



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**  
**Centro de Ciencias de la Atmósfera**

**Determinación de contenidos de elementos (con número atómico mayor que 13) sobre muestras ambientales con un Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía.**

**T E S I S**

**QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

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

**ALBERTO ANTONIO ESPINOSA GUZMÁN**

**JURADO EXAMINADOR**

- 1) Dr. Javier Miranda Martín del Campo, Instituto de Física, UNAM.
- 2) Dra. Alicia Negrón Mendoza, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
- 3) Dra. Telma Castro Romero, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.
- 4) Dr. Pedro Ávila Pérez, Instituto de Nacional de Investigaciones Nucleares. ININ.
- 5) Dr. Rodolfo Sosa Echeverría, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

**COMITÉ TUTORAL:**

Dra. Elizabeth Vega Rangel, Instituto Mexicano del Petróleo, IMP  
Dra. Telma Castro Romero, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

# Índice General

<b>Objetivos</b>	<b>X</b>
<b>Lista de abreviaturas</b>	<b>XI</b>
<b>Resumen</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Referencias</b>	<b>5</b>
<b>2. Métodos instrumentales de análisis</b>	<b>7</b>
2.1. Clasificación de los métodos analíticos . . . . .	8
2.2. Métodos espectrométricos . . . . .	9
2.3. Técnicas multielementales en el análisis de aerosoles atmosféricos . . . . .	11
2.3.1. Técnicas destructivas en el análisis elemental . . . . .	11
2.3.2. Técnicas No destructivas en el análisis elemental . . . . .	12
2.4. Comparación entre técnicas multielementales . . . . .	12
2.4.1. Análisis instrumental por activación de neutrones (INAA) . . . . .	15
2.4.2. Fluorescencia de rayos X (XRF) . . . . .	15
2.4.3. Emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) . . . . .	16
2.4.4. Espectroscopía de electrones . . . . .	18
<b>Referencias</b>	<b>20</b>
<b>3. Fluorescencia de Rayos X (XRF)</b>	<b>23</b>
3.1. Introducción . . . . .	23
3.2. Propiedades de los rayos X . . . . .	23

3.3. Emisión de rayos X continuos . . . . .	24
3.4. Emisión de rayos X característicos . . . . .	25
3.4.1. Espectro de rayos X característicos . . . . .	25
3.4.2. Efecto Auger . . . . .	26
3.4.3. Producción de fluorescencia de rayos X . . . . .	27
3.5. Atenuación de rayos X con la materia . . . . .	27
3.6. Efecto fotoeléctrico . . . . .	30
3.7. Líneas características de los rayos X . . . . .	31
3.8. Dispersión y difracción . . . . .	32
3.9. Métodos de análisis cuantitativos para XRF . . . . .	33
3.10. Instrumentación para la aplicación de XRF . . . . .	34
3.11. Fuentes de rayos X . . . . .	34
3.11.1. Tubos de rayos X . . . . .	35
3.11.2. Fuentes radiactivas . . . . .	36
3.12. Técnicas por fluorescencia de rayos X . . . . .	37
3.12.1. Fluorescencia de rayos X por dispersión en longitud de onda (WDXRF) . . . . .	37
3.12.2. Fluorescencia de rayos X por dispersión en energía (EDXRF) . . . . .	38
3.12.3. Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TRXRF) . . . . .	39
3.12.4. Análisis con micro-fluorescencia de rayos X ( $\mu$ XRF) . . . . .	40
3.13. Tipos de espectrómetros . . . . .	41
3.14. Ventajas y desventajas de XRF . . . . .	42
<b>Referencias</b>	<b>44</b>
<b>4. Diseño y construcción de un espectrómetro por Dispersión en Energía</b>	<b>46</b>
4.1. Descripción del espectrómetro de fluorescencia de rayos X . . . . .	46
4.2. Características del espectrómetro de rayos X . . . . .	46
4.3. Componentes de un EDS-XRF . . . . .	48
4.4. Construcción de un EDS . . . . .	50
4.4.1. Primera etapa . . . . .	50
4.5. Construcción de un espectrómetro por dispersión en energía (EDS) (Segunda etapa) . . . . .	53
4.6. Construcción de la cámara de irradiación . . . . .	53
4.6.1. Fuente de excitación . . . . .	55



4.6.2. Posicionador de muestras . . . . .	55
4.6.3. Detectores de rayos X . . . . .	57
4.7. Espectrómetro de rayos X . . . . .	57
4.8. Tipos de muestras . . . . .	59
4.9. Muestreo blancos delgados . . . . .	60
4.9.1. Diseño de experimentos para blancos intermedios. . . . .	60
4.10. Muestreo sobre blancos gruesos . . . . .	61
4.10.1. Diseño de experimento en polvos de la ZMVM . . . . .	61
4.10.2. Diseño de experimento en polvos del desierto de Chihuahua . . . . .	62
<b>Referencias</b>	<b>64</b>
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>66</b>
5.1. Caracterización del espectrómetro . . . . .	66
5.2. Determinación del tamaño de haz . . . . .	67
5.3. Determinación de la eficiencia de los detectores . . . . .	69
5.3.1. Blancos delgados . . . . .	69
5.4. Cálculo de las concentraciones elementales de blancos delgados . . . . .	71
5.4.1. Límites de detección . . . . .	72
5.4.2. Blancos gruesos . . . . .	72
5.5. Cálculo de las concentraciones elementales de blancos gruesos . . . . .	74
5.6. Caracterización de filtros . . . . .	74
5.7. Análisis de blancos delgados . . . . .	75
5.8. Aplicaciones desarrolladas con el EDS en estudios ambientales. . . . .	77
5.9. EDS, como apoyo en estudios ambientales . . . . .	80
5.9.1. Espectrómetro de rayos X, una herramienta útil en el estudios de partículas suspendidas en el Valle de México . . . . .	80
5.10. Blancos Intermedios y Gruesos . . . . .	81
5.10.1. Blancos intermedios . . . . .	81
5.11. Blancos gruesos . . . . .	83
5.11.1. Fuente radiactiva como fuente de radiación primaria. . . . .	83
5.12. Resultados con fuente de $^{241}\text{Am}$ . . . . .	84
5.13. Resultados con tubo de rayos X . . . . .	86

---

5.14. Análisis con muestras de lantanoides por medio de sus líneas L . . . . .	86
5.15. Propuesta de análisis para trazadores de aerosoles atmosféricos . . . . .	88
5.16. Muestras de polvos del desierto de Chihuahua . . . . .	90
5.17. Análisis elemental de polvos con origen en la Ciudad de México . . . . .	91
5.18. Resultados y discusión . . . . .	92
5.19. Proyectos y aplicaciones a desarrollar en el futuro. . . . .	96
<b>Referencias</b>	<b>97</b>
<b>6. Conclusiones</b>	<b>102</b>
<b>Recomendaciones</b>	<b>105</b>

# Lista de figuras

3.1.	Diagrama parcial de los niveles de energía mostrando transiciones que originan algunas de las líneas K y L [1]. . . . .	26
3.2.	Interacción de los rayos X con la materia . . . . .	28
3.3.	Coefficiente de atenuación de masa $\mu$ de diferentes elementos químicos [10]. . . . .	29
3.4.	La ionización fotoeléctrica puede ser seguida por procesos de relajación radiativa, provocando la emisión fluorescente de rayos X característicos o relajación no radiativa, que implica la emisión de electrones Auger [10]. . . . .	30
3.5.	Fotones de rayos X por dispersión de Compton [10]. . . . .	33
3.6.	Espectro de excitación policromático emitido por un tubo de rayos X con ánodo de Rh, operado a distintas diferencias de potencial. El espectro de excitación consiste en un proceso continuo de <i>bremstrahlung</i> , donde las líneas características del material del ánodo se superponen [10]. . . . .	35
3.7.	Sección transversal de un tubo de rayos X. . . . .	36
3.8.	Esquema de un espectrómetro WDXRF [10]. . . . .	38
3.9.	Representaciones de los diferentes arreglos para XRF. (a) Instrumentación de XRF con excitación directa, (b) instrumentación de XRF con un blanco secundario, (c) instrumentación de XRF con dispersión polarizada, empleando un arreglo geométrico (xyz) para irradiar la muestra [24]. . . . .	39
3.10.	Esquema de la configuración de un espectrómetro de TRXRF [10]. . . . .	40
3.11.	Esquema que muestra la configuración de un SRXRF [14]. . . . .	41
4.1.	Componentes y características principales de un EDS . . . . .	47
4.2.	Diagrama del espectrómetro de rayos X por dispersión en energía (EDS-RX). . . . .	48
4.3.	Diagrama del primer espectrómetro de rayos X utilizando una fuente de $^{241}\text{Am}$ para aplicar la técnica XRF. . . . .	50
4.4.	Imagen que muestra el primer diseño del EDS, empleando la fuente de $^{241}\text{Am}$ . . . . .	51
4.5.	Diagrama del espectrómetro de rayos X utilizando tubos de rayos X, para aplicar la técnica XRF. . . . .	52

4.6. Imagen que muestra el EDS empleando tubos rayos X y la correspondiente electrónica nuclear. . . . .	52
4.7. Cámara de vacío durante el proceso de construcción. . . . .	54
4.8. Diagrama de la cámara del espectrómetro de rayos X, indicando dimensiones y geometría para diferentes bridas, con una fotografía de la cámara de irradiación. . . . .	55
4.9. Diagrama del dispositivo posicionador de muestras diseñado para colocar marcos de 50 mm donde se montan los blancos. En la fotografía se observan dos posicionadores, el de alta y baja resolución (izquierda y derecha, respectivamente). . . . .	56
4.10. Diagrama del espectrómetro de rayos X, mostrando los dispositivos externos principales y su respectiva posición. La fotografía muestra una imagen real de la cámara de irradiación conectada a detectores, tubos de rayos X y sistema de vacío. . . . .	58
4.11. Imagen donde se observa el sistema completo del espectrómetro de rayos X por dispersión en energía. . . . .	59
5.1. Dispositivo ensamblado a partir de tiras de patrones de películas delgadas de la marca Micromatter. . . . .	67
5.2. Gráfica que muestra el número de fotones de las líneas $k\alpha$ de rayos X de Cu y Co, como función de la posición, que consiste en una tira de lámina delgada de Cu a lo largo del marco y otra lámina delgada de Co detrás de la anterior. Los espectros se obtuvieron irradiando con un tubo de Rh, a 50 kV y 200 $\mu$ A, durante 600 s. . . . .	68
5.3. Gráfica que muestra el número de fotones de las líneas $K\alpha$ de rayos X de Ti, Zn y Co, como función de la posición, que consiste en una lámina de Ti en la parte superior y una lámina delgada de Zn en la parte intermedia y otra tira delgada de Co en la parte inferior. Los espectros fueron obtenidos irradiando con un tubo de Rh, a 50 kV y 200 $\mu$ A, durante 600 s. . . . .	68
5.4. Curva de respuesta del detector de Si-PIN, para líneas $K\alpha$ y $L\alpha$ , con tubo de Rh y W en función del número atómico de patrones de películas delgadas marca Micromatter . . . . .	70
5.5. Curva de respuesta utilizando tubo de W con detector de Si-PIN o CdTe en función del número atómico de patrones de películas delgadas marca Micromatter . . . . .	71
5.6. Curvas de calibración obtenidas a partir de irradiar materiales de referencia certificados (CRM). Curva de respuesta para el elemento K por considerarse un elemento abundante en la corteza terrestre. . . . .	73
5.7. Curvas de calibración obtenidas a partir de irradiar materiales de referencia certificados (CRM). Curva de respuesta para Rb, elemento que se utiliza como trazador de contaminantes. Las curvas se obtuvieron irradiando con tubo de rayos X con ánodo de Rh, a 50 kV, 500 $\mu$ A, durante un tiempo de 1200 s. . . . .	73
5.8. Comparación de espectros de filtros de distintos materiales indicando la radiación de fondo obtenidos a partir de un análisis con la técnica de XRF, utilizando tubo de Rh a 50 kV, 500 $\mu$ A, con un tiempo de irradiación de 1200 s efectuado a presión atmosférica. . . . .	75
5.9. Espectro obtenido empleando tubo de rayos X con ánodo de W, detector de Si-PIN, sobre una muestra con contenido de aerosoles atmosféricos. . . . .	76

5.10. Espectro que se obtuvo al ser irradiado con tubo de W, con una corriente de 500 $\mu\text{A}$ , con una diferencia de potencial de 50 kV y un tiempo de irradiación de 600 s. Además, se empleó un vacío mecánico. . . . .	77
5.11. Espectro que se obtuvo al irradiar un filtro con contenido de aerosol atmosférico ( $PM_{10-2.5}$ ), proveniente del poniente de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, utilizando un tubo de Rayos X con ánodo de Rh, aplicando una diferencia de potencial de 50 kV y una corriente 500 $\mu\text{A}$ , además se empleó un tiempo de irradiación de 1200 s. . . . .	78
5.12. Comparación entre resultados obtenidos de las concentraciones de Ca en la fracción gruesa de $PM_{10}$ , usando tubo de Rh y W con detector de Si-PIN . . . . .	79
5.13. Comparación entre resultados obtenidos de las concentraciones de Ca en la fracción gruesa de $PM_{10}$ , usando tubo de W con detector de CdTe y tubo de Rh con detector de Si-PIN. . . . .	79
5.14. Comparación entre las concentraciones obtenidas de S en muestras de $PM_{2.5}$ a partir de realizar análisis con XRF y PIXE. . . . .	80
5.15. Espectro obtenido a partir de una muestra con contenido de lantanoides irradiado con una fuente de $^{241}\text{Am}$ . Para el análisis se empleó un colimador de Pb de 5 mm de diámetro y se recolectó el espectro durante 10 min. . . . .	85
5.16. Espectro obtenido a partir de una muestra con contenido de lantanoides irradiado con una fuente de $^{241}\text{Am}$ . Para el análisis se empleó un colimador de Pb de 5 mm de diámetro y se recolecto el espectro durante 10 min. . . . .	85
5.17. Espectro obtenido empleando tubo de rayos X con ánodo de W y detector de Si(Li), sobre una muestra que contiene $\text{ErF}_3$ empleando una corriente de 250 $\mu\text{A}$ , con una diferencia de potencial de 50 kV durante 300 s. . . . .	87
5.18. Espectro obtenido empleando tubo de rayos X con ánodo de W y detector de Si(Li), sobre una muestra que contiene $\text{PrF}_3$ bajo las mismas condiciones de irradiación y a presión atmosférica. . . . .	87
5.19. Espectro arrojado después de irradiar una muestra de material de referencia certificado SL-1 (NITS), con tubo de Rh a 50 kV, 500 $\mu\text{A}$ y con un tiempo de irradiación de 1200 s. . . . .	89
5.20. Espectro arrojado después de irradiar una muestra de polvo recolectada del Centro Histórico, con tubo de Rh a 50 kV, 500 $\mu\text{A}$ y con un tiempo de irradiación de 1200 s. . . . .	89
5.21. Curva de calibración para determinar el contenido de Mn en polvos, obtenida a partir de irradiar materiales de referencia certificados (MRC), con tubo de Rh, a 50 kV, 500 $\mu\text{A}$ , durante 1200 s. . . . .	92

# Lista de tablas

2.1. Métodos atómicos de emisión [3]. . . . .	9
2.2. Comparación de técnicas más comúnmente empleadas en el análisis de aerosoles [26]. . .	13
3.1. Principales líneas de Rayos X (notación IUPAC y Siegbahn) [11] . . . . .	32
3.2. Propiedades de algunas fuentes radiactivas usadas en el análisis con XRF [14] . . . . .	37
4.1. Componentes de un EDS-XRF . . . . .	49
4.2. Sitios de toma de muestras de suelos . . . . .	62
4.3. Sitios de donde se tomaron las muestras de polvos. . . . .	63
5.1. Condiciones que se utilizaron para determinar el tamaño de Haz del tubo de rayos X. . . .	67
5.2. Concentraciones elementales determinadas en muestras de humo de leña (porcentaje de la masa total depositada). . . . .	82
5.3. Características de la Fuente de Radiactiva. . . . .	83
5.4. Características de los comprimidos elaborados para irradiarse con fuente $^{241}\text{Am}$ . . . . .	84
5.5. Concentraciones elementales ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) obtenidas vía XRF sobre muestras de polvos provenientes de la zona norte de Chihuahua. Se utilizó Tubo de Rh a 50 kV y 500 $\mu\text{A}$ con detector de Si-PIN. . . . .	90
5.6. Concentraciones elementales promedio, Límites mínimos de detección (LMD) y las fases minerales determinadas en sólidos de la ZMVM con el EDS. . . . .	93
5.7. Concentraciones elementales promedio, Límites mínimos de detección (LMD) y las fases minerales determinadas en sólidos de la ZMVM con el EDS (continuación). . . . .	94
5.8. Cálculo de cociente de las concentraciones elementales en estudios de aerosoles atmosféricos y en sólidos en la ZMVM. . . . .	95

# Objetivo

Determinar la concentración elemental en muestras de polvos y aerosoles atmosféricos (aquéllos con número atómico mayor que 13), que presentan un diámetro aerodinámico medio menor que  $10 \mu m$  ( $PM_{10}$ ) y  $2.5 \mu m$  ( $PM_{2.5}$ ), provenientes de sitios urbanos, de suelos cercanos a dicho centro urbano, y de sitios con influencia de tormentas de polvo, mediante un Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía con la técnica Fluorescencia de Rayos X (XRF).

## Objetivos Parciales

- Desarrollo de un espectrómetro de rayos X por dispersión en energía, utilizando tubos de rayos X con ánodos de diferentes metales.
- Construcción de una cámara de irradiación que permita aplicar la técnica de XRF.
- Caracterización del espectrómetro por dispersión en energía por medio de patrones de referencia (blancos gruesos y delgados).
- Determinación de la concentración elemental sobre muestras de polvos y aerosoles atmosféricos.
- Realizar análisis de muestras empleando dos detectores simultáneamente para cubrir un intervalo de energías lo más amplio posible.
- Análisis de muestras ambientales (aerosoles atmosféricos y polvos) por medio del espectrómetro de rayos X.

## Hipótesis

Mediante un análisis multielemental empleando un espectrómetro de rayos X por dispersión en energía y aplicando la técnica de origen nuclear de XRF se pueden cuantificar contaminantes en muestras con contenido de polvos y en muestras con aerosoles atmosféricos en su estado elemental.

# Lista de abreviaturas

AAS (Espectrometría de absorción atómica)  
AES (Espectroscopía de electrones Auger)  
CRM (Material de referencia certificado)  
EDS (Espectrómetro en dispersión en energía)  
EDSXRf (Fluorescencia de rayos X por dispersión en energía)  
EPMA (Análisis con microscopía de electrones)  
ERDA (Análisis por detección de retroceso elástico)  
ESCA (Análisis químico por espectroscopía de electrones)  
EXAFS (Estructura fina de absorción de rayos X extendida)  
IC (Cromatografía de iones)  
ICPS (Espectrometría de plasma acoplado inductivamente)  
ICP-MS (Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente)  
INAA (Análisis instrumental por activación de neutrones)  
NIST (National International of Standards and Technology)  
NRA (Análisis mediante reacciones nucleares)  
MS (Espectrometría de masas)  
OAEA (Organismo internacional de energía atómica)  
PESA (Dispersión elástica de protones)  
PIGE (Emisión de rayos gamma inducida)  
PIXE (Emisión de rayos X inducida por partículas)  
RBS (Retrodispersión de Rutherford)  
TXRF (Fluorescencia de rayos X de reflexión total)  
WDS (Espectrómetro por dispersión de longitud de onda)  
WDSXRf (Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda)  
XANES (Absorción de rayos X cerca de la estructura perimetral)



XPS (Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X)

XRF (Fluorescencia de rayos X)

$\mu$ XRF (micro-fluorescencia de rayos X)

# Resumen

Las técnicas analíticas por espectrometría son especialmente adecuadas para el estudio de las condiciones basales o de contaminantes del medio en diversas matrices y ambientes. Una de ellas es la Fluorescencia de Rayos X (XRF), que se aplica ampliamente a estos estudios por sus características para el análisis multielemental, de elevada sensibilidad, precisión y que requiere poca cantidad de muestra [1]. Además, esta técnica es apta para el análisis de elementos traza la cuál es muy útil para determinar los contenidos de elementos entre Ti y Zr, muy importantes en el análisis de suelos, aerosoles y en estudios de problemas de contaminación en aire.

El presente trabajo describe detalladamente la construcción de un espectrómetro de rayos X por dispersión en energía (EDS-RX) para aplicar la técnica de Fluorescencia de Rayos X en el estudio de muestras ambientales. También se describe en cada caso: el diseño, construcción y pruebas realizadas sobre el espectrómetro, así como las ventajas y desventajas que tiene y la comparación con otras técnicas basadas en rayos X.

El diseño y la construcción del nuevo espectrómetro de rayos X, permitió el uso de diferentes tipos de fuentes de radiación primaria, como una fuente radiactiva o tubos de Rayos X con ánodos de diferentes metales (por ejemplo: Rh y W) e incluso dicho dispositivo se puede acoplar a una línea de irradiación de un acelerador de partículas (como los que se encuentran en el Instituto de Física, UNAM). Entre las principales ventajas que presenta este espectrómetro es la posibilidad de intercambiar detectores (Si-PIN o CdTe) para mejorar la eficiencia de los diferentes intervalos de energías de rayos X detectables o incluso poder usar dos detectores simultáneamente (algo que no ocurre en equipos con características similares) dentro de una cámara de acero inoxidable que nos permite hacer vacío con el objeto de mejorar la eficiencia y sensibilidad de los análisis.

Estos estudios se pueden realizar en vacío o a presión atmosférica gracias a la construcción de la cámara de irradiación que fue un aspecto primordial en este proyecto, además que nos permitió aplicar la técnica de XRF. También, cuenta con la opción de irradiar diferentes tipos de muestras (filtros de diferentes materiales y comprimidos de polvos).

Por otra parte, el uso del espectrómetro no se limita a los análisis de elementos traza, sino que se puede brindar información en otras áreas. Ya que se pueden aplicar variantes en el dispositivo para aplicar la Fluorescencia de Rayos X Polarizados (PXRF), Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TRXRF) o acoplar el dispositivo a una línea de irradiación de un acelerador de partículas y no se descarta en el futuro hacer pruebas con muestras líquidas.

Una parte fundamental en el desarrollo éste trabajo fue la caracterización del espectrómetro, que se hizo mediante el análisis de patrones de películas delgadas y materiales de referencia certificados. Este espectrómetro se puede aplicar inicialmente en el análisis de blancos delgados, como son las muestras de aerosoles atmosféricos y polvos recolectados del suelo.

Durante el desarrollo del proyecto, una etapa también importante fue la aplicación del espectrómetro de rayos X sobre diferentes tipos de muestras para corroborar la viabilidad del procedimiento y determinar si los resultados arrojados por el equipo son confiables. Por tal motivo, se irradiaron filtros que contienen muestras de aerosoles atmosféricos con un diámetro de partícula aerodinámico menor que  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  depositados sobre distintas matrices y comprimidos de polvos provenientes del desierto de Chihuahua. En todos los casos las muestras ya se habían analizado con anterioridad por medio de otra técnica basada en rayos X, y dichos resultados sirvieron como referencia para los que se obtuvieron en este trabajo, siendo muy similares e incluso en algunas muestras se obtuvo una mejor respuesta y con buenos límites de detección.

Estos resultados brindaron la certeza que el procedimiento propuesto y el dispositivo empleado son adecuados para realizar este tipos de estudios. Por otra parte se cumplieron los objetivos planteados desde el inicio del proyecto que fueron el análisis de muestras con contenido de aerosoles atmosféricos, además se cumplió la premisa de detectar los elementos de interés (Al hasta Zr) para estudios en ciencias ambientales. En el caso de la muestras de polvo también se cumplió con el objetivo inicial de determinar elementos traza con buenos resultados e incluso en algunas muestras el espectrómetro fue capaz de identificar elementos que con otra técnica no fue posible.

Los análisis se realizaron empleando ambos tubos y utilizando variaciones de intensidad de corriente y diferencia potencial sobre las muestras, con el objetivo de determinar las mejores condiciones de análisis para cada matriz. También se hicieron distintos experimentos sobre la electrónica del dispositivo para verificar el buen funcionamiento de las partes, así fue que se pudo determinar la eficiencia de los detectores de CdTe, Si-PIN.

Dentro de este contexto el Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía es una herramienta útil para determinar el contenido de elementos traza en diversas matrices. Este dispositivo puede ayudar a realizar dichos análisis, ya que contiene todos los elementos para llevar a cabo análisis multielementales con resultados que tienen alta sensibilidad, reproducibilidad, buenos límites de detección, además, de no ser destructiva la técnica, y con tiempos cortos de análisis y bajos costos.

A partir de realizar estudios con el espectrómetro de rayos X se brindará información no sólo en áreas de física y las ciencias ambientales, sino también en ciencias biológicas o química de alimentos. Es importante señalar que no hay en México mucha experiencia en el desarrollo de los espectrómetros de rayos X.

# Capítulo 1

## Introducción

El concepto de ambiente abarca todo lo que rodea, afecta y condiciona la vida, incluida la sociedad humana en su conjunto. Comprende, el conjunto de valores naturales, sociales y culturales existentes en un lugar y un momento determinado. Es decir, no se trata sólo del espacio en el que se desarrolla la vida sino que incluye también seres vivos, objetos, agua, suelo, aire y las relaciones entre ellos, así como elementos tan intangibles como la cultura.

Según la definición de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente celebrada en Estocolmo en 1975: “El ambiente es el conjunto de los componentes físicos, químicos, biológicos y sociales capaces de causar efectos directos o indirectos, en un plazo corto o largo, sobre los seres vivos y las actividades humanas”.

Cuando el ambiente sufre una alteración por la presencia de sustancias químicas ajenas en alguno de sus conjuntos de manera natural o producidos por el hombre, se le denomina contaminación ambiental [2].

La contaminación del ambiente constituye uno de los problemas más críticos en el mundo y por ello ha surgido la necesidad de tomar conciencia en la búsqueda de alternativas para su solución. Los problemas de contaminación han adquirido tal magnitud y diversidad que la sociedad ha ido tomando mayor conciencia de los riesgos actuales y de los efectos potenciales en el futuro.

Para entender los problemas ambientales es necesaria una visión global de la Tierra. Su complejidad cósmica, atmosférica, geológica y biológica, provoca infinidad de relaciones cuyas consecuencias son difíciles de predecir cuando se producen o introducen modificaciones, por mínimas que éstas nos parezcan. La contaminación ambiental es un problema de salud ambiental, que afecta el desarrollo y desenvolvimiento de los países por igual. Un ejemplo de las consecuencias de la contaminación se presenta cuando los seres humanos inhalan, ya que los contaminantes del aire afectan el pulmón y el sistema respiratorio. Además, se absorben en la sangre y son transportados a través del cuerpo. También, los contaminantes del aire se depositan sobre el suelo (corteza terrestre), plantas y sobre la superficie del agua, por lo que se expone a los humanos a ingerir alimentos y agua contaminada [3].

En México, la contaminación atmosférica es un problema agudo y complejo, que ha crecido considerablemente en los últimos años, especialmente en la Ciudad de México, cuyos altos índices de contaminación son conocidos [4]. Por lo tanto, resulta necesario estudiar cómo la contaminación ambiental afecta a la población de la ciudad.

La contaminación atmosférica se define como la presencia en el aire de toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, altere o modifique

su composición y condición natural [5]. De acuerdo con las leyes físicas, la contaminación se puede asimilar, transformar o eliminar, de tal modo que los sistemas permanecen en equilibrio. Sin embargo, en muchos casos las emisiones de grandes cantidades de sustancias a la atmósfera han rebasado la capacidad de equilibrio de este sistema, ocasionando con ello la alteración del ambiente natural [6].

Unos de los problemas más estudiados por investigadores e instituciones a nivel nacional es la contaminación atmosférica. La contaminación del aire ha sido uno de los retos ambientales más serios que han enfrentado los habitantes de la zona metropolitana del Valle de México (ZMCM), conocida como una de las áreas metropolitanas más grandes del mundo y una de las metrópolis más pobladas, pues alberga aproximadamente la quinta parte de la población nacional, lo que equivale a más de 20 millones de habitantes. Una de las causas principales de la contaminación atmosférica son las fuentes antropogénicas que incluyen las fuentes puntuales, las móviles, las fuentes de área y las fuentes naturales [4].

