3.59                             | 3.71 $\pm$ 0.05      | 3.24       |
| 10934 <sup>2</sup> | 1.11                             | 0.97 $\pm$ 0.03      | 12.61      |

Perfil de penetración

<sup>1</sup>P=0.03

<sup>2</sup>Superficial

Otro de los perfiles que se observó con frecuencia es P=0.10

| Filtro | Pb ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |                      | Diferencia |
|--------|----------------------------------|----------------------|------------|
|        | Absorción Atómica                | Fluorescencia de R-X | %          |
| 10690  | 2.14                             | 2.18 $\pm$ 0.04      | 1.84       |
| 11180  | 3.58                             | 3.61 $\pm$ 0.04      | 0.83       |
| 11187  | 3.93                             | 4.11 $\pm$ 0.05      | 4.58       |
| 11179  | 3.84                             | 3.83 $\pm$ 0.05      | 0.26       |

Se presentaron no obstante dos casos con perfiles de penetración < 0.25 (curiosamente sucedieron en una zona al norte de la Ciudad de México cercana a donde se hicieron las pruebas con los filtros Pallflex, ahí el perfil de profundidad fue de 0.40)

Es necesario aclarar que los filtros 10690 al 11179 y los otros dos que se mencionan, son muestras de partículas menores a 10  $\mu\text{m}$ , muestreadas en una misma zona.

Estas determinaciones ayudaron a construir modelos para la muestra y su comportamiento por zonas en la Ciudad de México.

Una de las conclusiones más valiosas que se obtuvieron fue que las impurezas reportadas por el proveedor en el blanco no son ciertas, sobre todo para Zn; esta conclusión está respaldada por información que en un principio se reportó como la composición "típica" de un filtro de fibra de vidrio, misma con la que la composición determinada experimentalmente concuerda más.

## SECCION IV. CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

El uso del método de prueba de Fluorescencia de Rayos X usando como fuente de excitación un radioisótopo, usando una geometría fuente-espécimen-detector:  $45^\circ - 90^\circ$ , es adecuada para la determinación de la composición elemental de muestras de partículas de aire contaminado, en cuanto a los elementos calcio, titanio, vanadio, cobre, hierro, zinc y plomo. Aparte del corto tiempo de análisis y la determinación de 5 o 10 elementos en una misma corrida, uno de los mayores atractivos es que no se requiere de una preparación de muestra, además de que los efectos de absorción-refuerzo, que incluyen efectos de absorción, autoabsorción, efecto interelemental, refuerzos de líneas por presencia de impurezas con líneas de emisión cercanas al analito en cuestión, etc; son descritos satisfactoriamente a través de ecuaciones y modelos matemáticos, mismos que se sugiere basar exhaustivamente sobre información bibliográfica y reportes de calidad del aire ciertos. La composición de blancos y depósitos debe comprobarse experimentalmente; la masa de depósito puede determinarse mediante una gravimetría sencilla, esto tiene el propósito de crear y comprobar los modelos para corrección por absorción-refuerzo; la composición remanente desconocida puede atribuirse al sitio en el caso del filtro como matriz y a hidrógeno, carbono, y oxígeno en el caso del depósito. El perfil de penetración obtenido iterativamente mediante comparaciones contra Absorción atómica, es deseable que se compruebe experimentalmente (mediante observaciones al microscopio); sin embargo es claro que el mismo depende del tamaño de partícula, vislumbrándose como crítico para partículas finas, ya que las gruesas permanecen en la superficie o logran penetrar solo una pequeña profundidad.

Los modelos deben compararse contra valores obtenidos por métodos de prueba tradicionales que hayan mostrado su competencia a través del uso rutinario, sin embargo es necesario considerar que en experiencias previas se reportan diferencias de valores obtenidos con otras técnicas, tales como: Análisis de Activación Neutrónica, de un 20%, esta diferencia se atribuye a las pequeñas cantidades de depósito colectadas en el filtro que son objeto de análisis; sin embargo, se considera que esta diferencia puede disminuirse si se incrementan la razón de flujo a través del filtro para el análisis por Activación Neutrónica y los tiempos de colección para el análisis por Fluorescencia de Rayos X<sup>25</sup>. En comparaciones contra Absorción Atómica, se estima una diferencia máxima de hasta un 15%, esta diferencia tiene una explicación interesante y se atribuye a que, en el caso de muestras de partículas que hubiesen sufrido combustión a altas temperaturas, se presentará formación de refractarios; esto provocará que las muestras al ser preparadas para el análisis por Absorción Atómica, no se disuelvan completamente<sup>26</sup>.