La atmósfera es la capa gaseosa que cubre la superficie de la Tierra. Además, la atmósfera modera la temperatura de la Tierra, sirve de reservorio de gases, absorbe energía y disminuye la radiación ultravioleta proveniente del Sol, ayuda a disipar energía de regiones ecuatoriales y juega un papel importante en el ciclo hidrológico. La hidrósfera contiene el agua del planeta y el 97 % de la misma está contenida en los océanos y una pequeña cantidad de agua dulce está en forma de hielo. Por lo tanto, solo un porcentaje relativamente pequeño del total del agua del planeta está involucrado en procesos biológicos, terrestres o atmosféricos. En la geósfera se desenvuelve la mayoría de la vida del planeta. Además, la geósfera está directamente involucrada en los procesos del medio ambiente con la atmósfera, la hidrósfera y la vida de diferentes especies que habitan sobre el planeta. Dentro de la biósfera se llevan a cabo todos los procesos directamente relacionados con un conjunto de especies de plantas, animales y organismos (biota animal) [7].

Dentro de este contexto, las ciencias ambientales forman parte de un área de la ciencia que estudia las interacciones que ocurren en el ambiente, es decir, entre la corteza terrestre, atmósfera, agua, biota animal y vegetal. Las distintas disciplinas que se encargan del estudio de estas interacciones son: química, biología, física, geología, ecología, sociología, que brindan información sobre las condiciones en las que se encuentra el ambiente. Tradicionalmente, las ciencias ambientales están divididas entre el estudio de la atmósfera, la hidrósfera, la geósfera y la biósfera [7].

Por lo tanto, el estudio del ambiente debe ser una tarea multidisciplinaria e integral, cuya base estructural han de aportarla, indudablemente, las áreas de interés y que a su vez, han destacado la importancia de las mediciones en campo que representan la forma más conveniente para conocer la composición de los contaminantes, además de identificar la contribución de los diversos tipos de fuentes a las concentraciones de dichos contaminantes [8].

Uno de los desafíos más grandes dentro de las ciencias ambientales es la determinación cualitativa y cuantitativa de contaminantes en la naturaleza. Así, los análisis elementales son de vital importancia en investigaciones relacionadas en el estudio del medio ambiente.

De esta manera, en los últimos años se han desarrollado técnicas muy elaboradas de análisis que nos permiten llevar a cabo estudios de muestras complejas de una manera eficiente y con tiempos de análisis muy cortos.

La necesidad de contar con técnicas analíticas de rápida respuesta y no destructivas para determinar la composición elemental en una variedad de muestras, ha sido del mayor interés en áreas científicas, y ha propiciado el desarrollo de múltiples métodos analíticos [1]. Estas técnicas se han aplicado en la industria

para determinar el contenido y la composición elemental para la comercialización de productos e incluso para control de calidad. Además, son muy utilizadas en áreas como: arqueología, geología, ciencias de materiales, biología, análisis ambientales, entre otros, por sus características de eficiencia, sensibilidad, exactitud, y buenos límites de detección.

Los investigadores alrededor del mundo hacen énfasis que el ambiente debe estar libre de contaminantes en las distintas matrices, ya que es de vital importancia para los organismos que los habitan y para el hombre mismo. Por lo tanto, para identificar la condición de dichas matrices ambientales, se debe conocer la cantidad de sustancias químicas que están presentes en los sistemas a estudiar. Para cumplir con este objetivo, se cuenta con un amplio intervalo de técnicas especializadas en el análisis químico. En los últimos años ha existido un periodo de evolución en el análisis multielemental, caracterizado por el desarrollo de nuevas y mejores técnicas que permiten la detección de un intervalo muy amplio de sustancias o elementos con un rendimiento notable. Estos avances han propiciado algunos inconvenientes, como un alto costo en adquisición de determinada instrumentación, la complejidad en la preparación de las muestras e incluso los pobres límites de detección de algunos instrumentos, que han llevado a cuestionamientos sobre la técnica analítica a utilizar.

Una herramienta útil son las técnicas multielementales, que se utilizan comúnmente en estudios de contaminación ambiental [9, 10, 11, 12]. La técnica analítica para llevar a cabo el análisis elemental debe contar con: buena sensibilidad, alta precisión y exactitud. Las técnicas multielementales que se emplean más comúnmente para este tipo de análisis son: Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado (ICP-AES), Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), Fluorescencia de Rayos X (XRF), Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), Microanálisis con Sonda Electrónica (EPMA), Emisión de Rayos Gama Inducida por Protones (PIGE), Análisis por Activación de Neutrones (NAA), Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) [3].

En ocasiones las diferentes disciplinas que se encargan del estudio de la contaminación ambiental requieren de herramientas que permitan llevar a cabo su tarea con mayor fluidez y con tiempos más cortos. Dentro de este contexto, el poder usar un Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía sería una un método conveniente para determinar la concentración elemental en diversas matrices. Este dispositivo puede ayudar a realizar dichos análisis, ya que contiene todas las componentes para llevar a cabo análisis multielementales con resultados que tienen alta sensibilidad, reproducibilidad, buenos límites de detección, además, de no ser destructiva, y con tiempos cortos de análisis con bajos costos [13, 14, 15].

Por las características que presentan, las técnicas analíticas por espectrometría son especialmente adecuadas para el estudio de las condiciones basales o de contaminantes ambientales en diversidad de ambientes y matrices. Una de ellas es la Fluorescencia de Rayos X (XRF), que se aplica ampliamente a estos estudios por sus características en el análisis multielemental, y que cuenta con elevada sensibilidad, precisión y que requiere poca cantidad de muestra [1, 16]. Además, es una técnica apta para el análisis de elementos traza, los cuales juegan un papel importante en muchos estudios de problemas de contaminación en aire o en otras áreas de interés.

Una de las ventajas que presenta un dispositivo de estas características es la posibilidad de utilizar dos detectores simultáneamente y poder intercambiar la fuente de radiación primaria de rayos de X, como características principales. Por otra parte, el uso del espectrómetro no se limita a los análisis de elementos traza, sino que se puede brindar información en otras áreas. También, se pueden aplicar variantes en el dispositivo para efectuar la Fluorescencia de Rayos X Polarizados (PXRF) o Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TRXRF), e inclusive acoplar el dispositivo a una línea de irradiación de un acelerador

de partículas.

Abordar el estudio de la contaminación ambiental empleando técnicas analíticas multielementales por medio de un Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía, ofrecerá información no sólo en áreas de física y las ciencias ambientales, sino también en ciencias biológicas o química de alimentos. Los ejemplos anteriores sólo son muestras de la relevancia que podría tener el desarrollo de los métodos analíticos utilizando este tipo de dispositivos y que pueden ser una gran aportación para los estudios ya mencionados.

# Referencias

- [1] Alfassi. Z. B., Edt. *Non-destructive Elemental Analysis*. Blackwell Science, Oxford. 2001.
- [2] Cantú M. P. *Contaminación Ambiental*. Edt. Diana. Barcelona. 1992
- [3] Smodis B. *Investigation of trace element atmospheric pollution by nuclear analytical techniques at a global scale: Harmonised approaches supported by the IAEA*. Journal of Environmental Management. vol 85. págs. 121-128. 2007.
- [4] SMA-GDF-Secretaría del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal. Dirección General de Gestión Ambiental del Aire. *Inventario de Contaminantes Tóxicos del Aire en la ZMVM*. México. 2004.
- [5] Gestión de Calidad del Aire en México. *INE-Instituto Nacional de Ecología*. SEMARNAT. México. 2000.
- [6] Kathryn M. et al. *Atmospheric wet deposition of trace elements to a suburban environment, Reston, Virginia, USA*. Atmospheric Environment. vol. 38. págs. 4025-4033. 2004.
- [7] Manahan S. E. *Environmental Chemistry*. Sixth Edition. Lewis Publishers. Florida. USA. 1994.
- [8] Molina M.J. *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*. Kluwer Academic Publishers. Netherlands. Londres. 2002.
- [9] Zeisler R., Haselberger N., et al. *Environmental Application. Nuclear Techniques applied to Air Particulate Matter Studies*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. vol. 27. págs. 5-10. 1997.
- [10] Butler T. O., Cairns W. R. L., et al. *Atomic Spectrometry update. Environmental Analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. vol. 25. págs. 103-141. 2010.
- [11] Markowicz A., et al. *Application of X-Ray Fluorescence Spectrometry in Assessment of Environmental Pollution*. Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry. vol. 206. págs. 269-277. 1996.
- [12] Radu T., Diamond D. *Comparison of Soil Pollution Concentrations Determined Using AAS and Portable XRF techniques*. Journal of Hazardous Materials. vol. 17. págs. 1168-1174. 2009.



- 
- [13] J. Philip., P. Webb. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. Journal of Geochemical Exploration. vol. 44. págs. 251-296. 1992.
- [14] Thomsen V., Augusto Coutinho C. *Spectrometers for Elemental Spectrochemical Analysis, Part II: X-Ray Fluorescence Spectrometers*. Spectroscopy. vol. 25 (7). págs. 38-43. 2010.
- [15] West M., Ellis A. T. *Atomic Spectrometry Update-X-Ray Fluorescence Spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. vol. 25. págs. 1503-1545. 2010.
- [16] Landsberger S., Creatchman M. *Elemental Analysis of Airborne Particles*. Gordon and Breach Science Publishers. USA. 1999.

## Capítulo 2

# Métodos instrumentales de análisis

Los métodos analíticos que se emplean en la caracterización de materia suelen clasificarse en químicos e instrumentales [1].

Los métodos químicos están basados en interacciones materia-materia, esto es, en reacciones químicas. Por otro lado, a partir de los avances tecnológicos e industriales, se han impulsado nuevos métodos, de forma que actualmente se afirma que todas las propiedades de la materia pueden utilizarse para el establecimiento de un método de análisis. Surgen así gran cantidad de métodos instrumentales, basados en interacciones materia-energía, que emplean algún método analítico considerado físico y que la medición sobre la muestra no modifica la composición química.

En distintas áreas de estudio, como en las ciencias ambientales, se tiene la necesidad de analizar contaminantes a nivel de trazas, con concentraciones menores que 0.01 %, en una gran variedad de muestras, así como la necesidad de efectuar numerosos análisis en tiempos muy cortos, requisitos que no se conseguían con los métodos tradicionales como los gravimétricos o volumétricos. La necesidad de solucionar estos problemas provocó el desarrollo de métodos instrumentales en la década de los cuarenta y que se empezaron a utilizar de forma rutinaria, como son: los espectrofotómetros de ultravioleta e infrarrojo, los espectrómetros de emisión, los fluorímetros, los polarógrafos, etc. [2].

El análisis de una gran cantidad de especies inorgánicas a niveles de miligramos del compuesto o elemento por cada kilogramo de muestra se habían conseguido fácilmente a finales de los años sesenta, si bien, pronto se hizo necesario disminuir los límites de detección, lo cual provocó el perfeccionamiento de las técnicas que ya existían, así como el desarrollo de otras nuevas [2].

El diseño del espectrómetro de rayos X está basado en métodos espectroscópicos, que tienen como objeto, la medición de la radiación que se emite, absorbe o transmite al interactuar el campo eléctrico o magnético de la radiación con los campos eléctricos o magnéticos de la materia; o bien la medición de la radiación que se refleja, refracta, difracta, polariza o dispersa cuando interactúa con la materia. Los métodos espectroscópicos se consideran como una de las mejores y más utilizadas técnicas instrumentales a disposición de los investigadores, para la adquisición de información tanto cuantitativa como cualitativa.

En particular se desarrolló la espectroscopia de rayos X, nombre genérico que se emplea comúnmente para denominar todas aquellas técnicas espectroscópicas utilizadas para determinar la estructura electrónica de los materiales mediante la emisión de rayos X. La espectroscopia de rayos X tiene un amplio campo de aplicaciones, en especial en la determinación de distintos materiales y muestras sólidas.

## 2.1. Clasificación de los métodos analíticos

Los métodos analíticos instrumentales se pueden clasificar en dos grandes grupos: los métodos espectroscópicos y los no espectroscópicos [2].

*Métodos espectroscópicos:* son aquéllos en los que existe intercambio de energía entre la radiación electromagnética y la materia. En estos métodos se obtienen espectros, debidos a transiciones entre distintos niveles de energía.

*Métodos no espectroscópicos.* Se caracterizan por no tener lugar de intercambio de energía como consecuencia de la interacción materia-radiación electromagnética. No se producen transiciones entre los diferentes estados energéticos, sino que lo ocurre realmente son cambios en la dirección o en las propiedades físicas de la radiación electromagnética. A continuación se muestra una clasificación de los métodos más utilizados.

Espectroscópicos	{	Absorción	{	<i>niveles moleculares</i>	: UV – visible, IR, microondas
				<i>niveles atómicos</i>	: absorción atómica, rayos X
				<i>niveles nucleares</i>	: activación por neutrones, rayos gamma
	}	Emisión	{	<i>niveles moleculares</i>	: luminiscencia (fluorescencia, fosforescencia)
				<i>niveles atómicos</i>	: espectrometría de emisión, fotometría de llama ICP, fluorescencia de rayos X, fluorescencia atómica
No Espectroscópicos	{	<i>Dispersión</i>	: turbidimetría, nefelometría		
		<i>Refracción</i>	: refractometría, interferometría		
		<i>Difracción</i>	: rayos X, electrones, neutrones		
		<i>Rotación óptica</i>	: polarimetría, dicroísmo circular		

Los métodos de absorción han sido, hasta el momento, los de uso más generalizados. Se basan en la absorción selectiva de radiación por la misma especie a determinar o por un producto de transformación de dicha especie. En los métodos de absorción molecular las transiciones se producen entre niveles electrónicos, vibracionales y rotacionales, por absorción de radiación ultravioleta, visible, infrarroja y de microondas. La absorción es intrínsecamente un método de determinación unielemental.

Los métodos atómicos de emisión se basan en la medición de la radiación emitida por los átomos de una muestra. La radiación procedente de las emisiones atómicas contiene líneas características de todos o de casi todos los elementos de la muestra, sin que influya para ello el método utilizado. Además, es posible

determinar varios elementos de forma simultánea. La espectrometría de emisión es intrínsecamente una técnica de análisis multielemental [3]. La energía utilizada en el proceso de excitación puede proceder de diferentes fuentes, dando lugar a distintas técnicas, cómo se puede observar en la tabla 2.1.<sup>1</sup>

Tabla 2.1: Métodos atómicos de emisión [3].

<i>Fuente de energía</i>	<i>Técnica</i>
Llama	Fotometría de llama
Radiación electromagnética	Fluorescencia atómica
Eléctrica	Espectrometría de emisión
Plasma	ICP
Rayos X	Fluorescencia de Rayos X
Protones	PIXE

## 2.2. Métodos espectrométricos

Los métodos espectrométricos son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en fenómenos atómicos y moleculares. Históricamente, las interacciones de interés se producían entre la radiación electromagnética y la materia; sin embargo, ahora el término espectroscopia se ha ampliado para incluir las interacciones entre la materia y otras formas de energía. Ejemplo de ello son las ondas acústicas y los haces de partículas como iones o electrones. La espectrometría y los métodos espectrométricos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector fotoeléctrico u otro tipo de dispositivo electrónico [4].

La espectrometría se basa en las transiciones que se producen entre los diferentes estados energéticos de los átomos como consecuencia de la interacción entre la materia y la radiación como función de la longitud de onda ( $\lambda$ ). En este sentido, un espectro es una representación de la distribución de intensidad de la radiación que ha sido emitida o absorbida por una muestra o sustancia en función de la longitud de onda (la frecuencia o la energía del fotón) de dicha radiación. Existen diferentes tipos de métodos espectrométricos, para identificar los elementos presentes en la materia y determinar sus concentraciones:

- a) La espectrometría óptica,
- b) La espectrometría de masas.
- c) La espectrometría de rayos X.
- d) La espectrometría por activación neutrónica.
- e) La espectrometría por Retrodispersión de Rutherford.
- d) La espectrometría de emisión de rayos gamma inducida por partículas.
- e) Espectrometría de Electrones Auger.

<sup>1</sup>El presente trabajo se enfoca en la construcción de un espectrómetro en dispersión de energía (EDS), empleando la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF). Por tal motivo, la discusión se enfocará en la espectrometría de emisión de rayos X.

En la espectrometría óptica, los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso denominado atomización. De esta manera se mide la absorción ultravioleta / visible, la emisión o la fluorescencia de las especies atómicas en el vapor.

En la espectrometría atómica de masas las muestras también se atomizan; sin embargo, en este caso, los átomos están en estado gaseoso y se convierten en iones positivos (generalmente con una única carga) y se separan en función de su relación masa-carga. Los datos cuantitativos se obtienen por el recuento de los iones separados.

En la espectrometría de rayos X no se necesita atomizar, ya que, para la mayoría de los elementos, los espectros de rayos X son independientes de cómo se encuentren dichos elementos combinados químicamente en la muestra. La XRF consiste en generar rayos X en una muestra usando una fuente de radiación primaria (rayos X, más energéticos) para su excitación. Los rayos X emitidos (secundarios) son característicos de la muestra excitada. En la espectrometría de rayos X existe un conjunto de técnicas que permiten detectar y cuantificar la composición en una muestra de material desconocido irradiando con rayos X. La técnica se caracteriza por el hecho que la radiación resultante del análisis se descompone en sus diferentes longitudes de onda o espectros de los elementos que contienen la muestra. La espectrometría por fluorescencia de rayos X se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética incide sobre el material de estudio. Esto provoca una excitación del átomo, el cual al desprenderse del exceso de energía emite fotones de rayos X, cuyas energías son características del átomo que lo emite. Esta característica se utiliza para identificar los elementos presentes en la muestra en los análisis cualitativos. El campo de los rayos X se emplea en diversas áreas de estudio, ya que poseen un gran potencial analítico, debido a que se utiliza para examinar una variedad de matrices, con tiempos muy cortos, buena sensibilidad y reproducibilidad [5].

La técnica de análisis por activación de neutrones se realiza en tres etapas: la primera consiste en irradiar con neutrones la muestra en el núcleo del reactor, la segunda etapa consiste en la obtención de los espectros gamma de las muestras radiactivas y en la tercera etapa los espectros gamma se procesan por la electrónica correspondiente, que transforma la información en un espectro, donde los picos corresponden a los elementos detectados. Los radioisótopos que se producen dentro del núcleo del reactor son emisiones beta o gamma. Los tiempos de irradiación del blanco son variables dependiendo de la probabilidad de captura neutrónica del elemento estable, del flujo de neutrones y de la vida media del producto.

En un experimento de RBS, el material a analizar o blanco se bombardea con un haz de partículas, típicamente de  $^1\text{H}^+$  o  $^4\text{He}^+$ , con energías del orden entre 0.4 MeV a 2 MeV. Se considera que estas partículas colisionan elásticamente con los átomos del blanco, dispersándose con una energía característica de la masa del centro dispersor; además, pierden energía conforme atraviesan el material, tanto en la entrada como a la salida. Las partículas dispersadas se detectan en determinadas direcciones, siempre correspondientes a ángulos mayores que  $90^\circ$  (retrodispersión), con detectores de barrera superficial de silicio. El espectro de energía de las partículas detectadas contiene información sobre la composición del blanco y sobre la distribución de concentración en profundidad de los elementos que los constituyen.

Con el análisis mediante reacciones nucleares (NRA), se obtienen los perfiles en profundidad de elementos ligeros de forma no destructiva, y elementos como el H, Li, B, C, O, y F pueden cuantificarse. Es una técnica complementaria a RBS, pero el análisis por reacciones nucleares es isotópicamente sensible. A través de la Canalización-NRA es posible obtener la localización de impurezas en la red de un monocristal, como la distribución de defectos en profundidad en el mismo. Entre los productos de una reacción nuclear puede aparecer radiación gamma, y entonces es posible realizar PIGE (emisión de rayos gamma inducida

por partículas). PIGE se usa normalmente para medir: F, Na, Mg, Al, Si y P.

El análisis por detección de retroceso elástico (ERDA) es una técnica que se basa en el fundamento físico de la dispersión elástica. En ella se utilizan haces de iones pesados para recoger los núcleos ligeros en retroceso que salen de la muestra. ERDA es una técnica eficiente para obtener perfiles en profundidad con alta resolución. La técnica nos permite detectar átomos presentes en una muestra después de ser arrancados de la misma por iones más pesados previamente acelerados con energías del orden de MeV. La energía de los iones que salen del blanco depende de su masa, de la energía y la masa del ion incidente y del ángulo de retroceso. Midiendo el número y distribución energética de los iones procedentes de la muestra debido a colisiones elásticas con los iones incidentes y así, poder identificar las masas atómicas de los elementos del blanco y su distribución en función de la profundidad.

### **2.3. Técnicas multielementales en el análisis de aerosoles atmosféricos**

La contaminación del aire en áreas urbanas es un problema muy grave, debido al aumento de contaminantes en la atmósfera y los efectos que puede causar sobre la salud de las personas [24], organismos, sobre la visibilidad [25], e incluso se ha detectado deterioro en construcciones. Entre la contaminación del aire, los aerosoles atmosféricos son un tipo especial de contaminante que reciben una especial atención, ya que son responsables de propiciar problemas como los antes mencionados, además de causar un descenso en la temperatura global del planeta debido a la reflexión de la radiación [6].

Normalmente el análisis de los aerosoles atmosféricos se lleva a cabo por medio de una o más técnicas [7], por ejemplo, Espectrometría de Absorción Atómica (AAS), Cromatografía de Iones (IC), Espectrometría de Plasma Acoplado Inductivamente (ICPS), Espectrometría de Masas (MS); pero dichos métodos destruyen la muestra, la preparación suele ser complicada y el costo de los análisis es elevado [8]. Pero técnicas como Análisis por Activación de Neutrones (NAA), Análisis con Microsonda de Electrones (EPMA), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) y la Fluorescencia de Rayos X (XRF), son de uso frecuente en el análisis de aerosoles atmosféricos o estudios ambientales. Estas técnicas permiten analizar un amplio intervalo de elementos al mismo tiempo, tienen buena sensibilidad (unos pocos nanogramos de elementos por metro cúbico de muestra) y reproducibilidad; además, son técnicas no destructivas. Estos métodos tienen la ventaja de poder complementarse con otras técnicas y así obtener una mayor información sobre las muestras, antes, simultáneamente o después de aplicar los análisis [8].

#### **2.3.1. Técnicas destructivas en el análisis elemental**

Existen métodos analíticos que necesitan de disolver la muestra usualmente en un medio ácido; además, son disoluciones que tienen que llevarse a temperatura de 100° C, y por último llevar a cabo una extracción ultrasónica. Las técnicas que comúnmente emplean este procedimiento para tratar las muestras son: AES (Espectrometría de Emisión Atómica), AAS (Espectrometría de Absorción Atómica) por su alta sensibilidad [14], e ICP (Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente) o en su variante la espectrometría de masas de Plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), que se emplea para determinar

entre otros, trazas de metales de Pt y Pd en muestras de aerosoles atmosféricos [15, 16]. Son los métodos más usados en los análisis rutinarios sobre muestras de aerosoles. Por ejemplo, elementos como; As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V, y Zn pueden determinarse satisfactoriamente por los métodos mencionados [9, 10]. Las concentraciones típicas para estos métodos están dentro del intervalo de  $\text{ng m}^{-3}$  para muestras con contenido de aerosoles atmosféricos [11, 12, 13]. Pero son métodos destructivos y con elevados costos de análisis. Por último, se han realizado estudios muy interesantes con la espectroscopía de Mössbauer, para determinar el contenido de hierro en partículas contenidas en aerosoles. Esta técnica no sólo permite la evaluación de los componentes químicos, en la que aparece hierro, sino también la evaluación del tamaño de las partículas en el que está contenido este elemento [17].

### 2.3.2. Técnicas No destructivas en el análisis elemental

Las técnicas multielementales no destructivas se han usado para el análisis de aerosoles atmosféricos contenidos en muestras sobre filtros desde hace un largo tiempo. Los métodos más populares son: XRF, PIXE, INAA. Estos métodos pueden complementarse con otros tipos de análisis para obtener mayor información sobre las muestras. Por ejemplo, las técnicas XRF y PIXE, pueden cuantificar concentraciones de elementos con número atómico mayor que 11 (Na) hasta elementos con número atómico 92 (U) [9, 10]. La XRF se usa comúnmente por ser una técnica no destructiva para el análisis elemental de aerosoles atmosféricos y también en muestras geológicas. Para la determinación de elementos y compuestos inorgánicos, las técnicas mencionadas se emplean con mucha frecuencia en estudios de medio ambiente.

También, técnicas como Microanálisis con Sonda de Electrones (EPMA), y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), son técnicas complementarias en diferentes estudios ambientales, pero sus características permiten hacer estudios de tipo morfológicos, ya que, para obtener información sobre la composición de las muestras se utiliza la emisión de rayos X característicos usando espectrómetros por dispersión de longitud de onda o energía (WDS y EDS, respectivamente), al final proporciona una imagen por medio de electrones retrodispersados [17].

## 2.4. Comparación entre técnicas multielementales

La mayoría de los análisis químicos son destructivos. Además, el material que se está analizando se disuelve para medir la concentración de los elementos en la disolución resultante. Este paso puede implicar la contaminación de la solución, ya sea debido a los reactivos de la disolución o por la atmósfera presente en la sala de preparación.

Cuando el análisis es no destructivo, la contaminación es menor que la encontrada en los métodos destructivos, por consiguiente los análisis de este tipo tiene más bajos límites de detección y la precisión también es mayor. Por otra parte, la contaminación debido a la atmósfera se elimina por los sistemas de vacío. Otra importante ventaja de los métodos no destructivos es su capacidad para analizar muestras que son únicas, preciosas e invaluable; y que deben mantenerse intactas en lugar de destruir por disolución. El número de trabajos realizados con técnicas no destructivas se ha incrementado, no sólo en el área de las ciencias ambientales, sino en otros campos de la ciencias de los materiales, arqueología, biología, por mencionar algunos [14].

Las técnicas analíticas por espectrometría son especialmente adecuadas para el estudio de contaminantes ambientales en diversidad de ambientes y matrices. Una de ellas es la Fluorescencia de Rayos X (XRF), que se aplica ampliamente a estos estudios por sus características para el análisis multielemental, de elevada sensibilidad, precisión y que requiere poca cantidad de muestra [14].

La XRF es uno de los métodos analíticos que se han utilizado en el análisis elemental de muestras ambientales y muestras de aerosoles atmosféricos. En el caso que nos concierne, la XRF es un método preferido sobre otras técnicas, porque puede obtener concentraciones elementales con un mínimo de esfuerzo, tiene excelentes límites de detección y no destruye la muestra.

Además de las características descritas en los párrafos anteriores, se puede emplear el criterio de límites de detección para realizar un comparación con otros métodos de análisis. En particular se utilizan datos de límites de detección obtenidos a partir de análisis con diferentes técnicas analíticas sobre muestras de aerosoles atmosféricos. Los resultados se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Comparación de técnicas más comúnmente empleadas en el análisis de aerosoles [26].

Elemento	Límites de Detección ( $\text{ng m}^{-3}$ )					
	ICP/AES <sup>a</sup>	AA/Flama <sup>b</sup>	AA/Horno <sup>b</sup>	INAA <sup>c</sup>	PIXE <sup>d</sup>	XRF
Be	0.06	2	0.05	NA	NA	NA
Na	NA	0.2	$\leq 0.05$	2	60	NA
Mg	0.02	0.3	0.004	300	20	NA
Al	20	30	0.01	24	12	5
Si	3	85	0.1	NA	9	3
P	50	100000	40	NA	8	3
S	10	NA	NA	6000	8	2
Cl	NA	NA	NA	5	8	5
K	NA	2	0.02	24	5	3
Ca	0.04	1	0.05	94	4	2
Sc	0.06	50	NA	0.001	NA	NA
Ti	0.3	95	NA	65	3	2
V	0.7	52	0.2	0.6	3	1
Cr	2	2	0.01	0.2	2	1
Mn	0.1	1	0.01	0.12	2	0.8
Fe	0.5	4	0.02	4	2	0.7
Co	1	6	0.02	0.02	NA	0.4
Ni	2	5	0.1	NA	1	0.4
Cu	0.3	4	0.02	30	1	0.5
Zn	1	1	0.001	3	1	0.5
Ga	42	52	NA	0.5	1	0.9
As	50	100	0.2	0.2	1	0.8
Se	25	100	0.5	0.06	1	0.6



Br	NA	NA	NA	0.4	1	0.5
Rb	NA	NA	NA	6	2	0.5
Sr	0.03	4	0.2	18	2	0.5
Y	0.1	300	NA	NA	NA	0.6
Zr	0.6	1000	NA	NA	3	0.8
Mo	5	31	0.02	NA	5	1
Pd	42	10	NA	NA	NA	5
Ag	1	4	0.005	0.12	NA	6
Cd	0.4	1	0.003	4	NA	6
In	63	31	NA	0.006	NA	6
Sn	21	31	0.2	NA	NA	8
Sb	31	31	0.2	0.06	NA	9
I	NA	NA	NA	1	NA	NA
Cs	NA	NA	NA	0.03	NA	NA
Ba	0.05	8 <sup>d</sup>	0.04	6	NA	25
La	10	2000	NA	0.05	NA	30
Au	2.1	21	0.1	NA	NA	2
Hg	26	500	21	NA	NA	1
Tl	42	21	0.1	NA	NA	1
Pb	10	10	0.05	NA	3	1
Ce	52	NA	NA	0.06	NA	NA
Sm	52	2000	NA	0.01	NA	NA
Eu	0.08	21	NA	0.006	NA	NA
Hf	16	2000	NA	0.01	NA	NA
Ta	26	2000	NA	0.02	NA	NA
W	31	1000	NA	0.2	NA	NA
Th	63	NA	NA	0.01	NA	NA
U	21	25000	NA	NA	NA	1

<sup>a</sup>Harman (1989)

<sup>b</sup>Fernandez (1989)

<sup>c</sup>Olmez (1989)

<sup>d</sup>Eldred (1993)

### 2.4.1. Análisis instrumental por activación de neutrones (INAA)

Durante los años sesenta INAA y XRF fueron históricamente las técnicas multielementales de primer plano para los estudios de aerosoles atmosféricos. La INAA es el método analítico que contribuyó mayoritariamente para el desarrollo inicial de los modelos de receptor. Después, con ayuda de otras técnicas multielementales, incluyendo PIXE e ICP que fueron aceptados como alternativas y métodos complementarios a los mencionados. Pero todavía la INAA sigue siendo único, principalmente por ser un método no destructivo y con alta sensibilidad para una amplia gama de elementos traza presentes en la atmósfera y que ha probado su eficacia en muestras extraídas de zonas urbanas, rurales, y zonas remotas geográficamente alrededor del mundo. Los métodos y técnicas derivadas de INAA son ahora muy bien comprendidas, y empleadas en una amplia variedad de estudios ambientales [26].

El análisis por activación de neutrones es una técnica nuclear que permite la determinación de un gran número de elementos en distintas matrices, además, de las considerables ventajas que presenta como son: es una técnica no destructiva, tiene excelentes límites de detección, no se necesita preparación de la muestra y es adecuada para el análisis de elementos trazas [14].

### 2.4.2. Fluorescencia de rayos X (XRF)

La espectrometría por fluorescencia de Rayos X se ha convertido en una técnica analítica multielemental bien establecida y madura. Esto es por varias razones: la XRF es una técnica universal para determinar contenidos elementales en sólidos, polvos y líquidos sobre muestras, es no destructiva, es segura, y se pueden obtener resultados de manera cuantitativa y cualitativa. La preparación de las muestras y su uso son relativamente sencillos, tiene un amplio intervalo de límites de detección, desde menos que 1 mg de un elemento por cada kilogramo de muestra hasta 100 % de la muestra y puede cubrir un gran número de elementos detectables desde Al hasta U.

La técnica de XRF se basa en la radiación primaria consistente de un haz de rayos X, es decir, el fenómeno físico involucrado para la ionización es el efecto fotoeléctrico. Dichos fotones primarios se pueden producir de tres formas: un tubo de rayos X, una fuente radiactiva o un acelerador sincrotrón [29]. La instrumentación necesaria para detectar y procesar la radiación secundaria puede ser esencialmente la misma para los tres casos, si bien los experimentos hechos con un sincrotrón permiten obtener mayor intensidad y cualidades de los haces de rayos X primarios, a diferencia de los otros dos casos. Por la dificultad de contar en México con un sincrotrón, estos estudios se han basado en el uso de tubos de rayos X o de fuentes radiactivas lo suficientemente intensas como para producir un haz útil en la espectroscopia, siguiendo con la lógica del desarrollo y experiencia en la investigación de alto nivel con espectrometrías de rayos X, particularmente en el caso de aerosoles atmosféricos [30] y otros estudios ambientales [31, 32].

La técnica de XRF se utiliza ampliamente en todo el mundo, debido a que se puede aplicar a muestras sólidas, líquidas o en forma de polvo; además es confiable, proporciona información cualitativa y cuantitativa, es una técnica rápida y no destructiva, involucra métodos muy sencillos de preparación de muestras, y es posible conseguir un intervalo elemental desde el flúor hasta el uranio, situación única entre las técnicas de análisis. En el caso de los aerosoles es posible obtener concentraciones de: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Au, Hg, Tl, Pb y U. Lo anterior, está en función del detector o detectores empleados y el tipo de fuente de radiación primaria utilizada. Con ello es posible determinar la exposición a elementos tóxicos, e identificar contribuciones desde diferentes fuentes de contaminación.

Al producirse los rayos X por la fuente primaria sobre el blanco, se emiten los rayos X característicos de los elementos que la componen, los cuales deben de separarse en un espectro de modo que pueda tratarse cada elemento individualmente. Para esta técnica de XRF existen dos métodos:

1. Dispersión en longitud de onda (WD-XRF). Los rayos X se dispersan espacialmente con base en su longitud de onda a través de la difracción en un cristal, utilizando la ley de Bragg. El cristal difractor a utilizar está en función de la longitud de onda de interés. Por ejemplo, se puede citar el uso de cristales de LiF (420) para rayos X emitidos por elementos entre Ni y U, o de Si en orientación (111), para elementos ligeros como P, S y Cl. Así, los rayos X difractados se pueden registrar mediante un contador proporcional o uno de estado sólido.
2. Dispersión en energía (ED-XRF). Este método se basa en la transformación de la energía de los rayos X en un pulso de corriente eléctrica, con amplitud proporcional a la energía del fotón que incide en un detector generalmente de estado sólido, como el de Si contaminado con Li, mejor conocido como Si(Li), o en ocasiones de Ge de alta pureza, o bien compuestos como CdTe o HgI<sub>2</sub>.

La diferencia entre cada uno de estos se basa en el intervalo en el cual son más eficientes o en su resolución en energía. Los pulsos eléctricos son procesados con electrónica adecuada y colectados por un analizador multicanal (MCA), para así obtener el espectro de energías.

El rol que juega la XRF en la sociedad moderna está avalado, por la variedad de aplicaciones en que la técnica se emplea en todo el mundo en diferentes laboratorios de análisis.

Los avances que se han producido en el desarrollo de variantes de la XRF tienen como resultado ser un método robusto para diferentes áreas de estudio. Por ejemplo, los avances más recientes en la WDXRF, han dado como resultado nuevas aplicaciones para la determinación de nitrógeno en cerámicas o berilio en aleaciones de cobre. También se han desarrollado métodos espectaculares con la EDXRF, siendo los equipos portátiles los de mayor innovación y que se pueden utilizar en zonas remotas de monitoreo. Otros avances importantes se han desarrollado con la micro-XRF; la evolución de este método ha permitido técnicas para la determinación de materiales semiconductores en la industria y para investigaciones de tipo forense [14].

### **2.4.3. Emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE)**

A medida que se ha desarrollado el análisis de los aerosoles atmosféricos, ha sido necesario conocer con mayor detalle no sólo el conglomerado de partículas sino la identificación y contribuciones de los contaminantes en su estado elemental, es decir, la medida del contenido de cada elemento y su posible contribución al total de la masa medida. Por esta razón, su análisis debe de contar con una alta exactitud y sensibilidad. Esto resulta particularmente importante cuando se efectúan análisis con técnicas multielementales, como la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE).

La técnica PIXE fue introducida por S.A.E. Johansson en 1970; desde entonces su uso se ha extendido a muchas disciplinas no sólo científicas sino también humanísticas como la antropología e historia del arte. El uso de esta técnica como método analítico se justifica principalmente por las ventajas que presenta, como la capacidad de detectar simultáneamente varios elementos, lo que la convierte en una técnica de análisis multielemental [26]. Además, es una técnica no destructiva, es decir, no existen cambios considerables en la composición y estado de la muestra ocasionados durante el proceso analítico. También

proporciona una alta sensibilidad, que permite realizar mediciones hasta de algunos microgramos del elemento por cada gramo de muestra (ppm), y presenta una alta rapidez en su análisis.

La técnica PIXE es un método de origen nuclear ampliamente utilizado en muchas ramas de la ciencia; una de ellas en el estudio de aerosoles atmosféricos, que ha generado buenos resultados en muchos lugares del mundo. Recientemente ha sido aceptada como técnica o método de Referencia, en la medición de las partículas suspendidas por la Environmental Protection Agency (US-EPA) de los Estados Unidos de Norteamérica [33].

El principio físico fundamental consiste en la ionización de las capas internas de un átomo blanco por la incidencia de un ion positivo, y la subsecuente desexcitación del átomo por el descenso de un electrón desde una capa superior para cubrir la vacante, con la emisión de un fotón de rayos X para eliminar el exceso de energía en el átomo. Para esto, se irradia el objeto con un haz de partículas cargadas, lo cual a nivel atómico tiene el efecto de expulsar algunos electrones de las capas más cercanas al núcleo de los átomos. Como consecuencia, los electrones de capas externas tienden a ocupar dichos lugares, emitiendo en el proceso rayos X que son característicos de cada átomo. También puede generarse alternativamente la emisión de un electrón llamado Auger y un fotón de rayos X (Efecto Auger radiactivo) [3]; como sucede en XRF. Si bien frecuentemente se considera a PIXE como una variante de XRF, esto es incorrecto, pues en estricto sentido, PIXE no se basa en la excitación de la muestra por rayos X sino en el bombardeo de haces de protones para generar las vacantes dentro de los átomos de las especies. Además los protones tienen la ventaja de que pueden enfocarse con ser lentes electrostáticos y magnéticos, incluso hasta con una resolución de micrómetros, y pueden transportarse a través de largas distancias sin perder la intensidad del haz. Como resultado, la densidad de flujo incidente es mucho mayor que en XRF [14]. En este sentido, XRF sólo es comparable cuando se trabaja con luz sincrotrón.

El tipo de rayos X emitidos y la intensidad de los mismos se asocia con la clase de elementos presentes (sólo son detectables aquellos elementos cuyo número atómico es superior al del Magnesio) y la cantidad en que se encuentran. La radiación primaria es un ion producido por un acelerador de partículas; generalmente se irradian con un haz de protones de entre 1 MeV y 4 MeV en la muestra [14], y se conduce a través de una línea al vacío hasta una cámara de irradiación. Un detector de rayos X remite la información al computador donde la información se procesa para obtener un espectro característico.

Las técnicas basadas en un haz de iones son ideales para el estudio de aerosoles atmosféricos. La técnica de PIXE empezó a ser popular a mediados de la década de los setenta en laboratorios de física nuclear. La técnica de PIXE puede usarse para determinar simultáneamente más de 20 elementos (desde Na hasta U) en concentraciones que van desde  $\text{ng m}^{-3}$  en adelante. La mayor ventaja de PIXE es que puede aplicarse simultáneamente con otros métodos analíticos con haces iónicos, como son la retrodispersión de Rutherford (RBS), que permite determinar contenidos de elementos ligeros como C, N y O; la dispersión elástica de protones (PESA), con la cual se pueden medir las concentraciones de H, y finalmente la emisión de rayos gamma inducida por protones (PIGE), útil para elementos como F y Na. En el pasado se realizaron muchas pruebas de interlaboratorio, comparando las concentraciones obtenidas con otros métodos de análisis y los resultados obtenidos favorecen a PIXE, básicamente por las características de las técnicas basadas en haz de iones como son: rapidez, no destructiva, requiere un mínimo de muestra para la preparación, y puede realizar análisis multielementales en pocos minutos. Para un mejor entendimiento de las aplicaciones de esta técnica se puede consultar la referencia [27].

#### 2.4.4. Espectroscopía de electrones

La materia puede responder de diversas formas a la absorción de rayos X, dando origen a un conjunto de técnicas de superficie relacionadas pero que pueden dar información complementaria. Por ejemplo, se pueden analizar las energías de los electrones emitidos por medio de la técnica XPS (Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X); también se puede analizar la energía de los electrones secundarios emitidos (electrones Auger) lo que da lugar a la técnica Auger; analizar las energías de rayos X emitidos por la muestra con EPMA (Microanálisis con Sonda de Electrones) donde la fuente de excitación son electrones; se pueden analizar espectros de las energías absorbidas por la muestra lo que da lugar a las técnicas EXAFS (Estructura Fina de absorción de Rayos X Extendida) y XANES (Absorción de rayos X cerca de la estructura perimetral).

La técnica XPS también se conoce por el acrónimo ESCA (análisis químico por espectroscopía de electrones) que indica claramente el uso de esta herramienta para análisis químico. Las aplicaciones de XPS están enfocadas a la caracterización de superficies y su cuantificación. Este tipo de análisis permite detectar los elementos presentes en la superficie, cuantificarlos y en casos particulares con los estudios adecuados se pueden obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de los elementos presentes en esas superficies. Dentro del estudio de superficies, la caracterización de los catalizadores es de gran importancia. También, se utiliza para el estudio de otros tipos de materiales, por ejemplo, electrónicos [28].

La Espectroscopía de Electrones Auger (AES) analiza los electrones emitidos de la muestra a estudiar. Puesto que cada elemento tiene su espectro Auger característico, se pueden realizar análisis elementales cuantitativos. El espesor de las capas superficiales que se pueden estudiar depende de los elementos que contenga, pero típicamente son del orden de 5 nm a 25 nm. Los espectros son complicados de analizar porque el estado final es un átomo con dos huecos electrónicos [28].

La técnica de Estructura Fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS), analiza las variaciones en los bordes de absorción de los diferentes elementos. Es una técnica con selectividad elemental y es local. No se necesita orden periódico a larga distancia por lo que se puede utilizar para obtener información estructural en amorfos o sistemas muy complejos. Desgraciadamente, las señales se superponen y si hay varios elementos la señal que se obtiene es la suma de todas. Experimentalmente, la señal de absorción se mide en transmisión analizando la relación entre la intensidad incidente y la transmitida mientras va cambiando las energías de las radiaciones que inciden sobre la muestras provenientes de una línea de un sincrotrón [29].

XANES (Absorción de rayos X cerca de la estructura perimetral), es una técnica muy relacionada con el EXAFS (absorción) pero sólo se analiza la zona de absorción justo después del borde y permite principalmente el estudio de los estados de oxidación de los diferentes elementos aunque no tiene gran utilidad para abarcar estudios estructurales. Se utiliza mucho para la caracterización de los estados de oxidación de los metales de transición [29].

El Microanálisis con Sonda de Electrones (EPMA), es una técnica no destructiva que permite realizar análisis elementales cualitativos y cuantitativos puntuales en la superficie de materiales sólidos a la escala de micrómetros, con una resolución de hasta miligramos de un elemento por cada kilogramo de muestra. EPMA es la técnica de microanálisis con mayor precisión espacial y pueden cuantificarse elementos entre flúor y uranio. Tiene abundantes aplicaciones en el campo de la geoquímica, mineralogía, geocronología, metalurgia física, metalurgia nuclear, ciencia de los materiales (vidrios, cerámicas, superconductores, cementos, etc), microelectrónica, bioquímica, son áreas donde se utiliza frecuentemente [29]. Su principio es totalmente análogo a XRF y PIXE, excepto que en este caso la radiación primaria es un haz de electrones producido por un microscopio electrónico. La ventaja de este método es que ofrece mapeos elementales en dos dimensiones de una manera rápida, aunque sus límites de detección son más pobres que XRF y PIXE.

# Referencias

- [1] Christian Gary D., O'Reilly James E. *Instrumental Analysis*. Ed. Prentice Hall, New Jersey. 1986.
- [2] Lucas Hernández H., Claudio González P., *Introducción al Análisis Instrumental*. Ariel Ciencia. Barcelona. España, 2002.
- [3] Rubinson Kenneth A., *Análisis Instrumental*. Prentice Hall. Madrid. España. 2001.
- [4] Skoog Douglas A., *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill. Madrid. España. 1992.
- [5] Bermudez P. J. *Teoría y práctica de la Espectroscopía de Rayos X*. primera edición. Ed. Alhambra. S.A. Barcelona. España. 1967.
- [6] Cahill T.A. *Climate forcing by anthropogenic aerosols: The role for PIXE*. Nuclear Instruments and Methods. B. 109/110, vol. 402, 1996.
- [7] Maenhut W. *Trace element analysis of environmental samples by nuclear analytical samples*. International Journal of PIXE. vol. 2. págs. 609-615. 1992.
- [8] Spurny Kvetoslav R. *Aerosol Chemical Processes in the Environment*. Lewis Publishers. E.U.A. 2000.
- [9] Appel B. R., *Atmospheric sample analysis and sampling artifacts*. in K. Willeke and P. Baron (Eds.) *Aerosol Measurement*, Van Nostrand Reinhold, New York, págs. 233-259. 1993.
- [10] Chow J.C. *Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles*. Journal Air and Waste Manage. Assoc. vol. 45. págs.320-382. 1995.
- [11] Thomas S., Morawska L., et al. *Investigation of the source of blank problems in the measurement of lead by ICP*. Analytical Atomic Spectrometry. vol.12. págs. 553-556.1997.
- [12] Wang C.F., Huang M.F., et al. *Assessment of closed vessel digestion methods for elemental determination of airborne particulate matter by ICP-AES*. Analytical Science. vol. 12. págs. 201-207. 1996.

- [13] Wang C.F., Jean S.L., et al. *Determination of As in Airborne particulate matter by ICP*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. vol. 12. págs. 61-67. 1997.
- [14] Altman E.L., Lvov B.V. et Al. *Determination of metals in atmospheric aerosols by Zeeman-AAS with absorption pulse restoration*. Journal of Analytical Chemistry. vol. 51. págs. 824-828. 1996.
- [15] Maynard A.D., Northage C., et al. *Measurement of short-term exposure to airborne soluble Pt in the platinum industry*. Ann. Occup. Hyg. vol. 41. págs. 77-94. 1997
- [16] Balcerzak M. *Analytical methods for the determination of Pt in biological and environmental materials*. A review. Analyst. vol. 122. págs. 67-74. 1997.
- [17] Spurny R.K. *Analytical Chemistry of Aerosols. Science and Technology*. Lewis Publiser. Florida U.S.A. 1999.
- [18] Alfassi Zeev B. *Non-Destructive Elemental Analysis*. Blackwell Science. Oxford. 2001.
- [19] Lachance G.R. Claisse F. *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application*. Chichester. John Wiley and Sons. 1995.
- [20] Harman J.N., *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, in *Methods of Air Sampling and Analysis*. 3rd edn., J.P. Lodge (ed), Lewis Publishers, Chelsea, MI. págs. 88-92. 1989.
- [21] Fernandez F.J., *Atomic Absorption Spectroscopy*. in *Methods of Air Sampling and Analysis*. 3rd edn., J.P. Lodge (ed), Lewis Publishers, Chelsea, MI. págs. 143-150. 1989.
- [22] Olmez I., *Instrumental Neutron Activation Analysis. Analysis of Atmospheric Particulate Matter*. in *Methods of Air Sampling and Analysis*. 3rd edn., J.P. Lodge (ed), Lewis Publishers, Chelsea, MI. págs. 143-150. 1989.
- [23] Eldred R.A., Personal Communications, Crocker Nuclear Laboratory, University of California, Davis, CA. 1993.
- [24] Rosales-Castillo J.A., Torres-Meza V.M., Borja-Aburto V.H. *Los Efectos agudos de la Contaminación del Aire en la Salud de la Población: evidencias de estudios Epidemiológicos*. Salud Pública México. vol. 43. págs. 544-555. 2001.
- [25] Trijonis C., Malm W.C., Pichford W.H., White W.H., Charlson R. *Visibility existing and historical conditions-causes and effects. Sect 4: Contributions to light extinction*. NAPAP report 24. 1990.
- [26] Landsberger S. Creatchman M. *Elemental Analysis of Airborne Particles*. Gordon and Breach Science Publishers. E.U.A. 1999.
- [27] Cahill T.A. *Particle Induced X-ray Emission*. in *Metals Materials Characterisation Handbook*. 9th edition. Vol. 10. American Society for Metals. págs. 102-108. 1992.



- [28] Briggs D. Seah M.P. *Practical Surface Analysis. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2nd. edn. Vol. 1. John Wiley. Chichester. E.U.A. 1990.
- [29] Van Grieken R.E., Markowicz A.A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. 2nd edn. Marcel Dekker Inc. New York. 2002.
- [30] Miranda J., Barrera V., Espinosa A., Galindo O., Meinguer J. *PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City*. X-Ray Spectrometry. Vol. 34. págs. 391-401. 2005.30
- [31] Huerta-Arcos L., Contreras-Valadez R., Palacios-MAYorga S., Miranda J., Calva-Vásquez G. *Total elemental composition of contaminated soils with wastewater irrigation by combining IBA techniques*. Nuclear Instruments and Methods. vol. 189. págs. 158-162. 2002.
- [32] Cervantes L., Ávila O., Ruvalcaba J. L., Miranda J., Muñoz R. *The use of biomonitors and PIXE analysis in the study of air pollution in Mexico City*. X-Ray Spectrometry. Vol. 37 págs. 156-162. 2008.
- [33] Environmental Protection Agency. *Compendium of Methods for the determination of Organic Compounds in Ambient Air*. Compendium Method IO-3.6, Determination of metals in ambient particulate matter using proton induced x-ray emission (PIXE) spectroscopy. EPA/625/R-96/010a. 1999.
- [34] Miranda J. *Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un curso Introductorio*. Instituto de Física, UNAM. México. 2000.

# Capítulo 3

## Fluorescencia de Rayos X (XRF)

### 3.1. Introducción

Después de cien años de que se descubrieron los rayos X, la espectrometría por fluorescencia de rayos X (XRF) quedó establecida como una técnica analítica multielemental, robusta y madura. La Fluorescencia de Rayos X (XRF), se ha convertido en una técnica de análisis para determinar una amplia gama de elementos en diversos campos de estudio y de aplicaciones, especialmente las que requieren los métodos de análisis no destructivos. Durante un largo período, el progreso constante de la fluorescencia de rayos X se realizó en el desarrollo instrumental y de metodologías. En la última década, los avances en la tecnología, desarrollo de software y procedimientos para la cuantificación de especies químicas, han dado un impulso a la investigación y aplicaciones de la XRF, mostrando notables mejoras. Los recientes avances tecnológicos han hecho que dispositivos de XRF puedan presentarse para trabajar como instrumentos de mesa para análisis rutinarios, además de aprovechar la novedad de microtubos de rayos X con bajo consumo de energía, detectores ópticos, así, como un acceso simplificado a la radiación sincrotrón, que han hecho posible extender la fluorescencia de rayos X para elementos con número atómico bajo, para obtener información en dos y tres dimensiones de una muestra a una escala micrométrica. El desarrollo de dispositivos portátiles y de mano han permitido un uso más flexible de XRF en una variedad de nuevas situaciones, como la arqueometría y control de procesos. Por otra parte, la radiación sincrotrón proporciona flujo de excitación e incluso de alta capacidad de especiación, debido a la posibilidad de ajustar la energía de radiación primaria.

### 3.2. Propiedades de los rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhem Conrad Röntgen en la Universidad de Würzburg, Bavaria. Inicialmente Röntgen observó que ciertos cristales de bario, completamente sellados con papel negro, eran luminiscentes al producirse cerca de ellos una descarga generada por un tubo de rayos catódicos. Por este trabajo sobre rayos X, Röntgen recibió el primer premio Nobel de Física en 1901.

Su similitud con la luz llevó a Röntgen a realizar pruebas cruciales para verificar si las propiedades ondulatorias, que ya eran conocidas para el intervalo óptico, eran satisfechas por este nuevo tipo de rayos, tales

como la de polarización, difracción, reflexión y refracción. Con limitaciones experimentales, Röntgen no logró encontrar evidencias de esto, por lo que designó a estos rayos con una letra “X” (desconocido).

La naturaleza de los rayos X fué motivo de varias controversias. En 1906, Barkla encontró que en los experimentos de dispersión los rayos X podrían ser polarizados y por lo tanto deberían ser ondas. Por el contrario, los estudios de W.H. Bragg sobre la ionización producida indicaban que los rayos X deberían ser partículas.

Posteriormente, y tras varios años de grandes aportes teóricos y evidencias experimentales en el área de física atómica y nuclear, se pudo clasificar a los rayos X como radiación electromagnética con longitudes de ondas comprendidas aproximadamente entre  $0.05 \text{ \AA}$  a  $100 \text{ \AA}$ . Estos presentan una naturaleza dual “onda-partícula” como se ve reflejada en la siguiente relación:

$$E[\text{keV}] = h\nu = \frac{12.397}{\lambda[\text{Å}]} \quad (3.1)$$

donde  $E$  es la energía de los rayos X,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de onda electromagnética y  $\lambda$  su longitud de onda. Cuando las ondas electromagnéticas exhiben el aspecto corpuscular de su naturaleza dual, las partículas individuales reciben el nombre de *fonones* o *cuantos*. Los rayos X poseen una serie de propiedades que podemos resumirlas de la siguiente manera: se propagan en línea recta con una velocidad de aproximadamente  $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  como la luz. No son afectados por campos magnéticos ni eléctricos. Se absorben de forma diferente al atravesar materia de composición, densidad y espesor variable. Son reflejados, difractados, refractados, polarizados y capaces de ionizar gases. Son capaces de afectar propiedades eléctricas de líquidos y sólidos. También, de oscurecer placas fotográficas y de liberar fotoelectrones y electrones de retroceso.

Pueden producir reacciones biológicas, como causar daño y muerte de células vivientes, y también, producir mutaciones genéticas. Pueden emitirse en un espectro continuo, así como en una línea espectral característica de los elementos químicos. En las secciones siguientes desarrollaremos algunas de las propiedades cuya descripción detallada es de gran importancia en los procedimientos de análisis cuantitativos por fluorescencia de rayos X.

### 3.3. Emisión de rayos X continuos

La emisión de rayos X continuos puede originarse por la pérdida de energía de electrones, o por otro tipo de partículas cargadas. La radiación que proviene de la aceleración de una partícula cargada, que se desvía de su trayectoria recta por la acción eléctrica en el núcleo del átomo que compone al material de frenado recibe el nombre de radiación *bremssstrahlung* (radiación de frenado).

Los electrones son los que manifiestan una mayor producción de *bremssstrahlung* debido a que su masa es tan pequeña que pueden desviarse muy fácilmente. Los tubos de rayos X usan electrones rápidos para la excitación del material de frenado y producen una cantidad considerable de *bremssstrahlung* con energías que alcanzan la de los mismos electrones, conforme lo expresa la ley de Duane-Hunt [2, 3]:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (3.2)$$

donde  $\lambda_{min}$  es la mínima longitud de onda de los rayos X emitidos,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz,  $e$  la carga del electrón y  $V_0$  es la diferencia de potencial aplicada al tubo.

### 3.4. Emisión de rayos X característicos

Uno de los métodos más conocidos para producir rayos X es aquel en el que un electrón de una capa externa de un átomo llena una vacante de una capa interna generada por algún proceso de excitación. Estos procesos pueden producirse por otras fuentes de radiación externas tales como los decaimientos alfa, beta y gammas, así como también por los mismos rayos X.

La energía del “fotón” incidente puede tener cualquier valor mayor que la energía de ligadura del electrón en la capa interna, siendo el exceso de energía canalizado como energía cinética del electrón removido.

Las energías observadas, en estos casos, están relacionadas con la energía de ligadura de ese electrón en la capa interna y la energía de la capa donde proviene el electrón que va ocupar la vacante. Todas estas energías son propias del átomo involucrado por las que reciben el nombre de energías características.

#### 3.4.1. Espectro de rayos X característicos

Para comprender el origen de las líneas espectrales observadas en un átomo, es necesario disponer de un conocimiento sobre la estructura del mismo. El antiguo modelo de Bohr consideraba al átomo formado por electrones que giraban en órbitas circulares fijas alrededor de un núcleo denso. Este modelo se modificó subsecuentemente y finalmente se abandonó; sin embargo, siguió usándose como base para explicar esquemáticamente el origen del espectro de rayos X.

Los conceptos modernos consideran a los electrones en el átomo teniendo una alta probabilidad de ocupar regiones de energías bien definidas o “niveles” gobernados por la teoría cuántica. Estos niveles, considerados con el nombre de capas, se designan con las letras K, L, M, N, etc., en orden de distancias crecientes desde el núcleo. Un diagrama esquemático parcial de los niveles de energía puede observarse en la figura 2.1[4].