Abundando en el corto tiempo de análisis; hay que remarcar que el uso del método de prueba de Fluorescencia de Rayos X usando como fuente de excitación un radioisótopo puede producir resultados casi inmediatos posteriores al muestreo, esto tiene una repercusión importante en la toma de decisión a las instancias gubernamentales responsables de la vigilancia y control de la contaminación atmosférica.

El arreglo compacto de la espectrometría de Fluorescencia de Rayos X que usa como fuente de excitación un radioisótopo es atractiva y aunado al bajo costo en comparación con WDFRX, son incentivos a difundir el uso de esta técnica y capacitar a personal en el manejo de la misma.

A través de las experiencias acumuladas durante el desarrollo de este trabajo, se concluye que el uso del método de Fluorescencia de Rayos X usando como fuente de excitación un radioisótopo es adecuada y confiable para la determinación de la composición elemental de muestras de partículas contaminantes del aire, obtenidas de actividades de monitoreo rutinarias que tienen por objeto vigilar la calidad del aire en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

## APENDICES

# Apéndice A

**Tabla Periodica con Energias de Rayos-X**  


| GRUPO IA        |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 | GRUPO VIIA      |                  |                  |                  |                  | VIIIA           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>H</b><br>1   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 | <b>B</b><br>5   | <b>C</b><br>6    | <b>N</b><br>7    | <b>O</b><br>8    | <b>F</b><br>9    | <b>Ne</b><br>10 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>Li</b><br>3  | <b>Be</b><br>4  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 | <b>Al</b><br>13 | <b>Si</b><br>14  | <b>P</b><br>15   | <b>S</b><br>16   | <b>Cl</b><br>17  | <b>Ar</b><br>18 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>Na</b><br>11 | <b>Mg</b><br>12 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 | <b>Sc</b><br>21 | <b>Ti</b><br>22  | <b>V</b><br>23   | <b>Cr</b><br>24  | <b>Mn</b><br>25  | <b>Fe</b><br>26 | <b>Co</b><br>27 | <b>Ni</b><br>28 | <b>Cu</b><br>29 | <b>Zn</b><br>30 | <b>Ga</b><br>31 | <b>Ge</b><br>32 | <b>As</b><br>33 | <b>Se</b><br>34 | <b>Br</b><br>35 | <b>Kr</b><br>36 |
| <b>Rb</b><br>37 | <b>Sr</b><br>38 | <b>Y</b><br>39  | <b>Zr</b><br>40 | <b>Nb</b><br>41 | <b>Mo</b><br>42 | <b>Tc</b><br>43 | <b>Ru</b><br>44 | <b>Rh</b><br>45 | <b>Pd</b><br>46 | <b>Ag</b><br>47 | <b>Cd</b><br>48 | <b>In</b><br>49 | <b>Sn</b><br>50  | <b>Sb</b><br>51  | <b>Te</b><br>52  | <b>I</b><br>53   | <b>Xe</b><br>54 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>Cs</b><br>55 | <b>Ba</b><br>56 | 57-71           | <b>Hf</b><br>72 | <b>Ta</b><br>73 | <b>W</b><br>74  | <b>Re</b><br>75 | <b>Os</b><br>76 | <b>Ir</b><br>77 | <b>Pt</b><br>78 | <b>Au</b><br>79 | <b>Hg</b><br>80 | <b>Tl</b><br>81 | <b>Pb</b><br>82  | <b>Bi</b><br>83  | <b>Po</b><br>84  | <b>At</b><br>85  | <b>Rn</b><br>86 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>Fr</b><br>87 | <b>Ra</b><br>88 | <b>Ac</b><br>89 | <b>Th</b><br>90 | <b>Pa</b><br>91 | <b>U</b><br>92  | <b>Np</b><br>93 | <b>Pu</b><br>94 | <b>Am</b><br>95 | <b>Cm</b><br>96 | <b>Bk</b><br>97 | <b>Cf</b><br>98 | <b>Es</b><br>99 | <b>Fm</b><br>100 | <b>Md</b><br>101 | <b>No</b><br>102 | <b>Lr</b><br>103 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 57-71           | <b>La</b><br>57 | <b>Ce</b><br>58 | <b>Pr</b><br>59 | <b>Nd</b><br>60 | <b>Pm</b><br>61 | <b>Sm</b><br>62 | <b>Eu</b><br>63 | <b>Gd</b><br>64 | <b>Tb</b><br>65 | <b>Dy</b><br>66 | <b>Ho</b><br>67 | <b>Er</b><br>68 | <b>Tm</b><br>69  | <b>Yb</b><br>70  | <b>Lu</b><br>71  |                  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

FALLA DE ORIGEN





Apéndice C. Valores de relaciones de salto entre bordes de absorción  $K$  y  $LIII$ ,  $J$ , y  $[I - 1L]$

| Elemento | bordo K |        | bordo LIII |        |
|----------|---------|--------|------------|--------|
|          | J       | I - 1L | J          | I - 1L |
| 4-Be     | 37      | 0.970  | --         | --     |
| 5-B      | 28.3    | 0.943  | --         | --     |
| 6-C      | 24.2    | 0.939  | --         | --     |
| 7-N      | 21.4    | 0.933  | --         | --     |
| 8-O      | 19.3    | 0.928  | --         | --     |
| 9-F      | 17.5    | 0.923  | --         | --     |
| 10-Ne    | 15.91   | 0.917  | --         | --     |
| 11-Na    | 14.78   | 0.912  | --         | --     |
| 12-Mg    | 13.63   | 0.917  | --         | --     |
| 13-Al    | 12.68   | 0.921  | --         | --     |
| 14-Si    | 11.89   | 0.916  | --         | --     |
| 15-P     | 11.18   | 0.911  | --         | --     |
| 16-S     | 10.33   | 0.913  | --         | --     |
| 17-Cl    | 9.47    | 0.915  | --         | --     |
| 18-Ar    | 9.01    | 0.919  | --         | --     |
| 19-K     | 8.34    | 0.927  | --         | --     |
| 20-Ca    | 7.11    | 0.929  | --         | --     |
| 21-Sc    | 5.58    | 0.933  | --         | --     |
| 22-Ti    | 5.53    | 0.935  | --         | --     |
| 23-V     | 4.77    | 0.936  | --         | --     |
| 24-Cr    | 4.78    | 0.935  | --         | --     |
| 25-Mn    | 4.61    | 0.934  | --         | --     |
| 26-Fe    | 4.23    | 0.933  | --         | --     |
| 27-Co    | 4.38    | 0.931  | --         | --     |
| 28-Ni    | 3.85    | 0.933  | 2.77       | 0.679  |
| 29-Cu    | 3.96    | 0.934  | 2.87       | 0.652  |
| 30-Zn    | 3.60    | 0.928  | 3.04       | 0.726  |

FALLA DE ORIGEN

Apéndice C. Valores de relaciones de salto entre bordes de absorción K y LIII, J. y (I - I/4)  
(continuación)