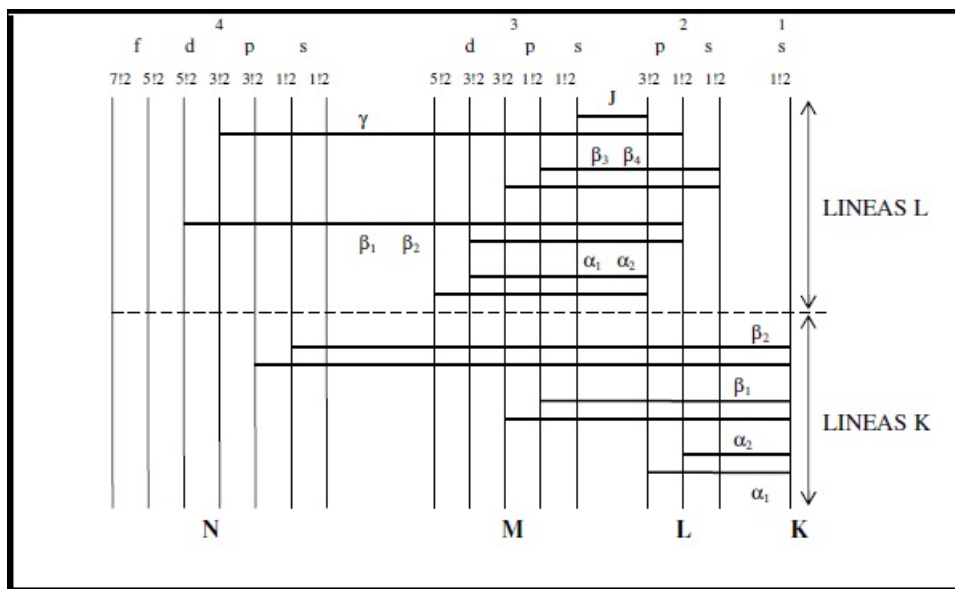


Figura 3.1: Diagrama parcial de los niveles de energía mostrando transiciones que originan algunas de las líneas K y L [1].

Las posibles transiciones están dadas por las reglas de selección de la mecánica cuántica [5] que establece que las transiciones dipolares eléctricas permitidas son aquellas en la que el segundo y tercer número cuántico,  $l$  y  $j$  satisfacen la siguiente condición:

$$\Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta j = 0, \pm 1 \tag{3.3}$$

$$La \quad j = 0 \rightarrow 0 \quad es \quad prohibida \tag{3.4}$$

De acuerdo con la teoría de radiación de Dirac [6] aquellas transiciones prohibidas por radiación dipolar pueden aparecer como radiación multipolar como lo son las transiciones cuadrupolares eléctricas y dipolares magnéticas.

### 3.4.2. Efecto Auger

Cuando una capa interna de un átomo se ioniza, el proceso de reordenamiento que prosigue a este fenómeno consiste en el llenado de esa vacante interna con un electrón que se encuentra en una órbita más alta, y una consecuente liberación de energía. Ésta puede liberarse ya sea en forma de emisión de rayos X o alternativamente con la emisión de un electrón. Este último proceso se conoce con el nombre de transición no-radiativa, conversión interna o efecto Auger [7], en donde un electrón se emite con una energía característica del átomo involucrado.

Este proceso se diferencia de la emisión de rayos X característicos en el sentido de que deja al átomo en un estado doblemente ionizado, debido a la expulsión de dos electrones de sus subcapas más externas, retornando a su estado normal mediante un simple o doble salto electrónico (emisión de líneas satélites).

Generalmente el efecto Auger es un proceso que se asocia a la desexcitación de elementos con número atómico bajo (elementos ligeros). Esto se debe principalmente al hecho de que los electrones en estos átomos están menos fuertemente ligados así como también los fotones característicos se absorben más fácilmente. (ver figura 3.4).

### 3.4.3. Producción de fluorescencia de rayos X

Una consecuencia importante del efecto Auger es que las líneas de una serie dada no son tan intensas como lo predice el número de vacantes creadas por un orbital. Denominamos producción de fluorescencia  $K$ ,  $\omega_k$ , a la relación entre el número de fotones emitidos por unidad de tiempo en todas las líneas de la serie  $K$ , y al número de vacantes en la capa  $K$  y que se forman durante la misma unidad de tiempo. Esto puede expresarse matemáticamente de la siguiente forma:

$$\omega_k = \frac{\sum (n_k)_i}{N_k} = \frac{n_{k\alpha_1} + n_{k\alpha_2} + n_{k\beta_1} + \dots}{N_k} \quad (3.5)$$

donde  $N_K$  representa el ritmo al cual se producen las vacantes en la capa  $K$ ; y  $(n_k)_i$  representa el ritmo al cual se emiten los fotones de la línea espectral  $i$ . La definición para la producción de fluorescencia de las capas atómicas más altas (L, M, etc.), se complica debido a que primeramente existen varias subcapas dentro de una misma capa por lo que la producción de fluorescencia dependerá de como se ionizó, así como también la existencia de transiciones no radiativas entre las subcapas de una capa atómica con el mismo número cuántico principal llamadas transiciones Coster-Kronig [8, 9].

## 3.5. Atenuación de rayos X con la materia

Cuando un haz de rayos X pasa a través de la materia, algunos fotones se absorben dentro del material o pueden dispersarse fuera de su trayectoria original, como se observa en la figura 3.2. La intensidad  $I_0$  de un haz de rayos X que pasa a través de una capa de espesor  $d$  y densidad  $\rho$  se reduce a una intensidad  $I$  de acuerdo con la bien conocida ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu \rho d} \quad (3.6)$$

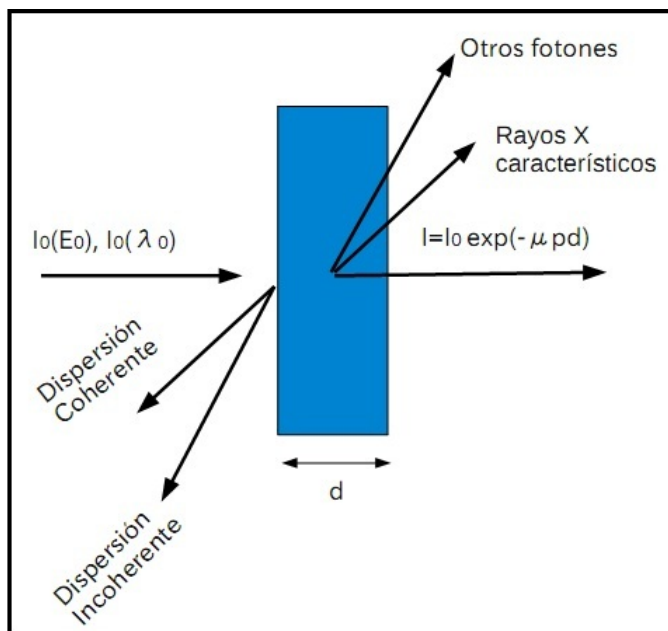


Figura 3.2: Interacción de los rayos X con la materia

El número de fotones (la intensidad) se reduce pero su energía queda generalmente sin cambios. El término  $\mu$  se llama el coeficiente de atenuación de masa y tiene unidades de  $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ . El producto  $\mu L = \mu \rho$  se llama coeficiente de absorción lineal y se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ . La expresión  $\mu(E)$  en algunas ocasiones se llama la sección transversal total para rayos X absorbidos con una energía  $E$ .

En la figura 3.3, se muestra la gráfica del coeficiente de atenuación de masa de varios elementos químicos como función de la energía de rayos X dentro del intervalo de 1 keV a 100 keV. Las discontinuidades del borde de absorción (debido a la absorción fotoeléctrica) son claramente visibles. Los materiales con bajo número atómico atenúan rayos X en menor proporción que los materiales con un alto número atómico.

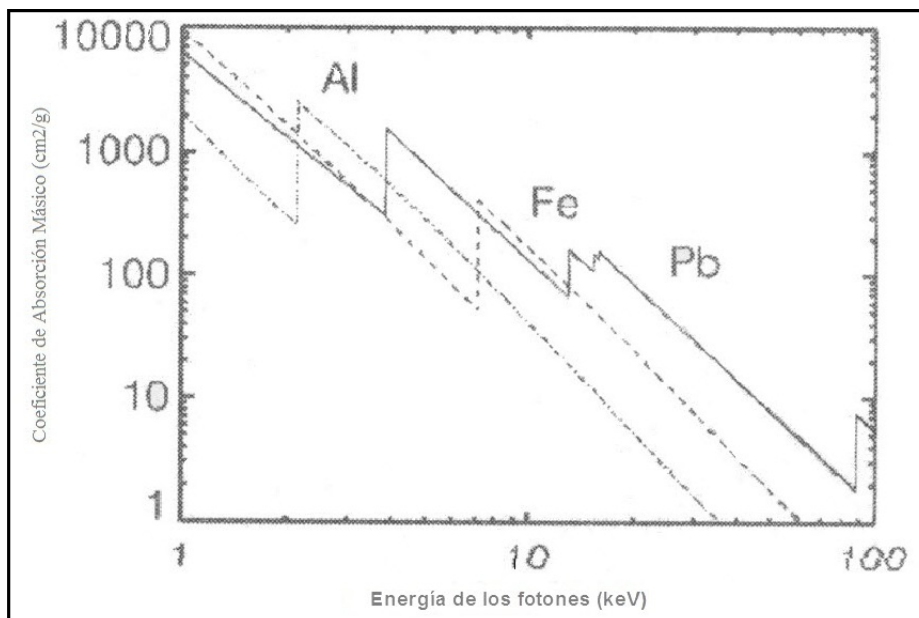


Figura 3.3: Coeficiente de atenuación de masa  $\mu$  de diferentes elementos químicos [10].

El coeficiente de absorción másico  $\mu(M)$  de una matrix compleja  $M$ , compuesta de una mezcla de varios elementos químicos (por ejemplo, una aleación de latón), puede calcularse por medio del coeficiente de atenuación de masa para  $n$  componentes, como se muestra en la siguiente expresión:

$$\mu(M) = \sum_{i=1}^n w_i \mu_i \tag{3.7}$$

donde  $\mu_i$  es el coeficiente de atenuación de masa del  $i$ -ésimo elemento y  $w_i$  es la fracción de la masa en la muestra considerada. Esto se llama la regla de la mezcla. El coeficiente de atenuación de masa  $\mu$  juega un papel muy importante dentro del análisis cuantitativo de XRF. Tanto la radiación primaria como la radiación por fluorescencia se atenúan dentro de la muestra. Para relacionar la intensidad de fluorescencia observada en la concentración, esta atenuación se debe tener en cuenta.

Como se mostró en la figura 3.2, la absorción de la radiación en la materia es un efecto acumulativo del resultado de varios tipos de procesos de interacción fotón-materia que se llevan a cabo en forma paralela. Por consiguiente, dentro del intervalo de rayos X el coeficiente de atenuación de masa  $\mu_i$  del elemento  $i$  se puede expresar como:

$$\mu_i = \tau_i + \sigma_i \tag{3.8}$$

donde  $\tau_i$  es la sección transversal para la ionización fotoeléctrica y  $\sigma_i$  es la sección donde se llevan a cabo las interacciones por dispersión. Todo lo mencionado acerca de secciones transversales depende de la energía (o longitud de onda) [10].



### 3.6. Efecto fotoeléctrico

Dentro del proceso de absorción fotoeléctrico, (ver figura 3.4), un fotón es completamente absorbido por un átomo y expulsa un electrón. Una parte de la energía del fotón incidente se usa para superar la energía de enlace ( $\Phi$ ) del electrón y el resto se transfiere a los demás electrones en forma de energía cinética. Después de la interacción, el átomo (ahora en forma de un ion) se encuentra en un estado altamente excitado por la vacante que se creó en una de las capas internas. El átomo vuelve casi de forma inmediata a una configuración electrónica más estable, mediante la emisión de un electrón Auger o fotones característicos de rayos X. Este proceso se llama Fluorescencia de Rayos X (XRF).

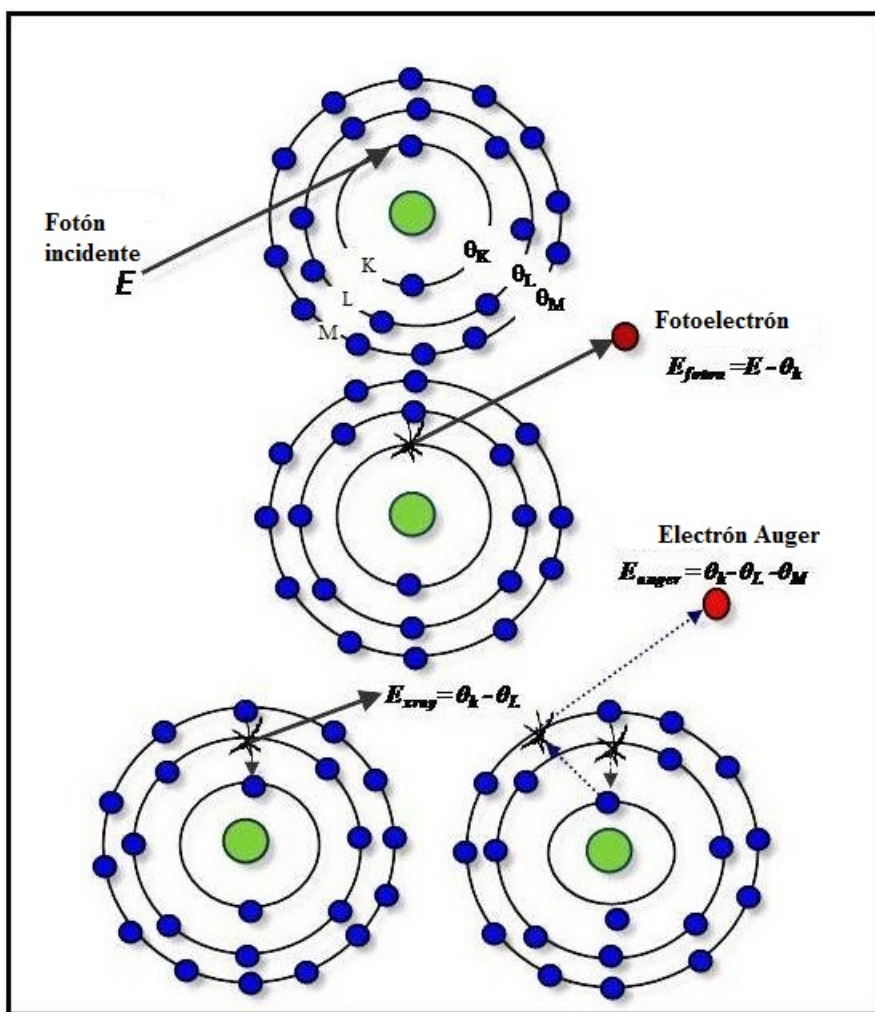


Figura 3.4: La ionización fotoeléctrica puede ser seguida por procesos de relajación radiativa, provocando la emisión fluorescente de rayos X característicos o relajación no radiativa, que implica la emisión de electrones Auger [10].

La absorción fotoeléctrica puede ocurrir sólo si la energía del fotón  $E$  es igual o mayor que la energía de enlace  $\Phi$  de un electrón. Por ejemplo, un fotón de rayos X con una energía de 15 keV puede expulsar un electrón de la capa K ( $\Phi_k = 7.112\text{ keV}$ ) o un electrón de la subcapa  $L_3$  ( $\Phi_{L3} = 0.706\text{ keV}$ ) de un átomo de Fe. Sin embargo, un fotón a 5 keV puede sólo expulsar electrones desde la capa L.

Dado que la absorción fotoeléctrica puede ocurrir en cada uno de los niveles de energía del átomo, el total de la sección transversal fotoeléctrica  $\tau$  es la suma de las contribuciones específicas de cada una de las subcapas.

$$\tau_i = \tau_{i,k} + \tau_{i,L} + \tau_{i,M} + \dots \quad (3.9)$$

$$= \tau_{i,k} + (\tau_{i,L1} + \tau_{i,L2} + \tau_{i,L3}) + (\tau_{i,M1} + \dots + \tau_{i,M5}) + \dots \quad (3.10)$$

Para una energía alta, por ejemplo, a 50 keV la probabilidad de expulsar un electrón de la línea K es baja y para expulsar un electrón de la capa  $L_3$ , todavía es aún más baja. Como la energía de los fotones de rayos X decrece, la sección transversal se incrementa, es decir se crean más vacantes. En la energía de ligadura  $\Phi_K = 19.99 \text{ keV}$ , hay una disminución brusca en la sección transversal, porque los rayos X con menor energía ya no pueden expulsar electrones desde la capa K. Sin embargo, estos fotones continúan para interactuar con los electrones que se encuentran en las líneas L y M. A la discontinuidad en la sección transversal fotoeléctrica se le llama borde de absorción. La relación de la sección transversal justo por encima y justo por debajo del borde de absorción se denomina relación de salto,  $r$ . Como la XRF es el resultado de la absorción selectiva de la radiación, siendo una emisión espontánea, un proceso de absorción eficiente se requiere siempre. Un elemento por lo tanto se puede determinar con una alta sensibilidad por medio de fluorescencia de rayos X cuando la radiación excitante tiene su intensidad máxima a una energía justo por encima del borde de la capa K de dicho elemento.

### 3.7. Líneas características de los rayos X

Los fotones de rayos X característicos se producen a raíz de la expulsión de un electrón que se encuentra en un orbital interno de un átomo excitado, y la transición subsecuente de los electrones en los orbitales atómicos se realiza del estado de mayor a menor energía. Cada elemento presente en la muestra producirá una serie de líneas características que forman un haz policromático de radiación característica y fotones dispersados que procederán de la muestra. El nombre sistemático que utiliza la IUPAC emplea las letras de los orbitales con subíndices numéricos para describir las líneas características. Así, para las líneas de rayos X procedentes de una vacante de la capa K de un átomo, que se llenan con un electrón que originalmente perteneció a la capa  $L_3$  del mismo átomo, recibe el nombre de transición K –  $L_3$ . Sin embargo, esta transición se conoce comúnmente como la línea  $K_{\alpha 1}$  (no sistemática o nomenclatura Siegbahn). De manera similar, los rayos X fluorescentes resultantes que provienen de las transiciones  $L_3 - M_5$ , son mejor conocidos como fotones  $L_{\alpha 1}$ . En la tabla 3.1 se enumera una serie de líneas de rayos X y sus correspondientes nombres de la IUPAC -Siegbahn.

Tabla 3.1: Principales líneas de Rayos X (notación IUPAC y Siegbahn) [11]

Serie	Notación IUPAC	Notación Siegbahn
Líneas K	K – L <sub>3</sub>	K <sub>α1</sub>
	K – L <sub>2</sub>	K <sub>α2</sub>
	K – M <sub>3</sub>	K <sub>β1</sub>
	K – M <sub>2</sub>	K <sub>β2</sub>
Líneas L	L <sub>3</sub> – M <sub>5</sub>	L <sub>α1</sub>
	L <sub>3</sub> – M <sub>4</sub>	L <sub>α2</sub>
	L <sub>3</sub> – N <sub>5,4</sub>	L <sub>β2,15</sub>
	L <sub>3</sub> – M <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>
	L <sub>3</sub> – N <sub>1</sub>	L <sub>β6</sub>
Líneas L <sub>2</sub>	L <sub>2</sub> – M <sub>4</sub>	L <sub>β1</sub>
	L <sub>2</sub> – N <sub>4</sub>	L <sub>γ1</sub>
	L <sub>2</sub> – M <sub>1</sub>	L <sub>η</sub>
	L <sub>2</sub> – O <sub>1</sub>	L <sub>γ6</sub>
Líneas L <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> – M <sub>3</sub>	L <sub>β3</sub>
	L <sub>1</sub> – M <sub>2</sub>	L <sub>β4</sub>
	L <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	L <sub>γ3</sub>
	L <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	L <sub>γ2</sub>
Líneas M	M <sub>5</sub> – N <sub>7</sub>	M <sub>α1</sub>
	M <sub>5</sub> – N <sub>6</sub>	M <sub>α2</sub>
	M <sub>5</sub> – N <sub>6</sub>	M <sub>β</sub>

### 3.8. Dispersión y difracción

La dispersión es la interacción entre la radiación y la materia que propicia que un fotón cambie de dirección. Si la energía del fotón es la misma antes y después de la dispersión, el proceso se denomina dispersión elástica o de Rayleigh. La dispersión elástica tiene lugar entre los fotones y los electrones ligados y constituyen la base de la difracción de rayos X. Si el fotón pierde parte de su energía, el proceso se llama inelástico, o dispersión de Compton. En consecuencia, la sección transversal total  $\sigma_i$  para la dispersión puede escribirse como la suma de dos componentes:

$$\sigma_i = \sigma_{R,i} + \sigma_{C,i} \tag{3.11}$$

donde  $\sigma_{R,i}$  y  $\sigma_{C,i}$ , denotan la sección transversal para la dispersión de Rayleigh y Compton respectivamente para el elemento  $i$ .

La dispersión de Compton se produce cuando fotones de rayos X interactúan con electrones débilmente ligados. Después de la dispersión inelástica en un ángulo  $\theta$ , un fotón (ver figura 3.5), con energía inicial  $E$ , tendrá una energía  $E'$  inferior propuesta por la ecuación de Compton:

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_0c^2}(1 - \cos\Phi)} \tag{3.12}$$

donde  $m_0$  denota la masa en reposo del electrón.

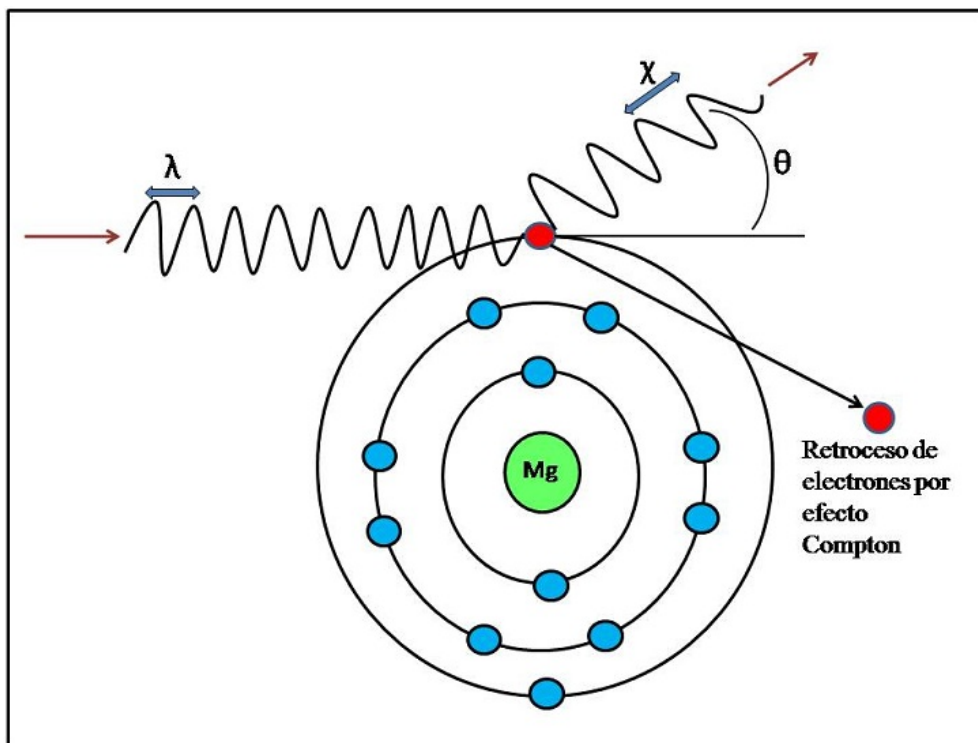


Figura 3.5: Fotones de rayos X por dispersión de Compton [10].

### 3.9. Métodos de análisis cuantitativos para XRF

Para un análisis cuantitativo por XRF, es necesario relacionar las intensidades fluorescentes de los elementos medidos en la muestra con sus respectivas concentraciones. La intensidad fluorescente de un elemento por lo general no es lineal con las concentraciones debido a los llamados efectos de matriz [12]. Los métodos más simples hacen uso de las llamadas curvas de calibración, que relacionan las intensidades fluorescentes de los elementos con sus respectivas concentraciones. De este modo los efectos de matriz se eliminan o se miden. Para la construcción de estas curvas de calibración es necesario un conjunto de muestras certificadas (estándares) de composición e intervalo de concentraciones similares a la muestra incógnita. Estos métodos se conocen como métodos “empíricos”. La preparación de curvas de calibración es, en ciertos casos, dificultosa y de alto consumo de tiempo. Además se debe pasar previamente por un proceso de selección de los estándares a fin de escoger aquéllos que son los más adecuados al tipo de muestras problema que se desea analizar.

Por otro lado existen métodos matemáticos que permiten calcular estos efectos de matriz, llevando como consecuencia a una reducción en el número de estándares que deben de utilizar. Los métodos matemáticos

son independientes de la preparación de las muestras y sólo requieren que éstas sean homogéneas, con una superficie plana y bien definida, representativa de su volumen. Dentro de estos métodos, el más antiguo que se conoce es por coeficientes de influencia [23]. Estos coeficientes pueden ser constantes o variables según el tipo de aplicación y pueden determinarse completamente, ya sea en forma empírica, o bien pueden calcularse a partir de la teoría. Estos métodos se conocen con el nombre de “semi-empíricos”.

Otro de los métodos matemáticos usados y de importancia en la actualidad para la cuantificación por XRF lo constituyen los llamados métodos de parámetros fundamentales. Estos modelos, basados en el conocimiento de la interacción de los rayos X con la materia, pretenden corregir matemáticamente los fenómenos de primer orden así como de orden más altos que afectan la intensidad de radiación característica detectada que emite la muestra [13], tales como diferencias en las probabilidades de ionización entre los elementos, auto-absorción de la radiación característica dentro la muestra y en el ambiente en la que está contenida y efectos de reforzamientos. Para llevar a cabo este tipo de correcciones debe emplearse una serie de constantes atómicas de los elementos involucrados (por ejemplo, coeficientes de absorción másicos, secciones eficaces fotoeléctricas, producciones de fluorescencia, probabilidades de transición).

### 3.10. Instrumentación para la aplicación de XRF

La Espectrometría por fluorescencia de rayos X por lo general utiliza un haz policromático de longitud de onda corta o fotones de alta energía para inducir la emisión a una longitud de onda más larga en la muestras a analizar. Los espectrómetros más modernos de rayos X utilizan las ventajas que ofrece un cristal difractor para aislar bandas estrechas de longitud de onda (conocida como, fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF)) o un detector de selector de energía que se emplea para aislar bandas estrechas de energía (conocida como, fluorescencia de rayos X por dispersión en energía (EDXRF)) desde la radiación policromática (incluyendo radiación característica) que se produce en la muestra.

Debido a la relación entre la emisión de longitud de onda y el número atómico, el aislamiento de líneas características permite la identificación única de un elemento y poder estimar las concentraciones elementales a partir de las intensidades de dichas líneas. Así, esta técnica realiza la caracterización de un material en términos de la composición elemental.

La instrumentación WDXRF se utiliza casi exclusivamente (ya que es muy fiable para análisis de rutina) para el análisis de materiales a granel, por ejemplo, en el control de calidad en laboratorios industriales. En el campo de la instrumentación de la EDXRF, aparte de los análisis convencionales que se realizan por esta vía, en los 20 años recientes la técnica ha sufrido variantes importantes que han evolucionado el método. Tanto la fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) y la micro-fluorescencia de rayos X ( $\mu$ XRF) se basan en el confinamiento espacial de un haz primario de rayos X, de modo que sólo una parte limitada de la muestra se irradia. Esto se efectúa en la práctica gracias al empleo de mejores fuentes de rayos X, capilares ópticos de rayos X y arreglos geométricos para irradiar los blancos. [10]

### 3.11. Fuentes de rayos X

Las principales fuentes de rayos X que se emplean en los análisis rutinarios se mencionan a continuación: (a) tubos de rayos X, que son las más comúnmente utilizados, (b) fuentes radiactivas, (c) laboratorios donde se produce radiación por medio de un sincrotrón, que también se utilizan para fines analíticos.

### 3.11.1. Tubos de rayos X

Cuando un haz de electrones incide sobre un material (elementos que tienen, generalmente, un alto punto de fusión), se emiten rayos X, debido a la radiación de frenado que se mencionó anteriormente.

Dado que durante una colisión, un electrón de energía  $E$  puede perder cierta cantidad entre cero y  $E$ , el resultado son fotones característicos de *bremsstrahlung* continuo con energías en el mismo intervalo. Sobre una escala de longitudes de onda, el continuo se caracteriza por una mínima longitud de onda  $\lambda_{min} (\text{Å}) = 12.4/E_{max} (\text{keV}) = 12.4 (\text{kV})$ , donde  $E_{max}$  es la energía máxima de los electrones que inciden y  $V$  el potencial usado para acelerarlos. La distribución del continuo alcanza un máximo, así que un incremento en el potencial  $V$ , provoca un desplazamiento de la transición hacia longitudes de onda más cortas. En la figura 3.6, se muestra un espectro de radiación de frenado emitida por tubos de rayos X, funcionando a diferentes potenciales.

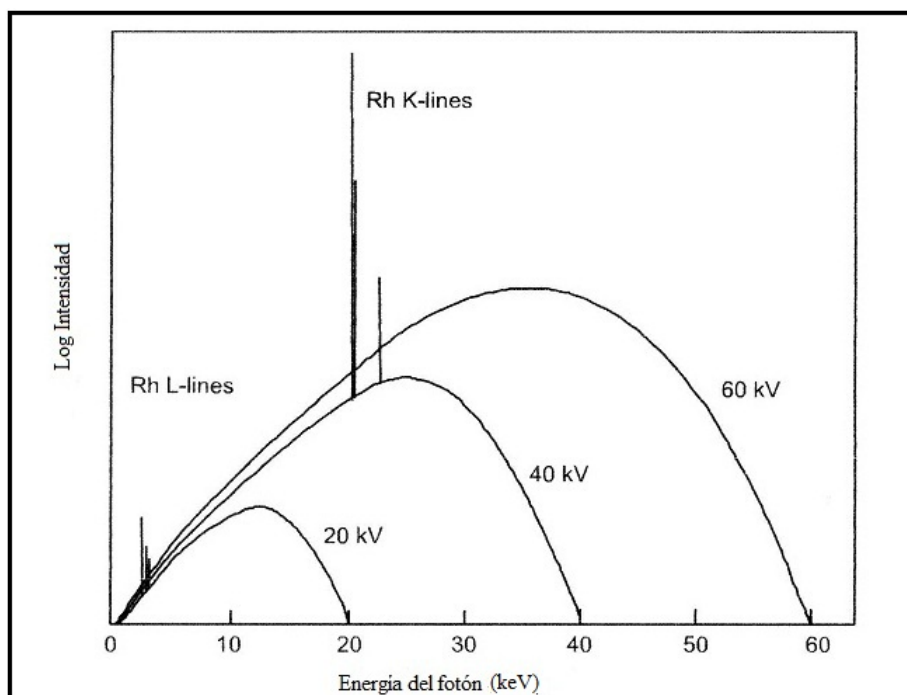


Figura 3.6: Espectro de excitación policromático emitido por un tubo de rayos X con ánodo de Rh, operado a distintas diferencias de potencial. El espectro de excitación consiste en un proceso continuo de *bremsstrahlung*, donde las líneas características del material del ánodo se superponen [10].

Los instrumentos de dispersión de rayos X, por otro lado, emplean normalmente un haz (casi) monocromático para irradiar las muestras. Un típico tubo de rayos X se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.7. La mayoría de los espectrómetros de rayos X comerciales utilizan tubos de rayos X como fuente de excitación, El funcionamiento de los tubos consiste en calentar un filamento de tungsteno para inducir la emisión de electrones termoiónicos dentro de una cámara de vacío.

Después de acelerarlos por medio de una diferencia de potencial elevada  $V$ , los electrones se dirigen hacia una capa de metal de alta pureza (por ejemplo, Cr, Rh, W, Mo, Rh, Pd, etc.) que sirve como ánodo. En la capa del metal, se produce el *bremsstrahlung* continuo sobre el cual se superponen las líneas características

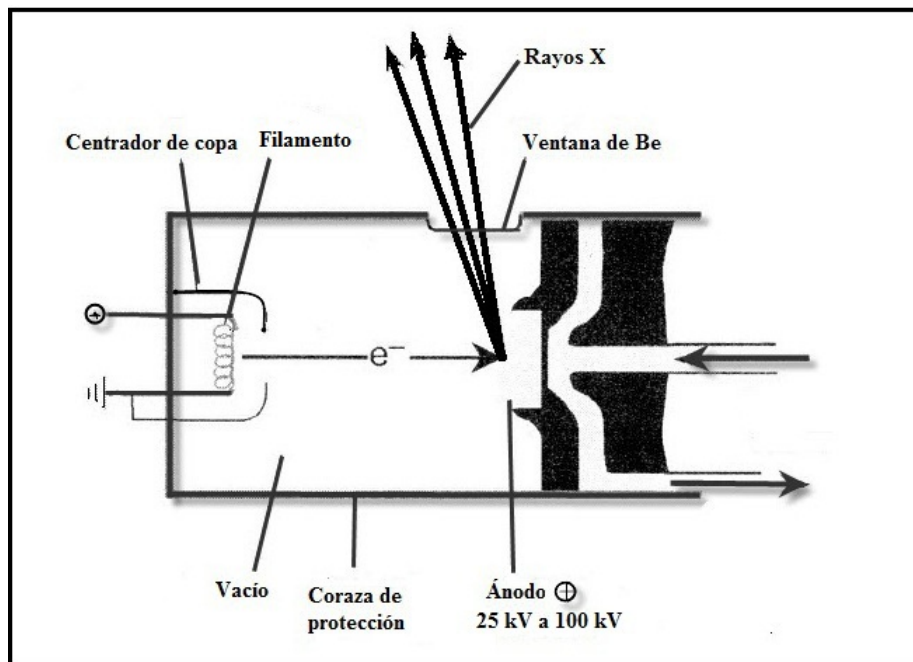


Figura 3.7: Sección transversal de un tubo de rayos X.

del material del ánodo. La forma del espectro de emisión puede modificarse cambiando la tensión con la que se aceleran los electrones. La radiación de banda ancha es más adecuada para la excitación de las líneas características de una amplia gama de elementos con distinto número atómico. Cuanto mayor sea el número atómico del material con el que se construyó el ánodo, más intensa es la radiación producida por el haz del tubo. Los tubos de rayos X empleados en los espectrómetros de XRF utilizan diferencias de potencial que van desde 25 kV a 50 kV, mientras que las intensidades de corriente que se emplean están en el intervalo de 20 mA a 50 mA.

### 3.11.2. Fuentes radiactivas

Los rayos X pueden inducirse por varios tipos de procesos de decaimiento radiactivo. En tales procesos, la radiación más energética (radiación  $\gamma$ ) se produce por medio de fuentes radiactivas. Las de uso más común son:  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{125}\text{I}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{133}\text{Ba}$  y  $^{137}\text{Cs}$ . Estas fuentes radiactivas tienen la ventaja de producir radiación monocromática, siendo muy compacta y de fácil uso, además de ser portátil y no requiere de conexión eléctrica ni de enfriamiento. El costo de dichas fuentes es un aspecto que se debe tomar a consideración. Una desventaja de las fuentes radiactivas es que tienen un limitado tiempo de vida media, hecho que genera un flujo relativamente bajo de radiación primaria (dando como resultado una baja sensibilidad analítica). La selección de una fuente radiactiva para analizar diferentes elementos depende de varios factores, incluyendo si las emisiones del isótopo es de tipo de rayos X o rayos  $\gamma$ , y si son suficientes para excitar el elemento en cuestión. Algunas propiedades de las fuentes radiactivas que se utilizan frecuentemente en el análisis con XRF se enlistan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Propiedades de algunas fuentes radiactivas usadas en el análisis con XRF [14]

Radioisótopo	Tiempo de vida media (años)	Rayos X -Rayos $\gamma$ (keV)	Fotones por desintegración
<sup>55</sup> Fe	2.7	Mn-K (5.9-6.5)	0.28
<sup>238</sup> Pu	88	U-L (13-20)	0.13
<sup>244</sup> Cm	17.8	Pu-L (41-21)	0.08
<sup>109</sup> Cd	1.3	Ag-K (22-25)	1.07
<sup>125</sup> I	0.16	Te-K (27-32)	1.38
<sup>241</sup> Am	433	59.5	0.36
<sup>57</sup> Co	0.74	122	0.86

Otro tipo de fuente de Rayos X es la radiación sincrotrón, que se emite en análisis rutinarios desde la década de los setenta. La radiación sincrotrón se emite cuando las partículas cargadas, con energía cinética del orden de 3 GeV, son aceleradas principalmente dentro un campo magnético que es perpendicular a la dirección de su movimiento. La fuente de rayos X-sincrotrón es un electrón (o positrón). El haz de rayos X producido por una fuente sincrotrón tiene propiedades únicas. El haz tiene una distribución de energía continua, así que con el uso adecuado de dispositivos monocromadores (tal como cristales o espejos), puede producirse un haz monoenergético con un amplio intervalo de energías. Los fotones son altamente polarizados en el plano de la órbita del haz de electrones, una propiedad que reduce la dispersión de fondo en la técnica de fluorescencia de rayos X inducida por radiación sincrotrón (SRXRF). Además, la característica más importante de una fuente sincrotrónica, para ser usada en XRF, es que la intensidad del haz puede ser un factor de  $10^4 - 10^{10}$  más alta que la intensidad producida por un tubo de rayos X convencional. La radiación sincrotrón está altamente colimada; además, tiene un mejor impacto sobre varios métodos que utilizan microsonda, ya que tiene una alta resolución espacial (cerca de  $10 \mu m$ ). Una desventaja del SRXRF es que la intensidad de la fuente decrece con el tiempo, pero esto se puede corregir si se realiza un continuo monitoreo del haz primario. [14]

### 3.12. Técnicas por fluorescencia de rayos X

#### 3.12.1. Fluorescencia de rayos X por dispersión en longitud de onda (WDXRF)

Todos los espectrómetros de Rayos X contienen tres partes básicas: una fuente de radiación primaria, el espectrómetro en sí y la electrónica correspondiente para medir la emisión de los rayos X característicos. En la técnica de WDXRF, los rayos X emergen desde una muestra siendo dispersados angularmente y difractados por un cristal, que se registran con un detector adecuado. En la figura 3.8 se puede observar un esquema de la técnica en cuestión. El primer prototipo de un equipo por dispersión en longitud de onda fue descrito por Friedmman and Birks en 1948, mientras que el primer equipo instrumental de tipo comercial estuvo disponible en 1950, que posteriormente fue adoptado por varios laboratorios para realizar análisis elemental. Son dos los principales tipos de WDXRF que se han desarrollado: los de canal simple o secuencial y multicanal o simultáneos. Los equipos en secuencial se diseñan con uno o más dispositivos por dispersión en longitud de onda, que pueden determinar un amplio intervalo de elementos, pero éstos deben estar coordinados tanto con un cristal difractor y el detector en ángulos adecuados para realizar la detección de elementos. Los espectrómetros modernos usualmente están provistos con dos tubos de rayos



X (por ejemplo, uno con ánodo de Cr para longitudes de ondas largas y el otro con ánodo de W para longitudes de ondas cortas) y cristales dispersores. Los tiempos de análisis pueden ser rápidos si se emplean espectrómetros de rayos X simultáneamente. Este instrumento está diseñado con un número específico de dispositivos (usualmente en el intervalo de 8-20) y en cada canal se encuentra un espectrómetro fijo. Cada dispositivo está optimizado para determinar un elemento designado. El análisis multielemental se lleva a cabo en unos pocos segundos, obteniendo datos de forma simultánea de todos los canales [14].

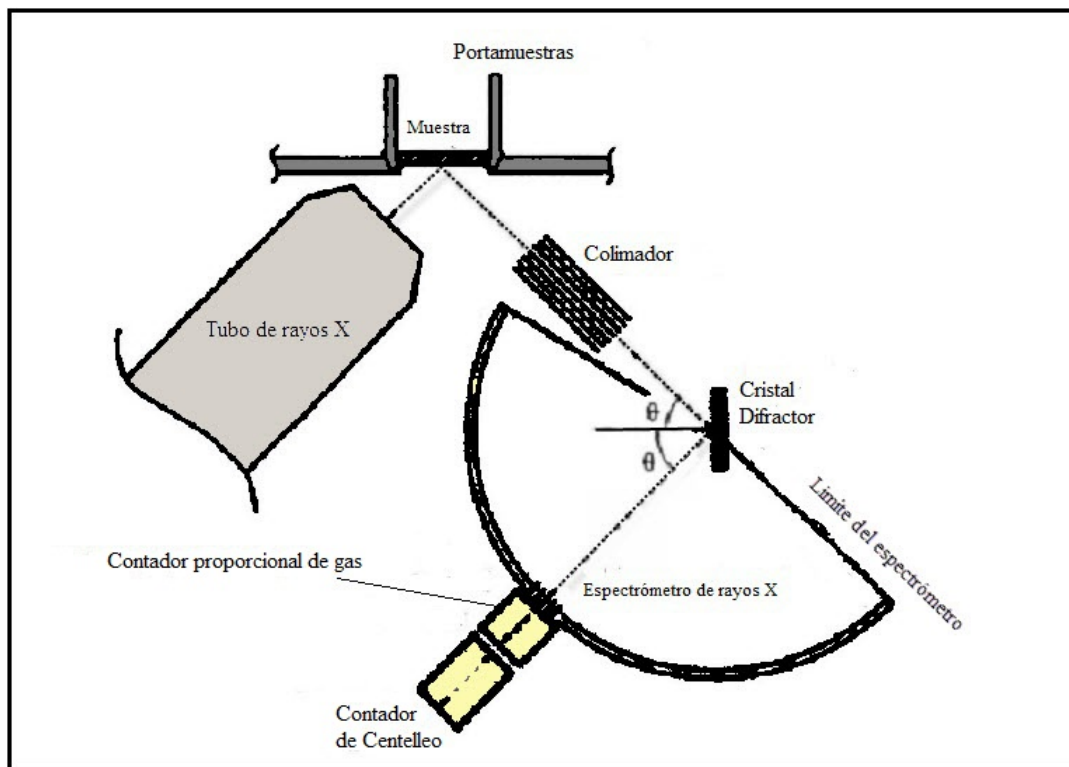


Figura 3.8: Esquema de un espectrómetro WDXRF [10].

### 3.12.2. Fluorescencia de rayos X por dispersión en energía (EDXRF)

Los espectrómetros por dispersión de energía empezaron a estar disponibles en la década de los setenta y tradicionalmente se usan para análisis en campo, o bien, en una variedad de laboratorios dentro de la industria y en aplicaciones de medio ambiente. El modo de empleo común de EDXRF es la determinación simultánea de varios elementos, pero EDXRF tiene la limitación de tener baja sensibilidad para elementos con número atómico pequeño, además de los posibles efectos espectrales entre elementos. A pesar de esto, la detección simultánea que ofrece un análisis por medio de esta técnica, es más rápida y, por tanto, más económica en comparación con la WDXRF.

Aunque las principales fuentes de excitación que se emplean para EDXRF son exactamente las mismas que se utilizan para WDXRF, las características analíticas de EDXRF son muy diferentes debido a las diferencias en la respuesta del detector utilizado.

El espectro de rayos X emitido por un tubo de rayos X puede usarse en varias formas para excitar un blanco sobre diferentes arreglos geométricos (figura 3.9). Un filtro delgado para rayos X, que puede ser del mismo

material con el que se construyó el ánodo de un tubo, se utiliza para transmitir rayos X característicos de manera selectiva generados por el mismo ánodo. Esta configuración ofrece un uso eficiente de los fotones generados, pero es limitado para escoger energías de excitación. Otra posibilidad involucra el reemplazo del blanco secundario del espectro de los rayos X característicos, los cuales son excitados por el haz a la salida del tubo. Entonces, estos rayos X inciden sobre la muestra, donde esta geometría tiene opciones flexibles para las energías de excitación. La tercera opción es una variante de la excitación directa, donde la transmisión de los rayos X se usa para filtrar la radiación continua producida por el mismo ánodo. Este método tiene la ventaja de poder diseñar el arreglo geométrico por donde pasarán los rayos X. Por otra parte, la mayor desventaja de la técnica de EDXRF es que tiene una resolución limitada para distintas energías, debido al tipo de detectores que se emplean, comparada con la difracción de un cristal que se utiliza en WDXRF [14].

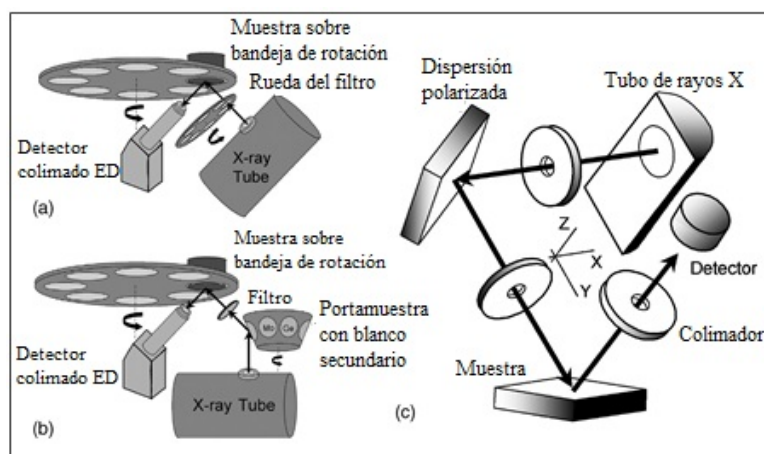


Figura 3.9: Representaciones de los diferentes arreglos para XRF. (a) Instrumentación de XRF con excitación directa, (b) instrumentación de XRF con un blanco secundario, (c) instrumentación de XRF con dispersión polarizada, empleando un arreglo geométrico (xyz) para irradiar la muestra [24].

### 3.12.3. Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TRXRF)

La idea y los primeros trabajos con TRXRF fueron presentados en 1971 por Yoneda y Horiuchi [14]. Desde entonces se han publicado diversos trabajos sobre temas en metodologías y aplicaciones de la técnica en cuestión [14]. Para la aplicación tradicional de XRF, se utilizan ángulos de incidencia de alrededor de  $45^\circ$ , la TRXRF opera con ángulos que son casi cero, en las proximidades del ángulo crítico  $\theta_c$ , de aproximadamente  $0.1^\circ$ . El ángulo crítico  $\theta_c$  varía con la energía del fotón y con el material reflector. Por ejemplo, si tomamos la energía de  $\text{Mo} - \text{K}\alpha$ , y la radiación incide sobre un material de tipo cuarzo, se tiene  $\theta_c = 1.9\text{ mrad}$ . Los rayos X de interés sólo penetran a muy poca profundidad de la superficie del material reflector, siendo la profundidad a la que penetran los rayos X es de aproximadamente de 74 nm. Como consecuencia, el material de soporte no produce ninguna radiación de fondo significativa que interfiera. Este efecto puede aplicarse para un número de métodos de análisis de superficie que requieran una alta sensibilidad. La única condición es que la muestra debe presentarse como una capa muy delgada. En la figura 3.10 se muestra la configuración que se utiliza para TRXRF.

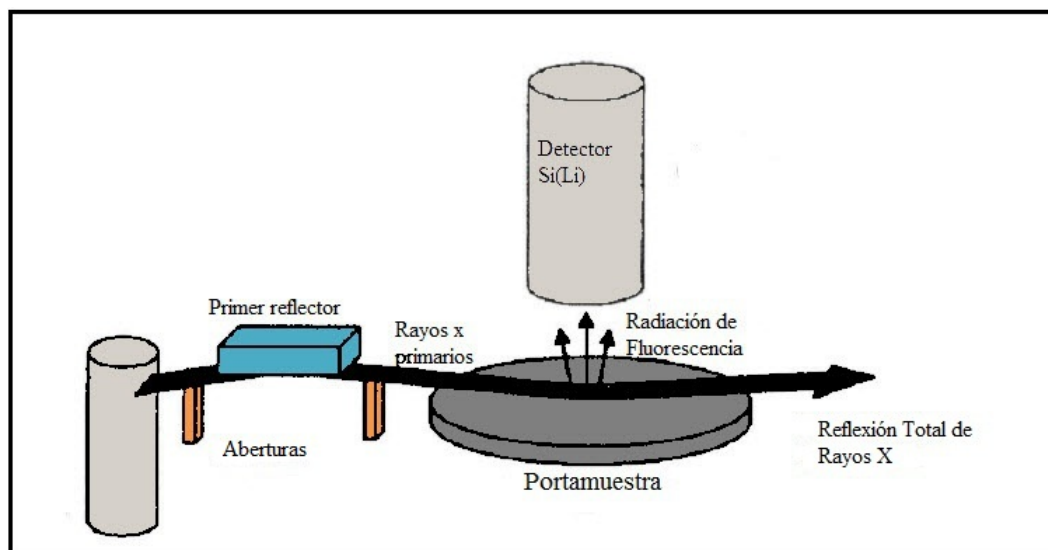


Figura 3.10: Esquema de la configuración de un espectrómetro de TRXRF [10].

La TRXRF puede aplicarse para el análisis sobre soluciones acuosas, ácidas, aerosoles atmosféricos, material biológico, materiales de alta pureza, sobre semiconductores industriales, etc. La TRXRF no es adecuada para análisis de materiales inorgánicos, como la ceniza o lodos, en sedimentos o sólidos, pero sí se recomienda para materiales orgánicos como: cereales, frutas, grasas y vegetales, siguiendo el procedimiento adecuado de digestión.

#### 3.12.4. Análisis con micro-fluorescencia de rayos X ( $\mu$ XRF)

La  $\mu$ XRF es una variante microscópica de EDXRF, donde un haz microscópico de rayos X se usa para excitar una área local muy pequeña (por ejemplo,  $10^{10} \mu m^2$ ). Por lo tanto, las dimensiones del haz de rayos X se obtienen efectivamente usando dispositivos capilares ópticos. Estos funcionan a través de la reflexión total o repetida de rayos X, en el interior de la pared de un tubo capilar de vidrio. En principio, los capilares crean un haz con un tamaño determinado por el diámetro interior en uno de los extremos del tubo capilar y no por la fuente de rayos X.

La  $\mu$ XRF promete ser uno de los mejores métodos con microsonda para análisis de muestras inorgánicas o sobre diferentes materiales. Una de sus características es que se puede operar a presión atmosférica, a diferencia de otras técnicas como la Emisión de Rayos X Inducida por partículas (PIXE) o la microsonda electrónica de rayos X de microanálisis EPMA. Además, la muestra no requiere preparación para colocarla dentro de una cámara de irradiación.

Durante los años ochenta, distintos laboratorios alrededor de mundo basados en un sincrotrón empezaron implementar microsondas con rayos X, por las ventajas que ofrece trabajar con un haz de rayos X de estas características en el análisis elemental.

El campo de la  $\mu$ XRF en la actualidad está sujeto a cambios significativos en la instrumentación (capilares de vidrio-plomo y lentes policapilares de rayos X, tubos de rayos X microenfocados por aire enfriado, sistemas de detectores compactos de ED con alta resolución, incluso a altas tasas de conteo). Esta evolución

ha permitido que la  $\mu$ XRF se esté implementando en un campo muy variado de investigaciones como son: la ciencias de los materiales, estudios de medio ambiente y en el análisis tradicional de artefactos con un alto valor.

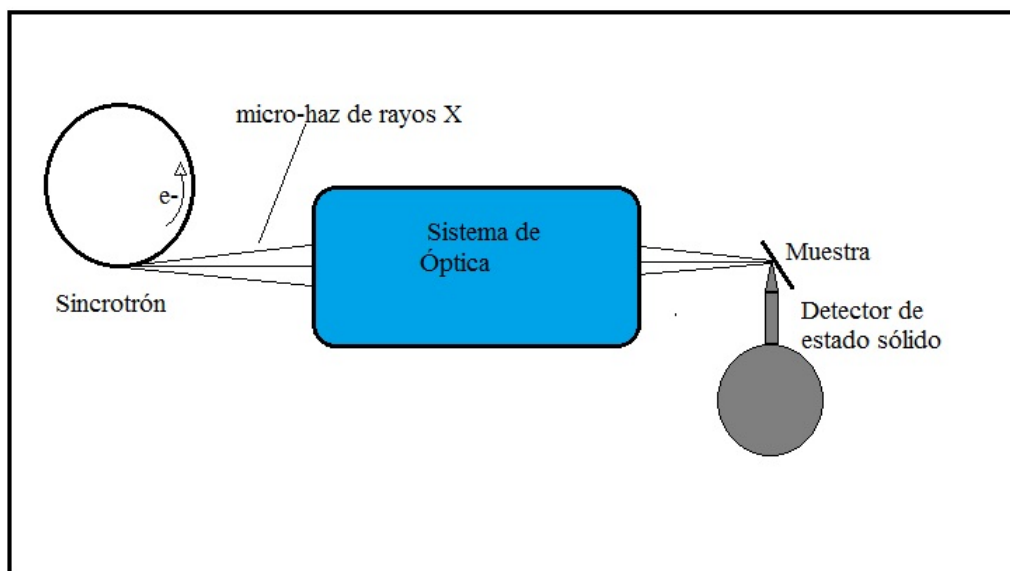


Figura 3.11: Esquema que muestra la configuración de un SRXRF [14].

### 3.13. Tipos de espectrómetros

Los espectrómetros de XRF se dividen en dos categorías principalmente, por dispersión en longitud onda (WDXRF) y de dispersión en energía (EDXRF). Estas son dos herramientas muy útiles para los análisis multielementales, ya que la instrumentación que poseen brindan grandes ventajas en comparación con otras técnicas y en los últimos han tenido un auge considerable; además diferentes áreas de estudios han volteado a verlas por las características singulares con las que cuenta y la posibilidad de poder complementar la información en diferentes campos de trabajo [15, 18, 17].

En WDXRF no se requiere un detector de alta resolución, sino simplemente se necesita un cristal dispersor. En los sistemas WDXRF se usa un cristal para dispersar el haz de rayos X hacia un detector, siguiendo la ley de Bragg, para que funcione como una rejilla de rayos X [18] separando así los rayos X en las longitudes de onda que la componen, dando una excelente resolución, aproximadamente de 3 eV. Los cristales dispersores pueden ser de diferentes materiales. Los primeros espectrómetros utilizaban materiales como el topacio (silicato de aluminio), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) o Berilio ( $\text{Be} - \text{SiAl}$ ). Los cristales que se utilizan hoy en día incluyen al fluoruro de litio (LiF), germanio (Ge) y antimonio de indio (InSb) [19]. En un espectrómetro WDXRF, la muestra se expone a los rayos X y la fluorescencia pasa a través de un colimador hasta incidir en el cristal. Estos rayos X cumplen con la Ley de Bragg, posteriormente se reflejan y pasan a través de un segundo colimador hasta alcanzar el detector.

Los espectrómetros WDXRF vienen en dos diseños básicos, los monocromáticos y los policromáticos. Dentro del diseño monocromático se realizan mediciones secuenciales tanto en el cristal como en el detector, haciéndolos girar a lo largo de una trayectoria dada para medir las diferentes longitudes. Cabe señalar

que para satisfacer la ecuación de Bragg, el ángulo de desplazamiento del detector debe ser el doble que el del cristal. Los policromáticos son en realidad espectrómetros monocromáticos colocados en serie y a cada uno se le asigna una línea espectral en particular. Esto es útil para la medición simultánea de varias líneas espectrales.

En los sistemas EDXRF, los rayos X no dispersan las energías de sus componentes antes de entrar al detector, ya que la separación se lleva a cabo en el propio detector. Los diodos PIN de silicio y los nuevos detectores llamados de “silicon drift”, son los más utilizados en nuestros días [18]. Otros detectores comúnmente usados son : yoduro de sodio (NaI), telururo de cadmio (CdTe), yoduro de mercurio (HgI), silicio-litio (Si(Li)), y germanio alta pureza (Ge) [20]. Los detectores antes mencionados para EDXRF suelen tener una resolución inferior a 130 eV, aunque la mayoría de los instrumentos que actualmente se fabrican suelen tener una resolución entre 160 y 220 eV. La resolución de cualquier detector que se utiliza en el análisis con EDXRF, es de gran importancia cuando los analitos en la muestra tienen sus energías de rayos X características en las proximidades. (Esto no es generalmente un problema en WDXRF dado que la resolución es fácilmente un orden de magnitud mejor que con diodos semiconductores.

Los instrumentos EDXRF pueden analizar desde el elemento Flúor (9) hasta el Uranio (92) de la tabla periódica. Es un método de análisis muy rápido, ya que todo el espectro de rayos X se obtiene simultáneamente en el detector único para su procesamiento ulterior. Es un método muy utilizado en laboratorios donde se requiere procesar una gran cantidad de muestras. Por otro lado, por su estructura eminentemente compacta, existe un subconjunto de modelos de espectrómetros que son portátiles [18]. Estos pequeños equipos se utilizan para caracterización de materiales, prospección minera, estudios arqueológicos o para análisis de contaminación de suelos, directamente en campo.

### 3.14. Ventajas y desventajas de XRF

La fluorescencia de Rayos X ofrece extraordinarias ventajas para el análisis multielemental. Por ejemplo, los espectros son relativamente sencillos de analizar, aunque las interferencias de líneas espectrales pueden complicar su deconvolución. El método de rayos X es no destructivo y, por tanto, puede utilizarse para el análisis de pinturas, muestras arqueológicas, joyas y otros objetos de gran valor sin dañar la muestra. Además, los análisis se pueden llevar a cabo en muestras que van desde partículas apenas visibles hasta objetos a gran escala. Otras ventajas incluyen la velocidad y la comodidad del procedimiento, que permite realizar un análisis multielemental en pocos minutos. La XRF se utiliza en todo el mundo debido a que se puede aplicar a muestras sólidas, líquidas o en forma de polvo. Además es confiable, proporciona información cualitativa y cuantitativa, es una técnica rápida, e involucra métodos muy sencillos de preparación de muestras, posee un amplio intervalo dinámico de análisis (desde mg/kg de un elemento en una muestra, hasta casi el 100% de una muestra), y es posible conseguir un intervalo elemental desde el flúor hasta el uranio, situación única entre las técnicas de análisis. En el caso de los aerosoles es posible obtener concentraciones de: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Au, Hg, Tl, Pb y U [21]. Lo anterior, está en función del detector o detectores empleados y el tipo de fuente de radiación primaria utilizada. Con ello es posible determinar la exposición a elementos tóxicos, e identificar contribuciones desde diferentes fuentes de contaminación. Finalmente, la exactitud, la precisión, reproducibilidad de los métodos de fluorescencia de rayos X, a menudo iguala o supera la de otros métodos [22].