| Elemento | bordo K |         | bordo L III |         | Elemento | bordo K |         | bordo L III |         |
|----------|---------|---------|-------------|---------|----------|---------|---------|-------------|---------|
|          | J       | I - I/4 | J           | I - I/4 |          | J       | I - I/4 | J           | I - I/4 |
| 11-Ga    | 7.40    | 0.865   | 5.67        | 0.824   | 61-Pm    | 5.91    | 0.831   | 2.70        | 0.630   |
| 12-Ge    | 7.23    | 0.862   | 5.70        | 0.825   | 62-Sm    | 5.79    | 0.827   | 2.68        | 0.627   |
| 13-As    | 7.19    | 0.861   | 4.88        | 0.791   | 63-Eu    | 5.69    | 0.824   | 2.72        | 0.633   |
| 14-Se    | 6.88    | 0.855   | 4.59        | 0.782   | 64-Gd    | 5.77    | 0.827   | 2.70        | 0.630   |
| 15-Br    | 6.12    | 0.837   | 4.38        | 0.781   | 65-Tb    | 5.52    | 0.819   | 2.71        | 0.631   |
| 16-Kr    | 7.04    | 0.854   | 4.17        | 0.760   | 66-Dy    | 5.48    | 0.818   | 2.75        | 0.636   |
| 17-Rb    | 6.83    | 0.854   | 4.22        | 0.763   | 67-Ho    | 5.33    | 0.812   | 2.86        | 0.650   |
| 18-Sr    | 7.06    | 0.858   | 3.91        | 0.744   | 68-Er    | 5.50    | 0.814   | 2.93        | 0.659   |
| 19-Y     | 6.93    | 0.851   | 4.04        | 0.752   | 69-Tm    | 5.34    | 0.813   | 2.76        | 0.637   |
| 40-Zr    | 6.75    | 0.852   | 3.98        | 0.748   | 70-Yb    | 5.19    | 0.807   | 2.57        | 0.611   |
| 11-Nb    | 7.13    | 0.860   | 3.77        | 0.725   | 71-Lu    | 5.22    | 0.808   | 2.62        | 0.618   |
| 12-Mo    | 6.97    | 0.856   | 3.66        | 0.724   | 72-Hf    | 5.45    | 0.816   | 2.42        | 0.586   |
| 13-Tc    | 6.90    | 0.855   | 3.39        | 0.722   | 73-Ta    | 5.02    | 0.801   | 2.60        | 0.615   |
| 44-Ru    | 6.76    | 0.852   | 3.43        | 0.708   | 74-W     | 5.12    | 0.805   | 2.62        | 0.618   |
| 45-Rh    | 6.53    | 0.847   | 3.72        | 0.731   | 75-Re    | 4.79    | 0.791   | 2.68        | 0.626   |
| 46-Pd    | 6.93    | 0.856   | 3.40        | 0.706   | 76-Os    | 5.06    | 0.803   | 2.53        | 0.605   |
| 47-Ag    | 6.58    | 0.848   | 3.22        | 0.690   | 77-Ir    | 5.18    | 0.807   | 2.39        | 0.581   |
| 48-Cd    | 6.50    | 0.846   | 3.25        | 0.692   | 78-Pt    | 5.12    | 0.805   | 2.63        | 0.620   |
| 49-In    | 6.26    | 0.840   | 3.25        | 0.693   | 79-Au    | 4.92    | 0.797   | 2.44        | 0.590   |
| 50-Sn    | 6.47    | 0.845   | 3.06        | 0.673   | 80-Hg    | 5.02    | 0.801   | 2.40        | 0.583   |
| 51-Sb    | 6.35    | 0.843   | 2.94        | 0.660   | 81-Tl    | 4.88    | 0.795   | 2.50        | 0.600   |
| 52-Te    | 6.21    | 0.839   | 2.98        | 0.664   | 82-Pb    | 4.79    | 0.791   | 2.47        | 0.591   |
| 53-I     | 6.16    | 0.838   | 2.86        | 0.650   | 83-Bi    | 4.73    | 0.788   | 2.34        | 0.572   |
| 54-Xe    | 6.08    | 0.835   | 2.86        | 0.651   | 86-Rn    | 4.72    | 0.788   | 2.34        | 0.573   |
| 55-Cs    | 5.95    | 0.832   | 2.85        | 0.649   | 90-Th    | 4.39    | 0.772   | 2.39        | 0.581   |
| 56-Ba    | 5.80    | 0.828   | 2.84        | 0.648   | 92-U     | 4.41    | 0.773   | 2.28        | 0.562   |
| 57-La    | 6.05    | 0.833   | 2.72        | 0.632   | 94-Pu    | 4.53    | 0.779   | 2.25        | 0.556   |
| 58-Ce    | 5.90    | 0.830   | 2.74        | 0.635   |          |         |         |             |         |
| 59-Pr    | 5.82    | 0.828   | 2.70        | 0.629   |          |         |         |             |         |
| 60-Nd    | 5.99    | 0.833   | 2.66        | 0.624   |          |         |         |             |         |

FALLA DE ORIGEN

Apéndice D. Valores promedio de rendimientos fluorescentes K, L, M de elementos químicos