Por otra parte, los métodos de fluorescencia de rayos X no son tan sensibles como los distintos métodos ópticos. En los casos más favorables, se pueden medir concentraciones de pocas partes por millón. Los métodos de fluorescencia de rayos X no son adecuados para elementos más ligeros que Na (pero técnicas derivadas de XRF, como la WDRXF o SRXRF pueden determinar elementos con número atómico menor que 11). El elevado costo de los instrumentos, como los sistemas de dispersión en longitud de onda, en ocasiones ponen una limitante para adquirir dicha técnica. El análisis a nivel trazas es difícil, debido a la sensibilidad de la técnica. No da información de la composición química de la muestra.

# Referencias

- [1] Valentinuzzi M. C. *Análisis pro fluorescencia de rayos X. Implementación de guías de haces en reflexión total*. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Cordoba. Argentina. 2008.
- [2] Duane W. and Hunt F. L., *Physical Review*. vol. 6, págs. 166-171, 1915.
- [3] Miranda J. *Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un curso introductorio*. Instituto de Física, UNAM. México. 2000.
- [4] Liebhafsky H.A., Pfeiffer H.G., Winkler H.E. *X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry*. Wiley, New York. 1960.
- [5] Compton H.A., and Allison S.K. *X-Ray in Theory and Experiment*. Van Nostrand, New York. 1935.
- [6] Dirac M.P.A. *Principles of Quantum Mechanics*. 3rd ed. Oxford. 1947.
- [7] Burhop H.S. *The Auger Effect and Other Radiationless Transitions*. Cambridge University Press. New York. 1952.
- [8] Fink W.R. *Handbook of Spectroscopy*. (J.W. Robinson, ed.) CRC Press. Cleveland, E.U.A. 1974.
- [9] Bambynek W., Craseman B., Fink R.W., Freund H.U. Mark, H. *Reviews of Modern Physics*. vol. 44, 1972.
- [10] Janssens K. and Van Grieken R. E. *Comprehensive Analytical Chemistry XLII. Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*. Elsevier. 2004.
- [11] Van Grieken R.E. and Markowicz A.A. *Handbook of X-ray Spectrometry*. Second Edition. Marcel Dekker. New York. 2002.
- [12] Birks L.S. *X-Ray Spectrochemical Analysis*. Elving P.J. and Kolthoff M.I., Eds. John Wiley & Sons, New York. 1969.
- [13] Shiraiwa T. and Fujino N. *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 5. págs. 886-889. 1966.
- [14] Alfassi Zeev B. *Non-destructive Elemental Analysis*. Blackwell Science. Oxford. 2001.

- [15] Bertin E.P. *Introduction to X-Ray Spectrometry Analysis*. Plenum Press, New York, U.S.A. 1978.
- [16] Thompsen V. *Spectrometers for Elemental Spectrochemical Analysis, Part I: The Basic Spectrometer*. Spectroscopy. vol. 25 (1), págs. 46-54. 2010.
- [17] Ryon R.W. *The transistor and energy-dispersive x-ray spectrometry: roots and milestones in x-ray analysis*. X-Ray Spectrometry. vol. 30. págs. 361-372. 2001
- [18] Thompsen V. *Spectrometers for Elemental Spectrochemical Analysis, Part II: X-Ray Fluorescence Spectrometers*. Spectroscopy. vol. 25 (7). págs. 38-43. 2010.
- [19] Helsen J.A. and Kuczumow A. *Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence*. In Handbook of X-Ray Spectrometry. Van Grieken R. E. and Markowicz, A. A. Eds. second edition. Marcel Dekker, Inc., New York. 2002.
- [20] Knoll G.F. *Radiation Detection and Measurement*. 3rd Ed. John Wiley & Sons, Hoboken. New Jersey. 2000.
- [21] Landsberger S.L. and Creatchman M. *Elemental Analysis of Airborne Particles*. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam. 1999.
- [22] Volker T. and Coutinho C.A. *Spectrometers for Elemental Spectrochemical Analysis, Part II: X-Ray Fluorescence Spectrometers*. Spectroscopy. vol 25 (7). págs 38-43. 2010.
- [23] Beckoff B., Kanngiefer K., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. *Handbook of Practical x-Ray Fluorescence Analysis*. Springer. Berlin. 2005.
- [24] Gutknecht, W.F., Flanagan, J.B., McWilliams, A. *Harmonization of Interlaboratory X-ray Fluorescence Measurement Uncertainties*. Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency. 2006.



## Capítulo 4

# Diseño y construcción de un espectrómetro por Dispersión en Energía

### 4.1. Descripción del espectrómetro de fluorescencia de rayos X

El presente capítulo describe detalladamente el diseño y construcción de un Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía (EDS-RX), que permitirá el uso de diferentes tipos de fuentes de radiación primaria, como una fuente radiactiva de ( $^{241}\text{Am}$ ), o tubos de Rayos X con ánodos de diferentes metales (Rh y W) e incluso dicho dispositivo se puede acoplar a una línea de irradiación de un acelerador de partículas (como los que se encuentran en el Instituto de Física, UNAM). Entre las principales ventajas que presenta este espectrómetro es la posibilidad de trabajar simultáneamente con dos detectores (Si-PIN o CdTe) para mejorar la eficiencia de los diferentes intervalos de energías de Rayos X detectables. Estos estudios se pueden realizar en vacío o a presión atmosférica y también cuenta con la opción de irradiar varios tipos de muestras (filtros de diferentes materiales y comprimidos de polvos). Sin embargo, es factible modificar la geometría del dispositivo para instalar un segundo blanco y así usar Rayos X polarizados. Este espectrómetro se diseñó para emplearse en estudios de física atómica y ciencias ambientales.

### 4.2. Características del espectrómetro de rayos X

En la actualidad existe la necesidad de desarrollar métodos analíticos basados en rayos X que no requieran de instrumentación tan compleja como un acelerador de iones o como adquirir equipos comerciales que suelen ser muy costosos, pero que permitan obtener información semejante. Para el caso que nos atañe la técnica más viable es XRF, basada en el uso de tubos de rayos X o de fuentes radiactivas lo suficientemente intensas como para producir un haz útil en espectroscopia. Un diagrama del espectrómetro empleado se muestra en la figura 4.1.

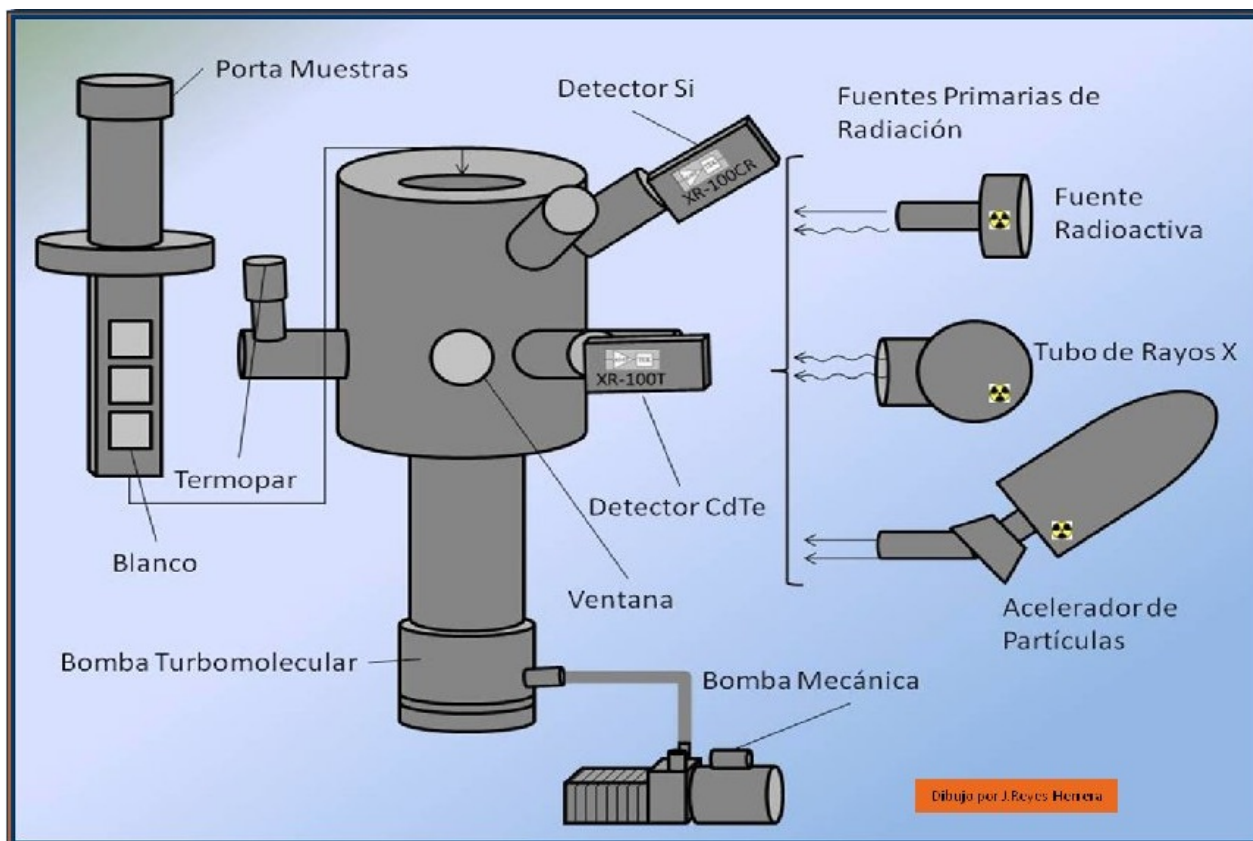
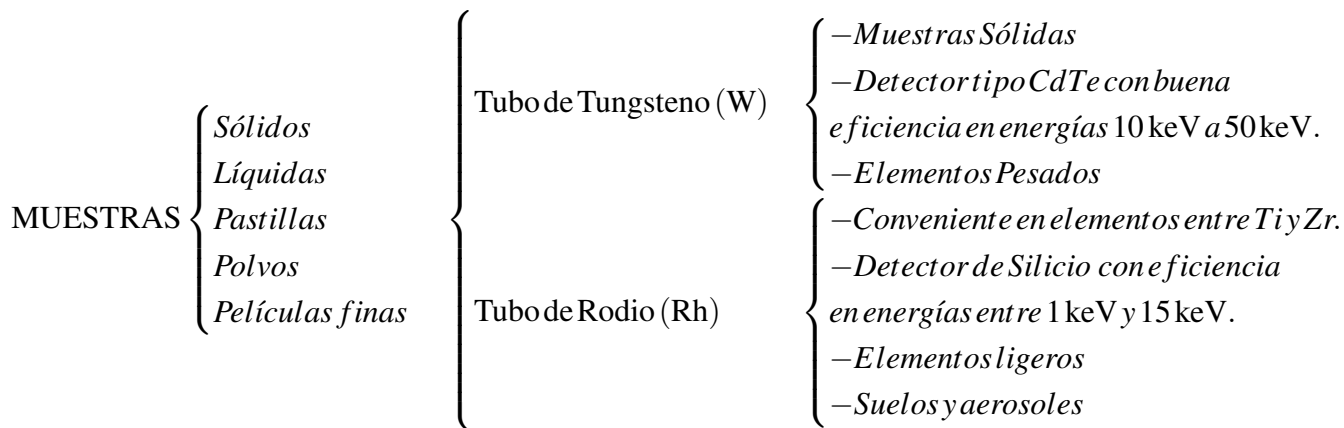


Figura 4.1: Componentes y características principales de un EDS

Las principales características del Espectrómetro por Dispersión en Energía serán:

1. Posibilidad de intercambiar fuentes de radiación primaria.
2. Se pueden usar simultáneamente diferentes tipos de detectores.
3. Los análisis se pueden llevar a cabo en vacío o a presión atmosférica.
4. Cabe la posibilidad de diseñar variantes para XRF, por ejemplo, con reflexión total (TXRF) o con rayos X polarizados (PXRF).
5. Se pueden analizar diferentes tipos de muestras (blancos delgados y gruesos).
6. Reducción de tiempo y costos en el análisis de muestras.
7. Los costos de construcción del espectrómetro de Rayos X son significativamente más bajos en comparación con equipos comerciales de características similares.

Los tipos de blancos que se analizarán se describen en el siguiente cuadro, además se indica las posibles combinaciones a realizarse en los estudios.



### 4.3. Componentes de un EDS-XRF

Una de las ventajas principales de construir un EDS, es poderlo adaptar a las necesidades de los análisis rutinarios que se requieran, e incluso el presupuesto asignado desde el principio no es una limitante, ya que se le pueden agregar recursos al dispositivos conforme se requiera en los estudios, haciendo modificaciones al diseño previsto. En la figura 4.2 se observa un esquema del dispositivo propuesto.

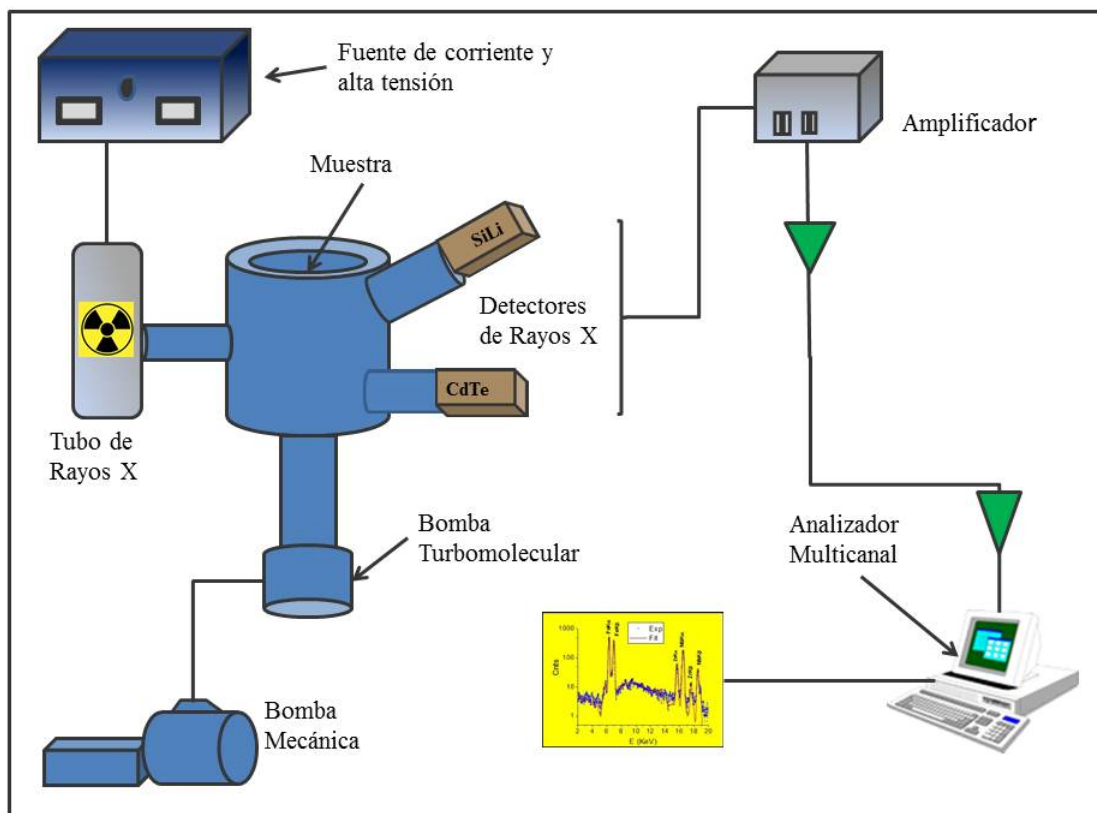


Figura 4.2: Diagrama del espectrómetro de rayos X por dispersión en energía (EDS-RX).

Un punto que es preciso aclarar es que hay ya compañías que fabrican espectrómetros de rayos X del tipo propuesto (por ejemplo, Bruker, Panalytical, Rigaku y Shimadzu) y algunos de ellos tienen características muy avanzadas. No obstante, los precios más bajos de un equipo EDS es de \$100,000 USD y el de un WDS es de US\$250,000 USD. El adquirir un equipo comercial implica un mayor gasto y posee características similares, y frecuentemente las opciones no se ajustan a las necesidades de un proyecto.

En la presente sección se realizó un ejercicio analizando las partes que componen al EDS, así como los costos y el monto total de un dispositivo con las características que se mencionaron. Esto tiene la finalidad de un punto de referencia con respecto a dispositivos comerciales de características similares, además de mostrar las ventajas que hacen a este dispositivo flexible y versátil, con respecto a otros equipos. En la tabla 4.1 se muestran los componentes y costos de un EDS, como el que se construyó en el Instituto de Física.<sup>1</sup>

Tabla 4.1: Componentes de un EDS-XRF

Componente	Costo USD	Costo MXP
Detector de Si-PIN	\$ 6,900.00	\$ 97,290.00
Detector de TeCd	\$ 6,900.00	\$ 97,290.00
Multímetro para termopar	\$ 200.00	\$ 2,820.00
Válvula de cortina	\$ 1,716.00	\$ 24,195.00
Válvula de venteo	\$ 267.00	\$ 3,764.00
Medidores de vacío	\$ 5,600.00	\$ 78,960.00
Sistema de vacío	\$ 28,000.00	\$ 394,800.00
Computadora	\$ 350.00	\$ 4,935.00
Tubo de rayos X	\$ 7,150.00	\$ 100,815.00
Fuente de poder para Tubo	\$ 300.00	\$ 4,230.00
Posicionador de muestras	\$ 1,000.00	\$ 14,100.00
Accesorios	\$ 850.00	\$ 11,985.00
Cámara de acero inoxidable	\$ 2,000.00	\$ 28,200.00
Total	\$ 61,233.00	\$ 863,385.00

Este dispositivo puede ayudar a realizar análisis multielementales, ya que contiene todas las componentes todos los elementos para proporcionar resultados con una alta sensibilidad, reproducibilidad, buenos límites de detección, además, de no ser destructiva la técnica, y con tiempos cortos de análisis y bajos costos. El Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía es una herramienta útil para determinar el contenido de elementos traza en diversas matrices. Es importante señalar que no hay en México mucha experiencia en el desarrollo de los espectrómetros.

<sup>1</sup>Al momento de calcular el monto total del EDS, se consideró un tipo de cambio de 11.80 MXP por cada USD.

## 4.4. Construcción de un EDS

La construcción del EDS, se llevó a cabo en dos etapas concretamente. La primera consistió en desarrollar un prototipo del espectrómetro, específicamente para realizar pruebas sobre los diferentes dispositivos, además de poder corroborar la viabilidad de la técnica de XRF sobre un dispositivo con las características que aquí se describen. La segunda etapa se enfocó en la construcción de la cámara de irradiación (aspecto importante dentro del proyecto), cómo realizar la caracterización del EDS con diferentes patrones y materiales de referencia, así como distintos experimentos para determinar el óptimo funcionamiento del espectrómetro.

### 4.4.1. Primera etapa

Como se comentó en el párrafo anterior, se diseñó un prototipo de un EDS para realizar diferentes pruebas y contar con un primer espectrómetro de rayos X para aplicar la técnica de XRF. El primer paso fue ensamblar un dispositivo con base en los requerimientos del proyecto. Para tal efecto, se utilizó una cruz de acero inoxidable de cinco vías NW40, una fuente radiactiva de  $^{241}\text{Am}$  y un amplificador. Un esquema del dispositivo diseñado durante esta etapa se muestra en la figura 4.3. También se muestra una fotografía (figura 4.4) del dispositivo operando con un detector. Este primer experimento tuvo como objetivo inducir rayos X sobre muestras con contenidos de metales y lantanoideos, utilizando los detectores de Si tipo diodo PIN y uno de CdTe para cubrir un intervalo de energías de los fotones de estos elementos comprendida entre 1 keV y 70 keV. La metodología de este experimento se realizó con base en trabajos que indican que es viable realizar fluorescencia de rayos X empleando una fuente radiactiva como radiación primaria[13].

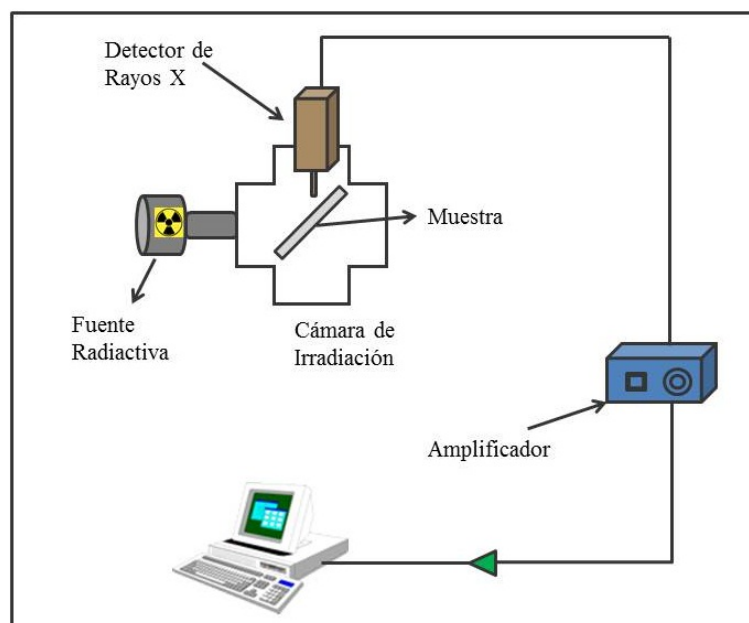


Figura 4.3: Diagrama del primer espectrómetro de rayos X utilizando una fuente de  $^{241}\text{Am}$  para aplicar la técnica XRF.

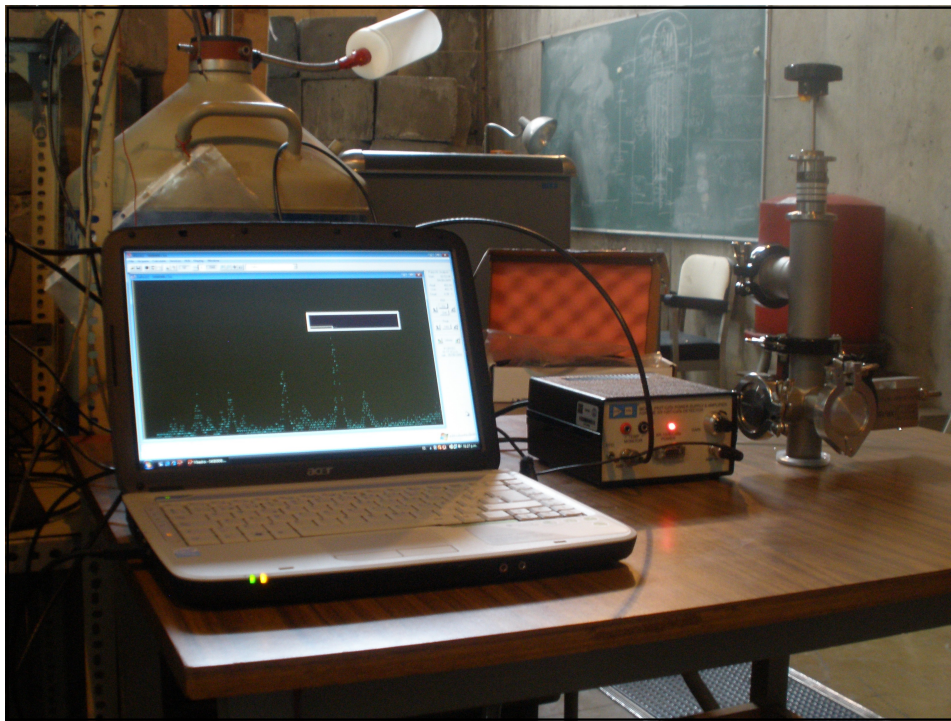


Figura 4.4: Imagen que muestra el primer diseño del EDS, empleando la fuente de  $^{241}\text{Am}$ .

Una vez terminados los experimentos empleando una fuente radiactiva como radiación primaria, se tomó la decisión de utilizar tubos de rayos X para irradiar muestras, debido que los resultados obtenidos con la fuente de  $^{241}\text{Am}$  muestran ciertas limitaciones.<sup>2</sup>

En la figura 4.5, se muestra el esquema del EDS empleando tubos de rayos X. Las pruebas realizadas sobre el espectrómetro durante el primer diseño nos permitió implementar un segundo procedimiento para inducir rayos X a las muestras. Éste consistía en utilizar tubos de rayos X con ánodos de diferentes metales, concretamente de Rh y W (*Oxford Instruments, EUA*). Además, nos permitió determinar las condiciones adecuadas para realizar análisis sobre muestras con contenidos de lantanoides y metales, y poder realizar pruebas del funcionamiento adecuado sobre la electrónica, en donde se pudo constatar la eficiencia de ambos detectores y el desempeño de sus respectivos amplificadores. Es importante mencionar que dentro esta etapa la cruz de acero inoxidable se reemplazó por una cruz de nylon (ver figura 4.6) la razón principal de este cambio fue que la radiación de fondo disminuye de manera significativa sobre este material utilizando tubo de rayos X, cosa que no pasa con la fuente radiactiva.

Al término de la primera etapa se pueden destacar dos aspectos muy importantes: a) La respuesta obtenida a partir de los experimentos realizados sobre el espectrómetro en cada una de sus partes nos indicó que el procedimiento es viable para aplicar XRF empleando tubos de rayos X, b) estos mismos resultados se utilizaron para realizar el diseño de la cámara de irradiación, previendo desde el inicio las características que hacen de este espectrómetro versátil y eficiente. En la figura 4.6, podemos observar una fotografía del espectrómetro durante su desarrollo.

<sup>2</sup>Los resultados de los experimentos se presentan en el capítulo 5



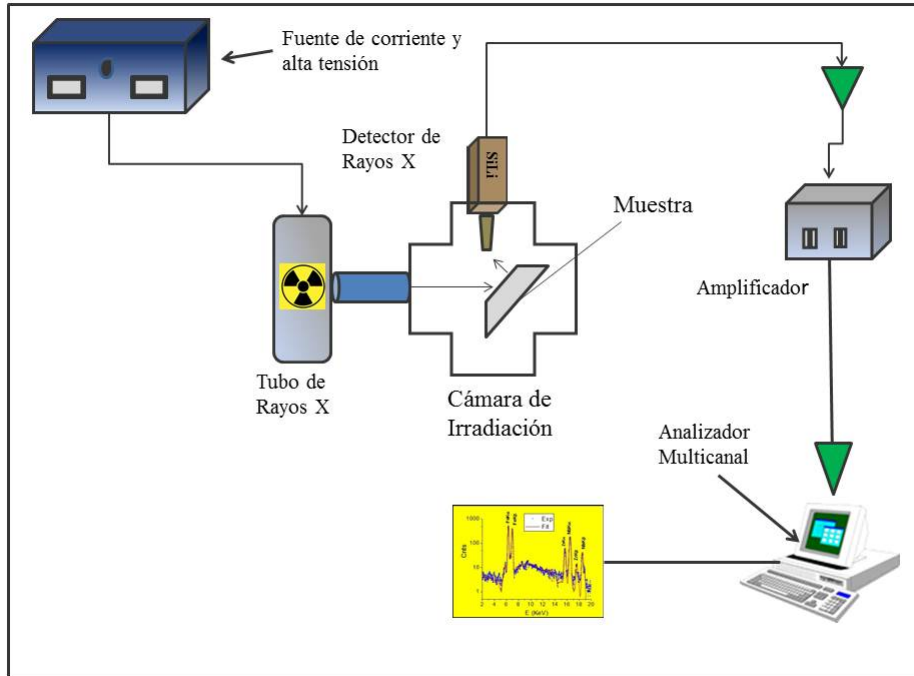


Figura 4.5: Diagrama del espectrómetro de rayos X utilizando tubos de rayos X, para aplicar la técnica XRF.



Figura 4.6: Imagen que muestra el EDS empleando tubos rayos X y la correspondiente electrónica nuclear.