| Elemento | K     | L     | M     | Elemento | K     | L     | M     |
|----------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|
| 6-C      | 0.001 | —     | —     | 54-Xe    | 0.876 | 0.110 | 0.003 |
| 7-N      | 0.002 | —     | —     | 55-Cs    | 0.882 | 0.118 | 0.004 |
| 8-O      | 0.003 | —     | —     | 56-Ba    | 0.888 | 0.126 | 0.004 |
| 9-F      | 0.005 | —     | —     | 57-La    | 0.893 | 0.135 | 0.004 |
| 10-Ne    | 0.008 | —     | —     | 58-Ce    | 0.898 | 0.143 | 0.005 |
| 11-Na    | 0.013 | —     | —     | 59-Pr    | 0.902 | 0.152 | 0.005 |
| 12-Mg    | 0.019 | —     | —     | 60-Nd    | 0.907 | 0.161 | 0.006 |
| 13-Al    | 0.026 | —     | —     | 61-Pm    | 0.911 | 0.171 | 0.006 |
| 14-Si    | 0.036 | —     | —     | 62-Sm    | 0.915 | 0.180 | 0.007 |
| 15-P     | 0.047 | —     | —     | 63-Eu    | 0.918 | 0.190 | 0.007 |
| 16-S     | 0.061 | —     | —     | 64-Gd    | 0.921 | 0.200 | 0.008 |
| 17-Cl    | 0.078 | —     | —     | 65-Tb    | 0.924 | 0.210 | 0.009 |
| 18-Ar    | 0.097 | —     | —     | 66-Dy    | 0.927 | 0.220 | 0.009 |
| 19-K     | 0.118 | —     | —     | 67-Ho    | 0.930 | 0.231 | 0.010 |
| 20-Ca    | 0.142 | 0.001 | —     | 68-Er    | 0.932 | 0.240 | 0.011 |
| 21-Sc    | 0.168 | 0.001 | —     | 69-Tm    | 0.934 | 0.251 | 0.012 |
| 22-Ti    | 0.197 | 0.001 | —     | 70-Yb    | 0.937 | 0.262 | 0.013 |
| 23-V     | 0.227 | 0.002 | —     | 71-Lu    | 0.939 | 0.272 | 0.014 |
| 24-Cr    | 0.258 | 0.002 | —     | 72-Hf    | 0.941 | 0.283 | 0.015 |
| 25-Mn    | 0.291 | 0.003 | —     | 73-Ta    | 0.942 | 0.293 | 0.016 |
| 26-Fe    | 0.324 | 0.003 | —     | 74-W     | 0.944 | 0.304 | 0.018 |
| 27-Co    | 0.358 | 0.004 | —     | 75-Re    | 0.945 | 0.314 | 0.019 |
| 28-Ni    | 0.392 | 0.005 | —     | 76-Os    | 0.947 | 0.325 | 0.020 |
| 29-Cu    | 0.425 | 0.006 | —     | 77-Ir    | 0.948 | 0.335 | 0.022 |
| 30-Zn    | 0.458 | 0.007 | —     | 78-Pt    | 0.949 | 0.345 | 0.024 |
| 31-Ga    | 0.489 | 0.009 | —     | 79-Au    | 0.951 | 0.356 | 0.026 |
| 32-Ge    | 0.520 | 0.010 | —     | 80-Hg    | 0.952 | 0.366 | 0.028 |
| 33-As    | 0.549 | 0.012 | —     | 81-Tl    | 0.953 | 0.376 | 0.030 |
| 34-Se    | 0.577 | 0.014 | —     | 82-Pb    | 0.954 | 0.386 | 0.032 |
| 35-Br    | 0.604 | 0.016 | —     | 83-Bi    | 0.954 | 0.396 | 0.034 |
| 36-Kr    | 0.629 | 0.019 | —     | 84-Po    | 0.955 | 0.405 | 0.037 |
| 37-Rb    | 0.653 | 0.021 | 0.001 | 85-Ai    | 0.956 | 0.415 | 0.040 |
| 38-Sr    | 0.675 | 0.024 | 0.001 | 86-Rn    | 0.957 | 0.425 | 0.043 |
| 39-Y     | 0.695 | 0.027 | 0.001 | 87-Fr    | 0.957 | 0.434 | 0.046 |
| 40-Zr    | 0.715 | 0.031 | 0.001 | 88-Ra    | 0.958 | 0.443 | 0.049 |
| 41-Nb    | 0.732 | 0.035 | 0.001 | 89-Ac    | 0.958 | 0.452 | 0.052 |
| 42-Mo    | 0.749 | 0.039 | 0.001 | 90-Th    | 0.959 | 0.461 | 0.056 |
| 43-Tc    | 0.765 | 0.043 | 0.001 | 91-Pa    | 0.959 | 0.469 | 0.060 |
| 44-Ru    | 0.779 | 0.047 | 0.001 | 92-U     | 0.960 | 0.478 | 0.064 |
| 45-Rh    | 0.792 | 0.052 | 0.001 | 93-Np    | 0.960 | 0.486 | 0.068 |
| 46-Pd    | 0.805 | 0.058 | 0.001 | 94-Pu    | 0.960 | 0.494 | 0.073 |
| 47-Ag    | 0.816 | 0.063 | 0.002 | 95-Am    | 0.960 | 0.502 | 0.077 |
| 48-Cd    | 0.827 | 0.069 | 0.002 | 96-Cm    | 0.961 | 0.510 | 0.083 |
| 49-In    | 0.836 | 0.075 | 0.002 | 97-Bk    | 0.961 | 0.517 | 0.088 |
| 50-Sn    | 0.845 | 0.081 | 0.002 | 98-Cf    | 0.961 | 0.524 | 0.093 |
| 51-Sb    | 0.854 | 0.088 | 0.002 | 99-Es    | 0.961 | 0.531 | 0.099 |
| 52-Te    | 0.862 | 0.095 | 0.003 | 100-Fm   | 0.961 | 0.538 | 0.106 |
| 53-I     | 0.869 | 0.102 | 0.003 |          |       |       |       |