## 4.5. Construcción de un espectrómetro por dispersión en energía (EDS) (Segunda etapa)

Una vez terminadas las pruebas sobre la electrónica nuclear, detectores, tubos de rayos X y haber determinado las condiciones adecuadas para realizar análisis sobre las muestras, se prosiguió con la construcción de la cámara de irradiación y acoplar un sistema de vacío. Esto es esencial para los objetivos del proyecto, que incluyen la determinación del contenido de elementos muy importantes en estudios de aerosoles atmosféricos y de ciertos oligoelementos utilizados para identificar la procedencia de materiales geológicos (como Rb, Sr, Y y Zr).

Por lo tanto, el espectrómetro incluye un diseño que permite intercambiar de manera más sencilla la fuente de radiación primaria; también cuenta con la posibilidad de intercambiar colimadores (construidos generalmente de Pb) para obtener diferentes tamaños de haz de fotones para hacer incidir rayos X sobre las muestras, con la finalidad de mejorar la sensibilidad para varios elementos. Es necesario destacar que un aspecto importante fue la construcción de una fuente de alimentación para ajustar los parámetros de corriente y diferencia de potencial que el tubo requiere y para los análisis rutinarios; la unidad para manejar la fuente de alta tensión se construyó en el Instituto de Física de la UNAM.

También, el espectrómetro, como ya mencionó en párrafos anteriores, se puede utilizar con una fuente radiactiva, un método que se ha aplicado con éxito en los análisis de materiales geológicos [4]. Además, aunque requiere de otras instalaciones que no se describen en el presente capítulo, el espectrómetro está diseñado para ser conectado a una línea de un acelerador de partículas y así realizar análisis simultáneos de XRF y PIXE. Esto abre una serie de oportunidades para nuevos estudios, tanto en los campos de las ciencias ambientales como en física básica.

Otra característica del sistema es que se diseñó basado en bridas de vacío de tamaño estándar del tipo de NW40 y Varian Conflat (R), para poder conectar tanto los tubos de rayos X, el soporte para una fuente radiactiva, detectores o cualquier otro dispositivo, que se desee fijar a la cámara de irradiación. Esto permite una fácil instalación de piezas periféricas sobre las boquillas del espectrómetro con las bridas antes mencionadas. Un aspecto esencialmente útil si se desea instalar cualquier dispositivo adicional.

## 4.6. Construcción de la cámara de irradiación

Algunos autores mencionan que para diseñar cualquier espectrómetro se necesita tomar en cuenta varios aspectos muy importantes, sobre todo cuando se trata de un Espectrómetro de rayos X por Dispersión en Energía (EDS-RX) [2, 3].

Una de las partes críticas del proceso fue la construcción de la cámara de irradiación y para poder llevarla a cabo se cuenta con la siguiente infraestructura:

- i) Laboratorio para la instalación del equipo de XRF;
- ii) Detector de rayos X de CdTe con fuente de poder;
- iii) Detector de rayos X tipo Si-PIN con fuente de poder;
- iv) Electrónica nuclear (amplificadores, analizador multicanal sencillo, analizador monocanal y contador de la norma NIM);



- v) Tubo de rayos X con ánodo de Rh y fuente de poder;
- vi) Tubo de rayos X con ánodo de W y fuente de poder;
- vii) Taller mecánico para la construcción de diversas componentes;

Una vez que se evaluaron las partes adicionales que se requerían para el sistema y haber probado las diversos dispositivos que se acoplarían al espectrómetro, se inició el diseño y se construyó la cámara de vacío en acero inoxidable en las instalaciones del Instituto de Física, UNAM. En la figura 4.7 se observa una fotografía del dispositivo durante su construcción. Como se muestra en la imagen, la cámara está dotada de varias boquillas para poder fijar diferentes dispositivos. También dentro del mismo diseño se consideró la opción de utilizar más de un detector de rayos X para cubrir un mayor intervalo de energías de los fotones de rayos X secundarios al mismo tiempo, con el fin de hacer más eficientes los análisis.



Figura 4.7: Cámara de vacío durante el proceso de construcción.

En cada una de las entradas se pueden montar bridas para vacío, que fueron incluidas con el objetivo de conectar el tubo de rayos X (o un contenedor de fuente radiactiva), los detectores, medidores de vacío, una ventana de vidrio, y una válvula de ventilación. Además, en la parte superior e inferior de la cámara, se agregó un accesorio tipo ISO100, para poder fijar el soporte del portamuestras, y al otro extremo se colocó un segundo accesorio para conectar la bomba de vacío (incluyendo una válvula de compuerta). Una imagen de la cámara acoplada con los detectores y tubo de rayos X se muestra en la figura 4.8, además de un diagrama con las características más importantes de la cámara.

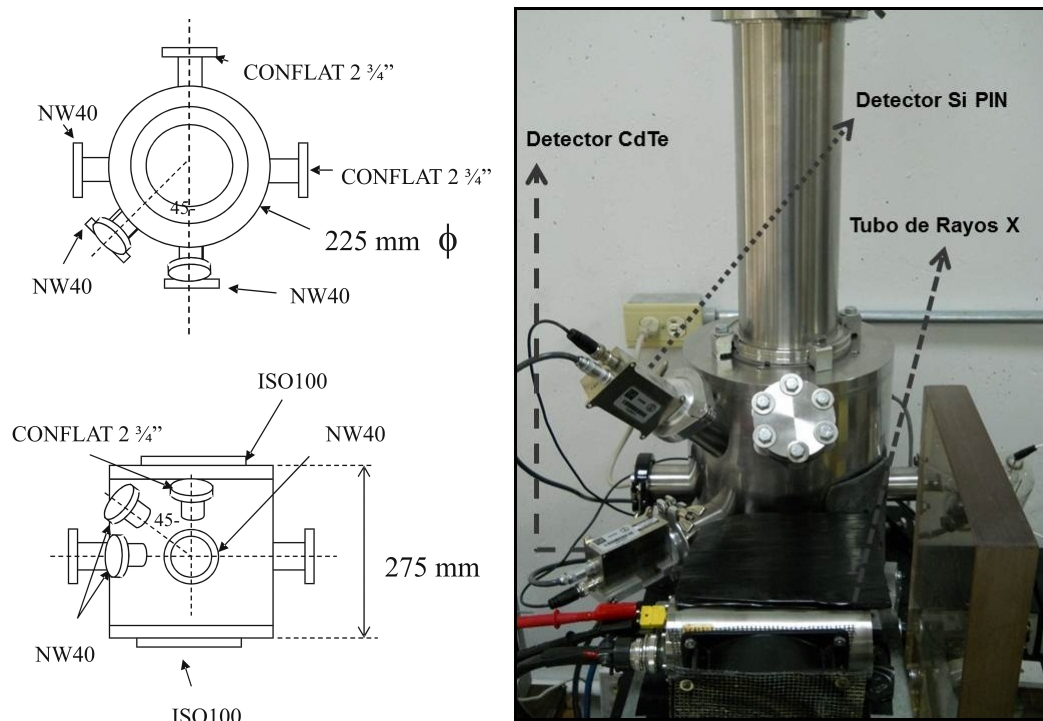


Figura 4.8: Diagrama de la cámara del espectrómetro de rayos X, indicando dimensiones y geometría para diferentes bridas, con una fotografía de la cámara de irradiación.

### 4.6.1. Fuente de excitación

La fuente de radiación primaria que se utiliza en el espectrómetro tiene las siguientes características: tubo de rayos X fabricado por *Oxford Instruments* (Scotts Valley, CA, EE.UU.) de 75 W de potencia (tensión máxima de 50 kV), con ánodos de Rh o W. Los tubos tienen una ventana de Be con un espesor de 127  $\mu\text{m}$ . Además, pueden funcionar en vacío o a presión atmosférica.

Los tubos funcionan a través de una fuente de alimentación construida localmente, permitiendo elegir fácilmente el potencial y la corriente para inducir rayos X. Debido al alto consumo de potencia de los tubos, es necesario mantener la temperatura por debajo de 65 °C por medio de enfriamiento con aire forzado, empleando un conjunto de ventiladores que funcionan con un flujo mínimo de 0.071  $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ , de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Otra opción como fuente de radiación primaria es utilizar una fuente radiactiva de  $^{241}\text{Am}$  (1.85 GBq); como ya se comentó, el sistema está diseñado para acoplar un soporte con estas características. También, es factible en el futuro poder utilizar tubos de rayos X de mayor diferencia de potencial (80 kV), para analizar por ejemplo, elementos de tipo lantanoides a través de sus líneas K [5].

### 4.6.2. Posicionador de muestras

Una de las principales ventajas de la cámara es poder analizar una amplia variedad de muestras, colocadas a lo largo de un soporte de aluminio sobre un eje vertical (posicionador de muestras), o para diferentes

tipos de blancos, como anillos de árboles o rocas sedimentarias, que requieran una alta resolución espacial. El dispositivo de posicionamiento puede elegirse de acuerdo a las dimensiones o el número de muestras a analizar. Por lo tanto, cuando los filtros (Teflon o policarbonato) que contienen aerosoles atmosféricos se irradian, y se utiliza un manipular magnético (*Huntington, Mechanical Labs., CA, E.U.A*) que cuenta con una resolución espacial regular, como se muestra en la figura 4.9.

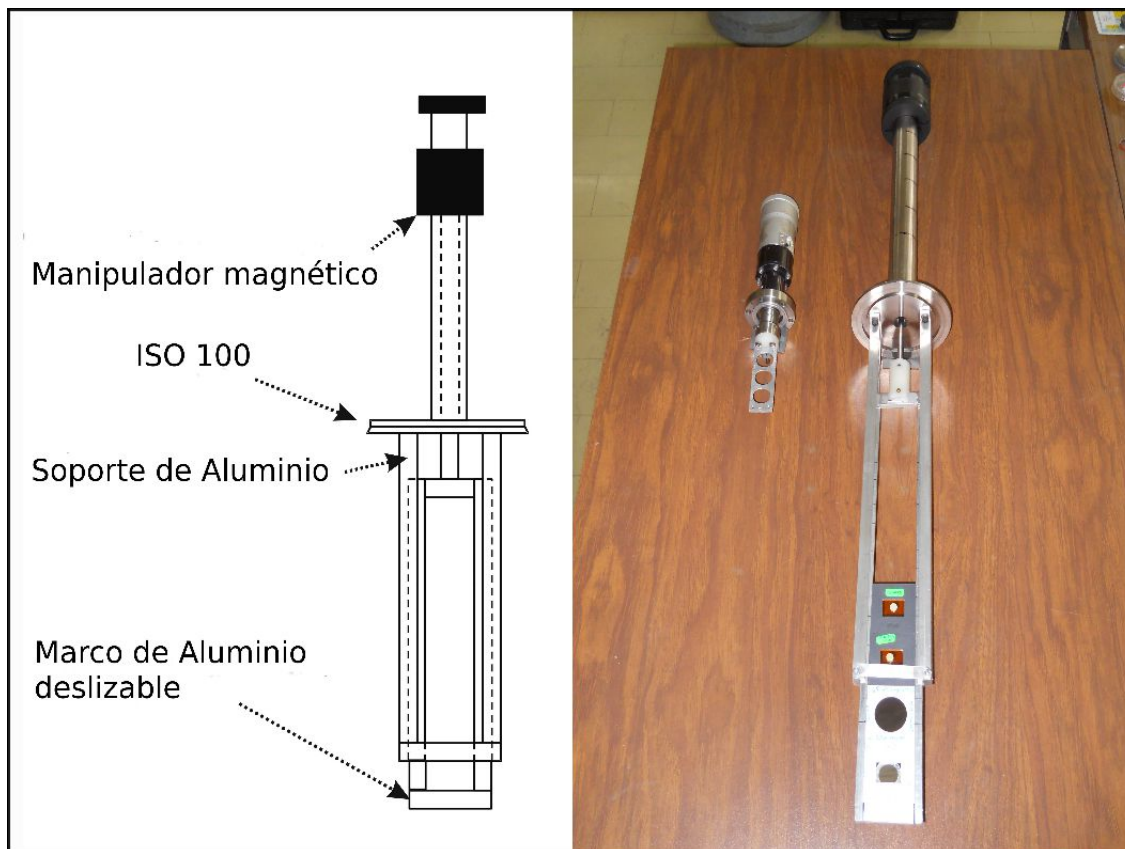


Figura 4.9: Diagrama del dispositivo posicionador de muestras diseñado para colocar marcos de 50 mm donde se montan los blancos. En la fotografía se observan dos posicionadores, el de alta y baja resolución (izquierda y derecha, respectivamente).

La figura 4.9, muestra la fotografía con dos dispositivos de posicionamiento (alta y baja resolución). El posicionador de baja resolución (a la derecha) permite inicialmente un máximo de seis muestras por carga montada sobre marcos de plástico de 50 mm × 50 mm, pero este número puede aumentar fácilmente si se utiliza un posicionador más largo. Normalmente, los filtros que se irradian tienen un diámetro 25 mm, 37 mm; 47 mm, que son de tamaño adecuado para los marcos antes mencionados, sin necesidad de cortar ni dañar los filtros.

Las muestras de suelo se estudian en forma de comprimidos (pastillas) que tienen un diámetro de 7 mm, pero otros tamaños se pueden analizar sin dificultad. Sin embargo, para las muestras con resolución temporal como filtros con contenido de aerosoles [6], diatomita [4], o los anillos de árboles [7], donde la distribución elemental que es de interés se encuentra a lo largo de la muestra en una dirección, se emplea un posicionador con 10 μm de resolución lineal (a la izquierda en la fotografía), aunque las dimensiones requeridas de un haz primario para estudios de este tipo se encuentra en el intervalo de 0.1 mm a 1 mm.

Los tubos de rayos X tienen un ángulo de  $25^\circ$  de divergencia y para irradiar las muestras, el haz primario no necesita tener dimensiones específicas, ya que se diseñaron colimadores de Pb con distintos diámetros para delimitar el tamaño del haz dando muy buenos resultados [4,7]. Aunque hasta el momento el cambio de muestra se lleva a cabo de forma manual, no se descarta en un futuro instalar un equipo de automatización de cambio de muestras el sistema. Para la calibración de sistema se utilizan patrones de referencia MicroMatter (*Vancouver, Canadá*) de película delgada en el caso de aerosoles y materiales de referencia certificados cuando se analizan blancos gruesos como suelos.

### 4.6.3. Detectores de rayos X

Un aspecto relevante en la construcción del espectrómetro fue la selección de los detectores de rayos X. Tanto en las pruebas de electrónica nuclear y para irradiar muestras con los tubos de rayos X, los detectores que se utilizaron fueron: uno de Si-PIN y otro CdTe (*Amptek, Bedford, MA, E.U.A.*). El detector Si-PIN (modelo *XR-100CR*) tiene una superficie de  $60\text{ mm}^2$ , con una profundidad activa  $500\ \mu\text{m}$ , y resolución de 160 eV a 5.9 keV. Están contruidos para funcionar tanto en vacío como a presión atmosférica, y se colocan sobre el espectrómetro con un soporte de Al. A la salida del tubo hay un ventana de *Mylar* (espesor de  $12\ \mu\text{m}$ ) y un colimador de Pb con un diámetro de 5 mm (que puede ser cambiado por un colimador de 10 mm). El detector de CdTe (modelo *XR-100T-CdTe*) tiene un área de  $9\text{ mm}^2$  con 1 mm de espesor y con una resolución nominal de 1.2 keV a 122 keV. Se utiliza el mismo soporte para colocarlo sobre el sistema con un colimador 3 mm.

## 4.7. Espectrómetro de rayos X

La figura 4.10 muestra un diagrama del espectrómetro, especialmente indicando las ventanas de los detectores, así como otras partes importantes del sistema, y una fotografía del sistema completo. Los detectores pueden colocarse en diferentes ángulos con respecto a la normal de la muestra. Este hecho, en lugar de una limitación, puede ofrecer grandes ventajas para futuros estudios donde el objetivo sea analizar la distribución en profundidad de un cierto elemento. La determinación de la eficiencia se realiza generalmente de forma independiente para cada detector. Las especificaciones del fabricante no siempre son exactas, debido a muchas causas, por lo que es necesario medir la eficiencia absoluta o la respuesta en función de cada detector en vez de utilizar la eficiencia que especifica el fabricante [6].

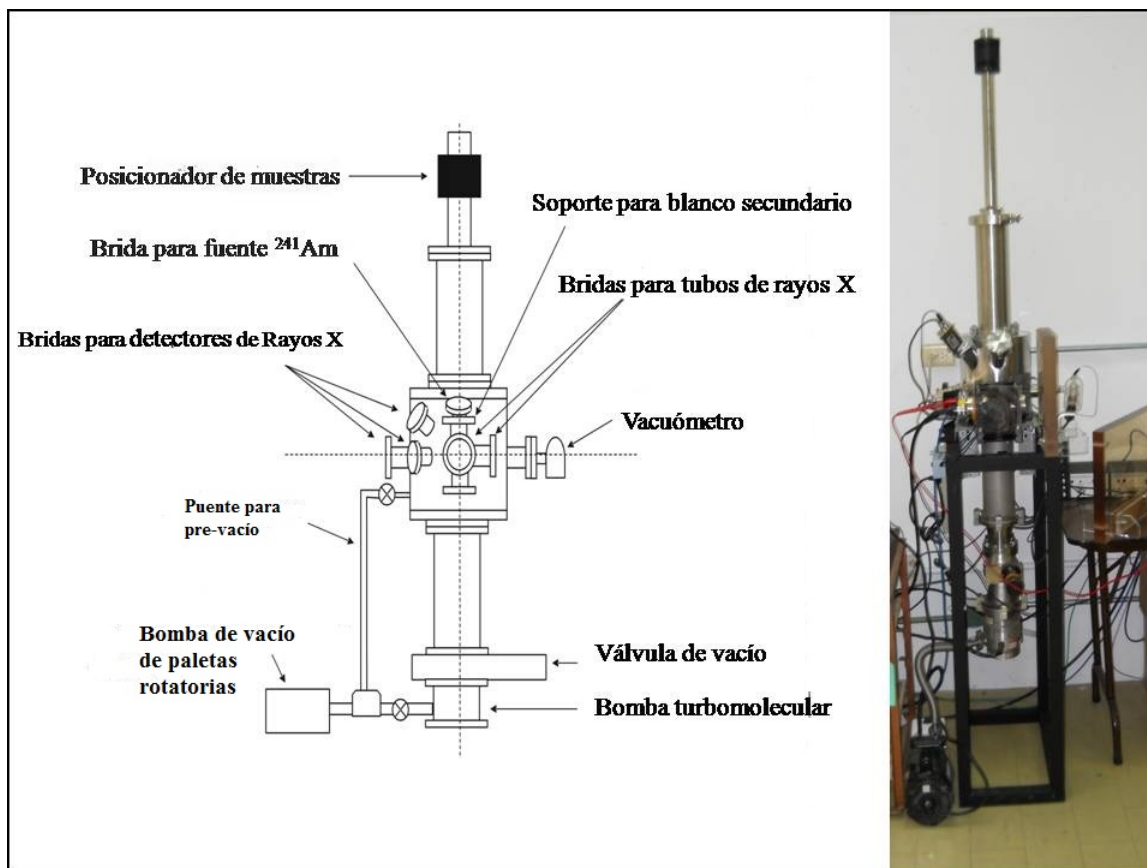


Figura 4.10: Diagrama del espectrómetro de rayos X, mostrando los dispositivos externos principales y su respectiva posición. La fotografía muestra una imagen real de la cámara de irradiación conectada a detectores, tubos de rayos X y sistema de vacío.

Como información adicional, se puede mencionar que el sistema tiene una altura total de 1.90 m, con un peso aproximado de 61 kg, incluyendo sistema de vacío, detectores, tubos de rayos X y el blindaje para radiación (acrílicos emplomados). Con respecto a los sistemas de lectura, la instrumentación se basa en el estándar NIM. Las señales de los detectores de Si-PIN y CdTe se procesan con sus respectivos módulos, que consisten en una fuente de alimentación y amplificador. Los espectros se recolectan con un analizador multicanal *Tennelec Multiport (MCA)*, con ayuda de un *multiplexor digital DMR 108A*. Por lo general, los espectros se analizan ya sea con la versión *DOS de AXIL (QXAS)* o la *WinQXAS*, que es la versión más reciente [8].

En la figura 4.11 se puede apreciar una fotografía completa del espectrómetro de rayos X por Dispersión en Energía. Con el objeto de mejorar la sensibilidad para determinar contenidos de elementos ligeros, se propone trabajar con este espectrómetro tanto a presión atmosférica como en vacío. Se considera que un vacío mecánico (del orden de  $10^{-3}$  torr) será suficiente. Se realizaron pruebas de seguridad radiológica, concluyéndose que la radiación que se emite se encuentra dentro de los parámetros aceptados, siendo seguro utilizar el espectrómetro para estudios sobre medio ambiente.



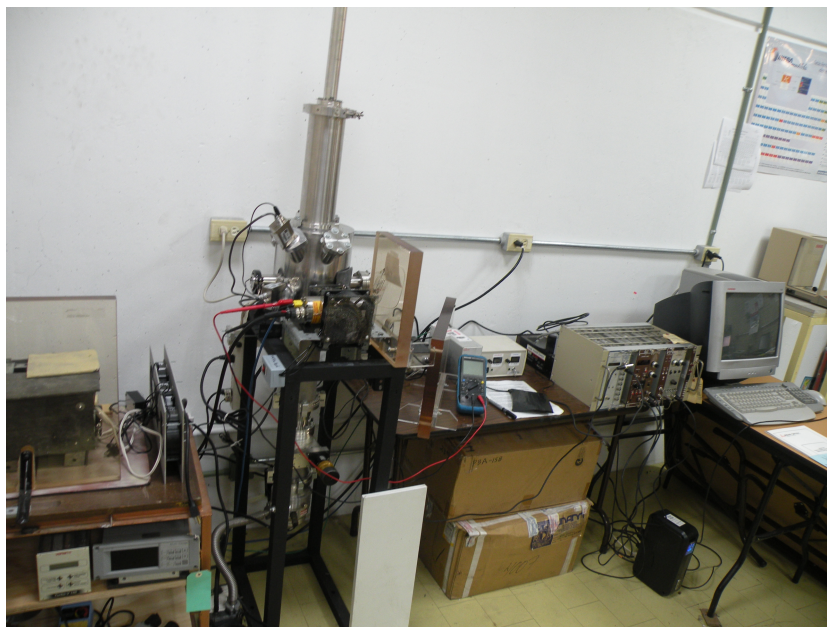


Figura 4.11: Imagen donde se observa el sistema completo del espectrómetro de rayos X por dispersión en energía.

Con la implementación de la cámara de vacío el transporte de la radiación primaria que bombardea la muestra y la detección de rayos X tienen lugar en un sistema de alto vacío producido por bombas mecánicas y turbomoleculares.

De acuerdo con las características mencionadas anteriormente, los rayos X primarios provenientes del tubo, bombardean la muestra con un ángulo de incidencia  $\theta$  con respecto a la normal a la superficie de la muestra. Los rayos X característicos provenientes de la muestra tienen una energía  $E_i(Z)$ , excitando los átomos de la muestra y que son registrados mediante un detector de estado sólido. La colección de los espectros de rayos X se logra mediante el programa *MAESTRO* marca *Ortec*, con el cual es posible almacenarlos en formato adecuado para su posterior deconvolución.

## 4.8. Tipos de muestras

Como el sistema fue construido principalmente para usarse en el área de ciencias ambientales, bajo este contexto es posible analizar diferentes tipos de muestras, como pueden ser: filtros con contenidos de aerosoles atmosféricos o depósitos de diferentes tipos, así como muestras de agua y polvos. La cámara del espectrómetro está diseñada para realizar de manera sencilla el cambio de muestras y poder abrirla cuando se trabaja con un alto vacío. Otra alternativa es el uso de un dispositivo de microposicionamiento para realizar estudios de la distribución elemental a lo largo de una dimensión con una alta resolución espacial. Como ejemplo de este tipo de investigaciones, se realizan estudios donde analizan muestras geológicas con variaciones estratigráficas [7] o para estudios de anillos de árboles [9]. También, otro tipo de blancos pueden usarse para estudios de física atómica, como: láminas o piezas de diferentes elementos o compuestos para el estudio de parámetros atómicos relacionados con la emisión de rayos X.

## 4.9. Muestreo blancos delgados

Las muestras de aerosoles que se emplearon en la caracterización del espectrómetro, también se utilizaron para realizar tanto pruebas con el EDS, así como en la validación del dispositivo. Dichas muestras provienen de dos muestreos que se realizaron de manera independiente y que a continuación se describe el diseño del experimento en cada uno de los casos.

El primer grupo de muestras fueron colectadas por Barrera et al. [10] para el proyecto de procedencia de partículas  $PM_{10}$  en ZMVM en su investigación doctoral. Como ya se menciona, se recolectaron partículas con tamaño aerodinámico medio menor que  $PM_{10}$  ( $10 \mu m$ ) como contaminante a medir. Los equipos empleados fueron los mini-vol portable air sampler (Airmetrics E.U.A.) que opera con un flujo de  $5 Lmin^{-1}$  a través de portafiltras, en el cual se colocaron filtros de policarbonato de 47 mm de diámetro para la captura de  $PM_{10}$ . Para ello fue necesario efectuar su calibración. Se seleccionó el periodo de Enero a Junio del 2009, para la colecta de las muestras para tener un periodo en la estación Seca-Fría y otro en la Seca-Caliente. El muestreo se realizó en días alternados (el cambio de muestra se realiza cada tercer día); las muestras se colectaron por un lapso de 24 h, comenzando a las 8:00 h. Los equipos de colecta se colocaron a una altura sobre el suelo entre 5 m y 12 m, y se procuró una distancia de cercanía a árboles o paredes mayor a 5 m de su ubicación [10].

Los sitios de muestreo fueron los siguientes: en la zona norte, la azotea del centro 5 de la Secretaria del Medio Ambiente del DF, se considera zona industrial y habitacional con tránsito regular. La zona centro se seleccionaron las instalaciones del Palacio de Minería de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, ubicada en el Centro Histórico de la ciudad donde existe un alto congestionamiento vehicular. Para la zona sur se seleccionó la azotea del edificio de colisiones del Instituto de Física de la UNAM, que es una zona escolar con tránsito regular.

El segundo grupo de muestras de aerosoles fueron proporcionadas por el Dr. Raúl Días del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Este grupo de muestras se utilizaron para las principales aplicaciones del EDS, y se analizaron muestras con contenido de aerosoles atmosféricos provenientes del poniente de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), concretamente del sitio de Cuajimalpa. Aquí se realizó un monitoreo durante el invierno de 2004-2005. Se recolectaron partículas (con diámetro aerodinámico medio entre  $2.5 \mu m$  y  $10 \mu m$ , conocidas como  $PM_{10-2.5}$ ) se depositaron sobre filtros de policarbonato de 47 mm y con un tamaño de poro de 0.4 mm. Las muestras se recolectaron con un equipo SFU (unidad de filtros apilados) de tipo Gent [11, 12], que operó con un flujo de  $16 Lmin^{-1}$ . El equipo se colocó en la azotea de una escuela ubicada en la zona. El muestreo se realizó cada tercer día y las muestras se colectaron por un lapso de 24 h. Debido a que este bloque de filtros ya se habían analizado con PIXE, será posible establecer una comparación directa de los resultados por los obtenidos vía XRF.

### 4.9.1. Diseño de experimentos para blancos intermedios.

En el caso de las muestras intermedias el monitoreo se realizó para recolectar partículas con tamaño menor que  $10 \mu m$  sobre filtros de nitrocelulosa con espesor medio, el muestreo se llevo a cabo en los alrededores de la comunidad de Zacatlán en Puebla, considerada zona rural. La toma de muestras se hizo con equipos mini-vol que utilizan un flujo de  $5 Lmin^{-1}$  y se colocaron en el interior de la casa donde se encuentra el horno de leña. Se tomaron muestras durante 8 días consecutivos, colectaron por un lapso de 3 h, comenzando a las 8:00 h.

Los filtros de nitrocelulosa contienen un espesor 0.14 mm, y que son más gruesos que los filtros de poliacarbonato utilizados hasta el momento en el presente trabajo. En este sentido, se recibieron ocho muestras conteniendo depósitos de aeropartículas provenientes de la combustión de leña. Las muestras están depositadas sobre filtros de nitrocelulosa (espesor de 0.14 mm), y 37 mm de diámetro. Los filtros se analizaron mediante la técnica fluorescencia de rayos X (XRF) utilizando el espectrómetro diseñado y construido en el Instituto de Física, UNAM. En este equipo se utilizó el tubo de rayos X con ánodo de rodio (Rh), operando a una diferencia de potencial de 40 kV, con una corriente de 400  $\mu$ A. El haz de rayos X incidente sobre las muestras tenía un diámetro de 5 mm. El detector empleado fue un Amptek del tipo Si-PIN, con un colimador de 3 mm a la entrada. Los espectros se colectaron en un multicanal Ortec. El sistema de detección se calibró irradiando patrones de películas delgadas de los compuestos o elementos puros KI, CaF<sub>2</sub>, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, GaP y RbI. Se colectaron tres espectros para cada uno de los patrones, durante 300 s cada uno. Los espectros se analizaron mediante el programa QXAS [12].