FALLA DE ORIGEN

Apéndice E. Selección de fuente por rango preferencial de elementos

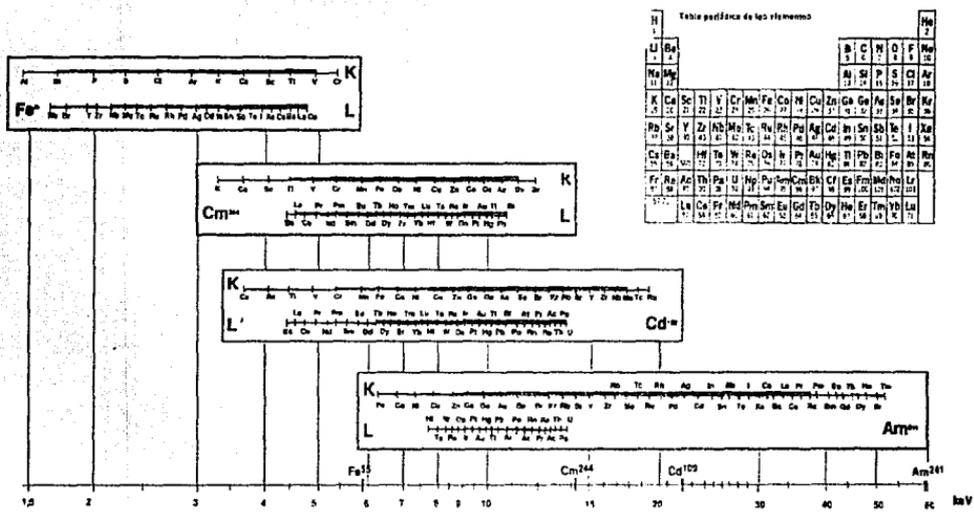


Tabela periódica de los elementos

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| 1  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 18 |
| 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  |     |     |    |
| 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28  | 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  | 36  |    |
| 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46  | 47  | 48  | 49  | 50  | 51  | 52  | 53  | 54  |    |
| 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  | 71  | 72  |    |
| 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82  | 83  | 84  | 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  |    |
| 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 |    |

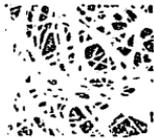


| Modelo | energía (keV) | E=Z <sup>2</sup> | Elementos preferidos   | Detalle  |
|--------|---------------|------------------|--|--|
| PC-55  | 22            | 484              | Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu | Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu |
| CP-244 | 116           | 1332             | Am, Pu, U, Th, Pa, Ac, Ra, Fr, Rn, Po, At, Bi, Pb, Tl, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu                                 | Am, Pu, U, Th, Pa, Ac, Ra, Fr, Rn, Po, At, Bi, Pb, Tl, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu                                 |
| CO-109 | 13            | 169              | Cd, Zn, Ga, Ge, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu             | Cd, Zn, Ga, Ge, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu             |
| AM-241 | 43            | 371              | Am, Pu, U, Th, Pa, Ac, Ra, Fr, Rn, Po, At, Bi, Pb, Tl, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu                                 | Am, Pu, U, Th, Pa, Ac, Ra, Fr, Rn, Po, At, Bi, Pb, Tl, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu                                 |

FALLA DE ORIGEN

**Apendice F. Copia de una página de un catálogo "Gelman Sciences", donde se muestra la estructura de "filtros de profundidad".**

**Depth Filter Media/Preilters**



**Type A/E Glass Fiber Filter:**  
Ideal for gravimetric analysis of air pollutants and air standard filter testing water for dissolved and suspended solids. A/E Glass also meets the requirements for EPA Method 1310, EP Toxicity Testing Filter Paper. Each filter is baked at 482°C (900°F) to burn off organic materials.  
•Composition: Borosilicate glass fiber without binder.  
•Liquid Nominal Rating (95%) 1 µm

| Product Number | Diameter/Dimensions          | Packaging |
|----------------|------------------------------|-----------|
| 61628          | 13 mm                        | 500/pkg   |
| 61632          | 25 mm                        | 500/pkg   |
| 61664          | 35 mm                        | 100/pkg   |
| 61655          | 31 mm                        | 500/pkg   |
| 61631          | 41 mm                        | 100/pkg   |
| 61632          | 50 mm                        | 100/pkg   |
| 61663          | 78 mm                        | 100/pkg   |
| 61664          | 90 mm                        | 100/pkg   |
| 61633          | 110 mm                       | 100/pkg   |
| 61655          | 124 mm                       | 100/pkg   |
| 61663          | 137 mm                       | 100/pkg   |
| 61632          | 147 mm                       | 100/pkg   |
| 61675          | 257 mm                       | 100/pkg   |
| 61636          | 253 mm                       | 100/pkg   |
| 61637          | 231 mm                       | 100/pkg   |
| 61638          | 273 x 254 mm<br>(10 x 10 in) | 100/pkg   |

**Metragard and Extra Thick Glass Fiber Filter:**  
An excellent depth filter medium for aqueous filter pads. Its unique porulating membrane structure, with liquids that contain suspended amounts of proteinaceous matter. Metragard is also suitable for use in EPA Method 1310 (EP Toxicity Testing).  
•High contaminant holding capacity. Allows for use of long pressure bursts.  
•Composition: Ultrafine glass fiber with acrylic binder (binder is 5% of total dry weight).  
•Liquid Nominal Rating (95%) 1 µm

| Metragard Product Number | Diameter | Packaging |
|--------------------------|----------|-----------|
| 6470                     | 47 mm    | 100/pkg   |
| 6482                     | 75 mm    | 100/pkg   |
| 6463                     | 142 mm   | 50/pkg    |

**Extra Thick Glass Fiber Filter Product:**

| Product Number | Diameter | Packaging |
|----------------|----------|-----------|
| 66013          | 13 mm    | 100/pkg   |
| 66075          | 25 mm    | 100/pkg   |
| 66076          | 47 mm    | 100/pkg   |
| 66065          | 121 mm   | 50/pkg    |
| 66065          | 142 mm   | 50/pkg    |
| 66085          | 251 mm   | 25/pkg    |
| 66082          | 253 mm   | 25/pkg    |

**TULP Glass Fiber Filter:**  
Designed to meet non-MSDS 0.5 µm pore size requirements for use in US EPA Method 1310 Toxicity Determination Testing Procedure (TULP) for volatile non-volatile and semi-volatile analysis.  
•Binder free. No added extractables to compromise sample.  
•Suitable for use in US EPA Method 1311 TULP extraction.  
•Composition: Borosilicate glass fiber without binder.  
•0.7 µm liquid nominal rating

| Product Number | Diameter | Packaging |
|----------------|----------|-----------|
| 6729           | 40 mm    | 500/pkg   |
| 6730           | 110 mm   | 100/pkg   |
| 6736           | 47 mm    | 50/pkg    |

**Polypropylene Separators:**  
Virtually inert to chemical and biological agents. These filters withstand laboratory such as organic nitric acids, concentrated acids or alkaline endoxides. They are excellent for use in Baffler funnels for gross laboratory filtration. When used as filter separators, Polypropylene Separators provide a channeling effect for the liquid thereby increasing overall filter flow rate.  
•Possess high chemical resistance.  
•Provide outstanding wet strength. Can be folded or handled the same as laboratory paper.  
•Simple water washable.  
•With heat stable, washable sockets.  
•Can be used to separate the two, stacked filter in a single filter holder in a serial filtration situation.  
•Composition: Polypropylene.  
•Autoclavable or EO sterilizable

| Product Number | Diameter | Packaging |
|----------------|----------|-----------|
| 61756          | 25 mm    | 500/pkg   |
| 61757          | 47 mm    | 100/pkg   |
| 61729          | 121 mm   | 100/pkg   |
| 61722          | 142 mm   | 100/pkg   |
| 61761          | 253 mm   | 100/pkg   |
| 61753          | 253 mm   | 100/pkg   |

**FALLA DE ORIGEN**

## REFERENCIAS

1. Bertin Eugene P., "Principles and Practice of x-ray Spectrometric Analysis", New York, IV edition, Plenum Press, (1984)
2. Volchok Herbert L. and De Pianque G (ed. by), "EML: PROCEDURES MANUAL, prepared by the staff of the Environmental Measurements Laboratory", New York, 26th edition, AOS, (1983)
3. Beiser A., "Conceptos de Física Moderna", Mc Graw Hill, México, 2da edición, (1989)
4. Amersham, "Industrial Gauging and Analytical Instrumentation Sources", Amersham, U.K., (July 1986)
5. Giauque Robert D., Goulding Fred S., Jaklevic Joseph M., and Pehl Richard H., "Trace Element Determination with Semiconductor Detector X-Ray Spectrometers", *Analytical Chemistry*, 45, (4), April 1973, p. 671-681
6. EG&G Ortec, SLP Series Lithium-Drifted Silicon Low-Energy Photon Spectrometer, "Solid-State Photon Detector. Operators Manual", USA.
7. EG&G Ortec, "Model 659, 5 Kv Detector Bias Supply Operating and Service Manual", USA.
8. Annual Book of ASTM Standards, "ASTM-E-1060-85 (reapproved 1989): Standard Practice for Interlaboratory Testing of Spectrochemical Methods of Analysis"
9. Physics Section PCI Laboratory Seibersdorf - IAEA in collaboration with University of Antwerp UIA, "QXAS User Manuals: Quantitative X-ray Analysis System", Seibersdorf Austria, (1993)
10. Gilfrich J.V. and Birks L. S., "Estimation of Detection Limits in X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Analytical Chemistry*", 56, (1), January 1984, p. 77-79
11. Series II Personal Computer Analyzer. Operation and Instruction Manual. The NUCleus, Inc. April 1990
12. He Fei and Van Espen J., "General Approach for Quantitative Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis Based on Fundamental Parameters", *Analytical Chemistry*, 63, 1991, p. 2237-2244.
13. Annual Book of ASTM Standards, "ASTM-E-1361-90: Standard Guide for Correction of Inter-element Effects in X-Ray Spectrometric Analysis"
14. Criss J. W., "Particle Size and Composition Effects in X-Ray Fluorescence Analysis of Pollution Samples", *Analytical Chemistry*, 48, (1), January 1976, 179-186

15. Lodge James P. Jr, "Methods of Air Sampling and Analysis", 3rd edition, Chelsea Michigan, Lewis Publisher, 1989
16. Gaceta Ecológica, Volumen III, número 18, Noviembre, (1991)
17. EPA-600/8-83/028aF - Air Quality Criteria for Lead, Volume I of IV, U.S. Environmental Protection Agency, June 1986
18. Perry Robert H. y Chilton Cecil H., "Biblioteca del Ingeniero Químico", México, V edición, Volúmen I, Mc Graw Hill, (1986)
19. Dulka Joseph J. and Risby Terence H., "Ultrace Metals in Some Environmental and Biological Systems", *Analytical Chemistry*, 48, (8), July 1975, p. 640A - 653A.
20. Davis D. W., Reynolds R. L. Tsou G. C. and Zafonte Leo., "Filter Attenuation Corrections for the X-ray Fluorescence Analysis of Atmospheric Aerosols", *Analytical Chemistry*, 49, November 1977, p. 1990 - 1993
21. Barbiaux Martha, "Characterization of Respirable Particulate Matter in Mexico City, Mexico", Thesis submitted as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Public Health Sciences in the Graduate College of the University of Illinois at Chicago, Chicago Illinois, (1990)
22. Dzubay T.G. and Nelson R. O., "Self Absorption Corrections for X-ray Fluorescence Analysis of Aerosols", *Advances in X-ray Analysis*, 18, (1974), p. 619-631
23. Lartigue J, Muñoz G. y Navarrete M., "Análisis Cualitativo por Fluorescencia de rayos x de impurezas en materiales utilizados como filtros de aire", *Revista de la Sociedad Química de México*, 39, 107-113, (1995)
24. ISO/TC 146/SC 2 N 51. Work place atmospheres - Determination of lead and particulate lead compounds by atomic absorption spectrophotometry, 1984-01-04
25. Hammerlet R.H., Marsh R. H., Rengan K., Giauque R. D., Jaklevic J. M., - "Test of X-Ray Fluorescence Spectrometry as a Method for Analysis of the Elemental Composition of Atmospheric Aerosols" - *Analytical Chemistry*, 45, p. 1939, (1978)
26. Gilfrich J. V., Burkhalter P. G. and Birks L. S.- "X-Ray Spectrometry for Particulate Air Pollution - A Quantitative Comparison of Techniques", *Analytical Chemistry*, 45, October 1973, p. 2002 - 2009
27. Folleto "Specifications Model 902A Electron Capture Detector" para uso técnico y de publicidad para el detector, Hewlett Packard, Avondale , Pennsylvania, USA, (1990).

28. Attix Frank Herbert.- "Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry", New York, John Wiley and Sons, (1980).

29. Licencia para uso y posesión de material radiactivo a favor del Laboratorio de Bacteriología y Físicoquímica de la Dirección de Prevención y Control de la Contaminación. Núm: AOO.200/761/94. Exp. 1536. Fecha de expedición: 8 de julio de 1994. Fecha de vencimiento: 8 de julio de 1996.