## 4.10. Muestreo sobre blancos gruesos

### 4.10.1. Diseño de experimento en polvos de la ZMVM

El primer grupo de muestras de polvos se recolectaron en distintas áreas de ZMVM. Las muestras de polvos se extrajeron de la superficie (5 cm como máximo de profundidad), usando una espátula de plástico, previamente limpiada con etanol de alta pureza. Las hojas secas de los árboles y arbustos innecesarios se retiraron previamente, para evitar la contaminación con otros materiales. El material extraído se depositó en viales de plástico de 6 ml, que fueron introducidos y mantenidos en bolsas de polietileno selladas para su transporte al laboratorio. Al menos tres muestras por sitio se recolectaron para procesar las muestras para el análisis con XRF, las muestras de suelos se colocaron sobre un mortero para moler el polvo y tener una distribución de tamaños de partículas más uniforme. También fue necesario calentar a 50 ° C durante 30 minutos, para reducir la humedad, después se pesó un 1 g de muestra para obtener un comprimido sólido y firme con un diámetro de 7 mm. En la tabla 4.2 se muestran las características de los sitios seleccionados de donde se recolectaron las muestras de suelo.

Después, sobre marcos se transparencia<sup>3</sup> se colocaron las muestras para ser analizadas con el espectrómetro de rayos X construido en el Instituto de Física. Se utilizó tubos de rayos X con ánodo de Rh, para inducir rayos X sobre los comprimidos utilizando un colimador de Pb de 5 mm a la salida del tubo. También se empleó un detector de Si-PIN, con otro colimador de Pb de 5 mm a la entrada, que registra los rayos X emitidos por las muestras, y un analizador multicanal marca Ortec, que es donde se recolectan los espectros, y por medio del programa de cómputo QXAS (IAEA, 2005) se hace la deconvolución de los espectros. Los espectros se obtuvieron después de irradiar cada muestra durante 1200 s, con una corriente de 500  $\mu$ A.

<sup>3</sup>este procedimiento se describió en la sección 4.6.2.



Tabla 4.2: Sitios de toma de muestras de suelos

Sitio	Intensidad de Tránsito	Distancia a la Industria (km)	Otras características
Ciudad Universitaria	baja	2	zona residencial/ escolar
Cerro de la Estrella	alta	5	zona recreativa
Centro Histórico	alta	15	zona comercial / residencial
FES Iztacala	media	en medio de zona industrial	zona escolar
Santa Fe	muy alta	5	zona comercial / residencial
Xalostoc	muy alta	en medio de zona industrial	zona industrial
Lago de Texcoco	muy alto	10	zona rural

#### 4.10.2. Diseño de experimento en polvos del desierto de Chihuahua

Las muestras son polvos provenientes de la parte norte del estado de Chihuahua, México. Dichas muestras servirán para determinar los contenidos de los elementos entre Ti y Zr y posiblemente elementos de tipo lantanoides, muy importantes en el análisis de suelos y aerosoles. La importancia de estos elementos han servido recientemente como trazadores de algunas fuentes, en particular de polvos derivados del suelo incluso en algunos casos sirven para trazar origen en algunos combustibles. La información brindada podría brindar información acerca del origen de cierto material particulado originado en el suelo.

Se hicieron muestreos de suelos y polvos producidos durante tormentas de polvo en sitios afectados por este último fenómeno. Para coleccionar este tipo de muestras se recomienda hacerlo con los equipos llamados “surface dissication polygons” (PED), o bien del suelo directamente. Las muestras fueron proporcionadas por el Dr. Thomas Gill, de la Universidad de Texas, El Paso, E.U. El grupo de trabajo del Dr. Gill, se encargó de seleccionar los sitios de muestreos y de hacer la recolección de las muestras, en base a la amplia experiencia y conocimiento de la zona, además, de ser colaborador en el proyecto. Los sitios en los cuales se coleccionaron las muestras son zonas urbanas notablemente afectadas por aerosoles provenientes de suelos, o bien por frecuentes o intensos episodios de tormentas de polvo. De aquí se pueden elaborar pastillas para los análisis con XRF.

Una vez coleccionadas las muestras, se analizarán con XRF. Se espera que el tubo de W ofrezca la mejor información sobre elementos como: Rb, Sr, Y y Zr, a partir de sus líneas de rayos X K, si bien se usarán

los otros tubos para determinar los contenidos de los elementos más ligeros y así tener análisis elementales completos. La exactitud de los análisis se verificará con materiales de referencia certificados. En la tabla 4.3 se muestra la cantidad de muestras recolectadas por zona de monitoreo, ubicación y la fecha en la que se hizo tomaron las muestras.

Tabla 4.3: Sitios de donde se tomaron las muestras de polvos.

Cantidad de muestras	Sitio de muestreo	Latitud	Longitud	Fecha de muestreo
6	Sureste Lago las Palomas	30.7786	- 106.6584	3 de febrero del 2006
3	Zona norte Lago las Palomas y Guadalupe Victoria	31.5390	- 107.2624	4 de febrero del 2006
2	Las Palomas lago central	30.8240	- 106.7098	17 de marzo del 2006
3	Laguna Guzmán y Laguna El Fresnal	31.1053	- 107.5083	1 de abril del 2006
15	Sistema de corredor Samalayuca - Lago las Palomas	31.1722	- 106.6611	21 de mayo del 2006
4	Laguna Santa Maria - Laguna El Fresnal	31.2300	- 107.4865	10 de marzo del 2006
5	corredor Ascension - Guzman - Laguna Palomas	31.0668	- 107.9268	24 de marzo del 2006
3	corredor Laguna de Patos	30.7460	- 106.4987	28 de abril del 2006
Total: 39	Todas las muestras provienen de la parte norte del estado de Chihuahua, donde emanan las tormentas de polvos.			

# Referencias

- [1] Zuzaan P., Gansukh N., Bolortuya D. *Radionuclide induced energy dispersive X-Ray fluorescence for the determination of La, Ce, Pr and Nb and their content sums in the rare-earth ores*. X-Ray Spectrometry. vol. 39 (1). págs. 552-562. 2010.
- [2] Ellis, A. T. *Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis Using X-ray Tube Excitation, in Van Grieken, R. E.; Markowicz, A. A. (Eds), Handbook of X-ray Spectrometry, 2<sup>nd</sup> ed.* Marcel Dekker. New York. págs. 199-238. 2002.
- [3] Thompsen V., *Spectrometers for Elemental Spectrochemical Analysis, Part I: The Basic Spectrometer*. Spectroscopy. vol. 25(1). págs. 46-54. 2010.
- [4] Funtua, I. I. *EDXRF Analysis of Pyrochlore Ore an Albite-Riebeckite Granite in Nigeria*. Instrum. Sci. Technol. vol. 32. págs. 529-536. 2004.
- [5] Sakurai, K., Mizusawa, M., Tereda, Y. *Spectrometer for Lanthanides K x-ray fluorescence*. Rev. Sci. Instrum. vol. 78. págs. 66-108. 2007.
- [6] Johnson K. S., De Foy, B., Zubery, B., Molina, L. T., Molia M., Xie Y., Laskin A. *Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis*. Atmos. Chem. Phys. vol. 6. págs. 4561-4600. 2006.
- [7] Rico R., Vilaclara G., Miranda J., Cañetas J. *Origin of Laminations in Tlaxcala Paleolake, Mexico*. Verh. Internat. Verein. Limnol. vol. 26. págs. 838-841. 1997.
- [8] Manual for QXAS, *International Atomic Energy Agency*. Vienna. 1995.
- [9] Miranda J., Calva-Vázquez G., Solís C., Huerta L. *PIXE and RBS elemental analyses of tree rings from Mexico Basin forests as a record of pollution*. AIP Conf. Proc. vol. 680. págs. 444-447. 2003.
- [10] Barrera L. V. Tesis Doctoral. *Estudio de Procedencia de PM<sub>10</sub> en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México con Análisis Elemental con las Técnicas de PIXE y MicroPIXE y Desarrollo de Modelo Receptor*. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. UNAM. marzo. 2012.
- [11] Maenhaut W., Francois F., Cafmeyer J. *The "Gent" stacked filter unit (SFU) sampler for the collection of atmospheric aerosols in two size fractions: Description and instructions*

- for installation and use*. IAEA. Report NAHRES-19. In: Applied Research on Air Pollution using Nuclear-Related Analytical Techniques. Vienna: IAEA. págs. 249-263. 1994.
- [12] Hopke P. K., Raunemaa T. et al. *Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM 10 Sampler*. Aerosol Science and Technology. vol. 27 (6). págs. 726-735. 1997
- [13] International Atomic Energy Agency, (IAEA). *Manual for QXAS*. International Atomic Energy Agency, Vienna. 1995.

# Capítulo 5

## Resultados y Discusión

Una vez concluida la etapa de la construcción de la cámara de irradiación, las pruebas realizadas sobre los diferentes dispositivos electrónicos que forman parte del espectrómetro y sobre el sistema de vacío, el siguiente paso fue realizar pruebas para la validación del espectrómetro. A continuación se describen los diferentes experimentos que se realizaron para determinar las condiciones idóneas para analizar muestras (blancos gruesos y delgados), así como, los resultados obtenidos por medio de este dispositivo y la comparación con trabajos similares. En lo subsecuente se muestran los resultados más significativos.

Es importante mencionar que las muestras utilizadas en este trabajo tanto en blancos delgados y gruesos, fueron proporcionadas por grupos de investigadores que de manera desinteresada estuvieron apoyando este proyecto para avanzar en el desarrollo de aplicaciones con el espectrómetro. Tanto los análisis como los resultados que aquí se presentan cumplen con los objetivos planteados desde el inicio del proyecto, es decir, la validación del EDS. Se cuenta así, con un dispositivo flexible, robusto y sensible para el análisis de muestras ambientales.

El presente trabajo se enfoca al desarrollo de procedimientos que nos permitan analizar distintos tipos de muestras sobre diferente matriz, ya que una interpretación más profunda de los resultados obtenidos no está considerada en los alcances del proyecto.

### 5.1. Caracterización del espectrómetro

La caracterización del espectrómetro se hizo mediante el análisis de patrones de películas delgadas marca *Micromatter* y materiales de referencia certificados (CRM), por parte del *National Institute of Standards and Technology* (NIST) y *Organismo Internacional de Energía Atómica* (OIEA). También como parte de la caracterización se hicieron pruebas sobre el filtrado de los rayos X primarios para “mejorar” la calidad del espectro incidente sobre las muestras a estudiar, usando láminas de elementos puros con absorción crítica sobre las energías de rayos X de interés. Se utilizaron tubos de rayos X con ánodos de diferentes metales (Rh y W) con una potencia de 50 W y una diferencia de potencial de 50 kV, para cubrir dicho intervalo de energías. Se analizaron filtros de diferentes materiales, como Teflón, cuarzo, policarbonato, nitrocelulosa y fibra de carbón. Para determinar la absorción de los rayos X sobre diferentes materiales y obtener el menor ruido de fondo.

## 5.2. Determinación del tamaño de haz

Un aspecto importante en los análisis de XRF es delimitar el tamaño del haz de los rayos X. Esto se realiza con la finalidad de aumentar la probabilidad de que los rayos X que inciden sobre la muestra sólo irradien una área de interés sobre el blanco del cual se desea obtener las concentraciones elementales. Se realizaron varios experimentos con la finalidad de determinar el tamaño de haz de los fotones provenientes del tubo de rayos X. Las pruebas consistieron en colocar tiras recortadas de patrones de referencia a lo largo del eje horizontal sobre un marco rectangular (que generalmente se utiliza como portamuestras, figura 5.1), una vez ensamblado el dispositivo, se montó sobre un posicionador de alta resolución (10 micrómetros) para realizar un barrido sobre los materiales con respecto al eje vertical. Lo siguiente fue ir variando la posición de los materiales con respecto a la línea de irradiación de los fotones y observar los rayos X característicos de los elementos en cuestión. Los experimentos se realizaron conforme a las condiciones que se muestran en la tabla 5.1.



Figura 5.1: Dispositivo ensamblado a partir de tiras de patrones de películas delgadas de la marca Micro-matter.

Tabla 5.1: Condiciones que se utilizaron para determinar el tamaño de Haz del tubo de rayos X.

Experimento # 1	Experimento # 2	Experimento # 3
Tubo : Rh	Tubo : Rh	Tubo : Rh
Detector: Si(Li)	Detector: Si(Li)	Detector: Si(Li)
Materiales Referencia: Co y Cu	Materiales Referencia: Co y Cu	Materiales Referencia: Ti, Zn y Co
Colimador: 2 mm	Colimador: 3 mm	Colimador: 8 mm
Tiempo de irradiación: 600 s	Tiempo de irradiación: 600 s	Tiempo de irradiación: 600 s

Una vez establecidas las condiciones, se procedió a irradiar el marco que contiene los materiales de pelí-

culas delgadas, haciendo un barrido sobre él (tomando espectros a diferente posición vertical), durante un tiempo de 300 s. En las figura 5.2 y 5.3, se muestran los resultados del barrido realizado sobre las tiras de películas delgadas a distintas posiciones

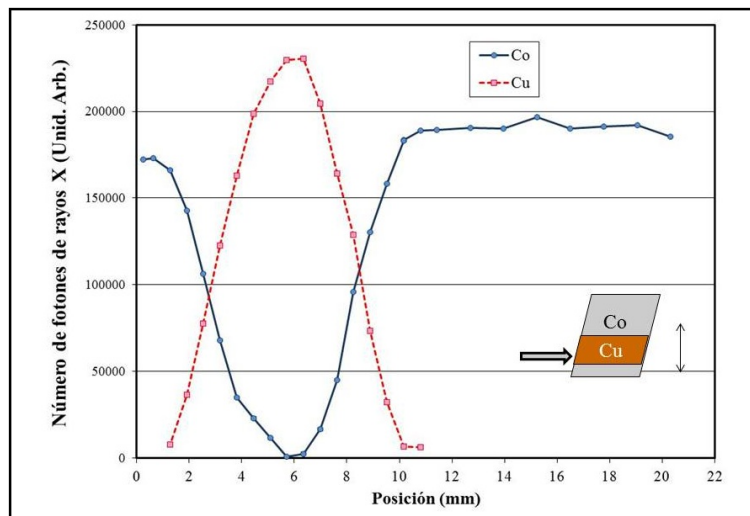


Figura 5.2: Gráfica que muestra el número de fotones de las líneas  $k\alpha$  de rayos X de Cu y Co, como función de la posición, que consiste en una tira de lámina delgada de Cu a lo largo del marco y otra lámina delgada de Co detrás de la anterior. Los espectros se obtuvieron irradiando con un tubo de Rh, a 50 kV y 200  $\mu$ A, durante 600 s.

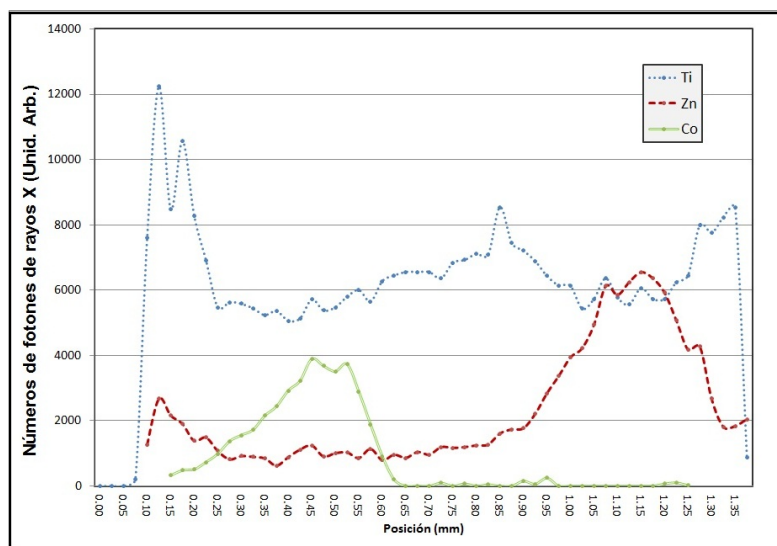


Figura 5.3: Gráfica que muestra el número de fotones de las líneas  $K\alpha$  de rayos X de Ti, Zn y Co, como función de la posición, que consiste en una lámina de Ti en la parte superior y una lámina delgada de Zn en la parte intermedia y otra tira delgada de Co en la parte inferior. Los espectros fueron obtenidos irradiando con un tubo de Rh, a 50 kV y 200  $\mu$ A, durante 600 s.

Como se ha indicado anteriormente, una de las posibilidades del espectrómetro es la instalación de un

dispositivo de microposicionamiento para determinar distribuciones elementales en una dimensión. Para cumplir con tal objetivo, la muestra se desplaza verticalmente mientras que el haz primario de rayos X es colimado con un cierto diámetro, de manera similar a Sitko et al. [1]. Uno de los resultados más significativos se muestra en la figura 5.2, donde se representa el número de fotones de las líneas  $K\alpha$  de rayos X de Co y Cu, como función de la posición. El objetivo es una tira delgada de Cu en la parte superior y otra lámina delgada de Co por detrás de la primera. El haz de rayos X se delimita con un colimador con diámetro de 3 mm, y la muestra se desplazaba en intervalos de 1.27 mm. El tamaño del haz en la muestra puede determinarse a partir de la diferencia entre las posiciones a 12% y 88% del máximo del pico en la curva de Cu, resultado que es de esperarse con un colimador con diámetro de 3 mm. El tamaño del colimador puede variar (por ejemplo, de 1 mm o 2 mm). El sistema, como se explicó antes, se utiliza para analizar muestras con una distribución de elementos a lo largo de una dimensión que no presentan una resolución espacial muy fina. En la figura 5.3, se observa el resultado del mismo experimento empleando un colimador con diámetro 8 mm; en este caso el haz principal presentó una dispersión mayor de los rayos X, por lo tanto, el tamaño de haz no se puede determinar por la diferencia entre las posiciones del máximo del pico en la curva de Ti.

### 5.3. Determinación de la eficiencia de los detectores

Para dicho procedimiento se emplearon patrones de películas delgadas de la marca Micromatter (*Deer Harbor, WA, EUA*) para la parte de aerosoles (blancos delgados e intermedios) y materiales de referencia certificados (CRM) tanto de la *Organismo Internacional de Energía Atómica* (OIEA) como del *National Institute of Standards and Technology* (NIST), en forma de polvos para la elaboración de comprimidos (blancos gruesos). Además, de los diferentes tipos de blancos que se emplearon para elaborar las curva de respuesta, también se analizaron muestras de polvos provenientes de la zona norte (concretamente del sitio del Instituto Mexicano del Petróleo), para utilizarlos como blancos gruesos y filtros de distintos materiales con contenido de aerosoles atmosféricos para blancos delgados y semigruesos.

#### 5.3.1. Blancos delgados

La determinación de los sistemas de detección se realizó acorde al tipo de muestra a analizar. Por ejemplo, para blancos delgados (donde la absorción de rayos X es baja), se empleó un conjunto de patrones de película delgada marca Micromatter. Las películas son de espesor aproximado de  $50 \pm 5\% \mu\text{g cm}^{-2}$ , depositadas sobre Mylar de  $3.5 \mu\text{m}$  de espesor [2]. Los compuestos de las películas son principalmente compuestos o elementos metálicos que permiten obtener señales de rayos X, en diferentes intervalos de energía. A partir de estos patrones se obtienen curvas de respuesta para el sistema de detección del Espectrómetro de Dispersión en Energía (EDS). Los patrones se irradiaron con los tubos de rayos X con ánodo de Rh y W, respectivamente. Con estos patrones se obtienen curvas de respuesta del sistema de detección (en unidades de número de fotones de rayos X de un pico particular por cada  $\mu\text{g/cm}^2$  del elemento en cuestión, como función de su número atómico).

Para construir unas curvas de sensibilidad de líneas K y L, es necesario deconvolucionar los espectros obtenidos de los patrones de calibración con el programa QXAS / AXIL [12]. El programa informa sobre el número de fotones presentes en cada pico de rayos X; dicho valor estará denotado como  $N_{x,i}$ . Si se



conoce el tiempo de irradiación ( $t$ ) y las concentraciones elementales de los mismos ( $C_i$ ), se puede obtener el valor de  $K_z$  de los elementos en cuestión, usando la siguiente ecuación:

$$K_z = \frac{N_{x,i}}{t C_i} \tag{5.1}$$

$K_z$  es una constante de respuesta elemental que describe el funcionamiento del sistema de detección de rayos X. Este procedimiento se realiza por separado, en los dos detectores utilizados.

En la figura 5.4 se observa la curva de respuesta empleando detector de Si-PIN. Esta prueba se llevo a cabo para determinar las líneas  $K\alpha$  y  $L\alpha$  de rayos X característicos de diferentes elementos, usando como fuente de radiación primaria tubos de rayos X con ánodo de Rh y W. Mientras que en la figura 5.4b podemos ver la curva obtenida cuando se empleó un tubo de rayos X con ánodo de W utilizando detectores de Si-PIN y CdTe, para un intervalo amplio de patrones.

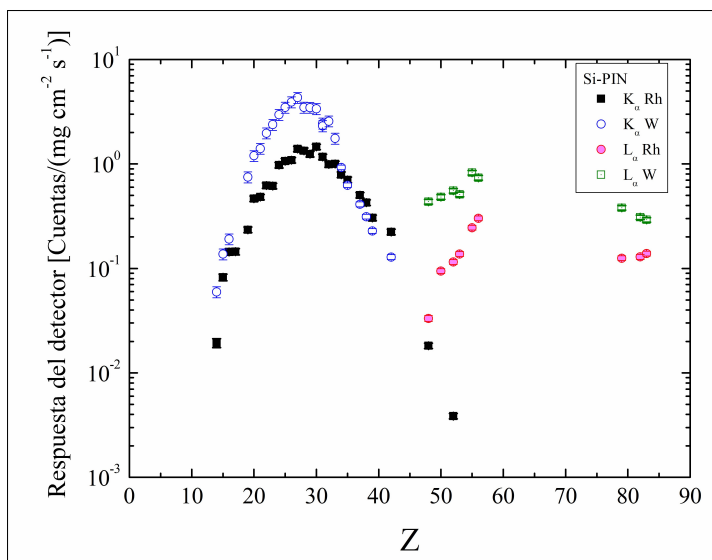


Figura 5.4: Curva de respuesta del detector de Si-PIN, para líneas  $K\alpha$  y  $L\alpha$ , con tubo de Rh y W en función del número atómico de patrones de películas delgadas marca Micromatter

De la figura 5.4 podemos observar que la curva obtenida a partir de irradiar patrones Micromatter con el tubo de W, presenta una mejor respuesta para elementos ligeros (hasta con número atómico menor que 30) que la obtenida por medio del tubo de Rh para el mismo grupos de elementos, excepto para altas energías donde los rayos X característicos de las líneas K con el tubo de Rh presentan una mayor sección transversal del efecto fotoeléctrico.

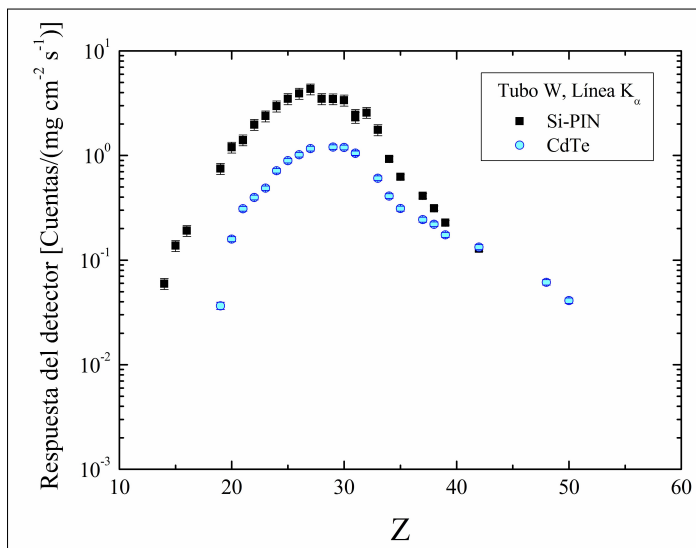


Figura 5.5: Curva de respuesta utilizando tubo de W con detector de Si-PIN o CdTe en función del número atómico de patrones de películas delgadas marca Micromatter

En la figura 5.5 se muestran los resultados obtenidos al irradiar patrones Micromatter sobre las líneas K con tubo de rayos X con ánodo de W, utilizando ambos detectores. Se encuentra que el detector de CdTe presenta mejor respuesta que el detector de Si-PIN para rayos X a altas energías aunque con una pobre resolución. Esto es un resultado que se esperaba, ya que el detector de Si-PIN es conveniente utilizarlo para elementos ligeros y el detector de CdTe es más eficiente para elementos con números atómicos altos. En cada uno de los casos, se emplearon las mismas condiciones para irradiar los blancos delgados, que fueron: a con un valor de alta tensión de 50kV, corriente de 500  $\mu$ A y con un tiempo de irradiación de 10 min.

### 5.4. Cálculo de las concentraciones elementales de blancos delgados

Una vez que todos los espectros correspondientes a las muestras se han analizado con el programa QXAS/AXIL, se cuenta entonces con las áreas de los picos de emisión de rayos X de todos los elementos encontrados. Estas áreas se transforman en concentraciones elementales en  $\mu\text{g m}^{-3}$ , usando la ecuación 5.2, la cual integra distintos parámetros, experimentales que se desprenden del proceso de muestreo y de las condiciones en que se efectuó el análisis en el espectrómetro:

$$C_i = \frac{N_{x,i}}{tK_z} \left[ \frac{A}{V} \right] \tag{5.2}$$

donde:

$C_i$  es la concentración del elemento con número atómico  $Z$ ;  $N_{x,z}$  es número de fotones en el pico de rayos X del elemento con número atómico  $Z$ ;  $t$  es el tiempo de irradiación sobre la muestra;  $K_z$  es la respuesta del detector para el elemento con número atómico  $Z$ ;  $A$  es el área del filtro de depósito empleado y  $V$  es el volumen absorbido por el equipo de muestreo.

### 5.4.1. Límites de detección

Generalmente se acepta que en términos cualitativos, el límite de detección es la concentración más baja del parámetro a medir, que formalmente puede detectarse en un proceso analítico. Se expresa en unidades de concentración y define la menor concentración, en este caso, la de un elemento y que es estadísticamente diferente a la señal generada por un blanco.

Los límites de detección se calculan con la ecuación:

$$C_i = \frac{N_{x,m}}{t K_z} \quad (5.3)$$

donde:

$$N_{x,m} = 3\sqrt{N_{B,Z}} \quad (5.4)$$

$N_{x,m}$  es el número de fotones límite o mínimos detectables,  $N_{B,z}$  es el número de fotones detectables en el fondo “background” para cada elemento en cuestión y se obtiene también por el programa *QXAS / AXIL*. Los demás parámetros son los mismos que en las ecuaciones 5.1 y 5.2.

### 5.4.2. Blancos gruesos

Las curvas de respuesta para blancos gruesos se determinaron a partir materiales de referencia certificados (CRM), como se puede ver en la figura 5.6 y 5.7. Concretamente se seleccionó un elemento por su abundancia en la corteza terrestre y el criterio que se utilizó para seleccionar el segundo elemento fue por considerarse un elemento traza (para este ejemplo se incluyeron K y Rb, respectivamente).

En la figura 5.6 se muestra un ejemplo de las diferentes curvas que se obtuvieron para muestras de suelo. Específicamente, en el primer caso se obtuvo la curva de calibración para el elemento K por considerarse un elemento abundante en la corteza terrestre y en segundo lugar (figura 5.7) un elemento con características de elemento traza como es el Rb, usando tubo de rayos X con ánodo de Rh y detector de Si-PIN. Las condiciones en las que operó el tubo fueron: 50 kV, 500  $\mu$ A y el tiempo de irradiación fue de 1200 s. Estas curvas se obtuvieron a partir de irradiar comprimidos de materiales de referencia certificados (CRM). Los materiales que se emplearon fueron: Soil 1 y Soil 7, que tienen certificado de la *Agencia Internacional de Energía Atómica* (IAEA); también bajo este contexto se utilizaron los materiales del *National Institute of Standards and Technology* (NIST), como fueron: Montana Soil 2710A, Urban Particulate Matter 1648A e Industrial Sludge 2782. La concentración de los elementos fueron tomadas de los certificados y de distintas publicaciones donde se trabajó con estos materiales [3, 4, 5, 6, 7], y sólo en algunos casos la concentración no se encontró. La correlación determinada es muy buena.

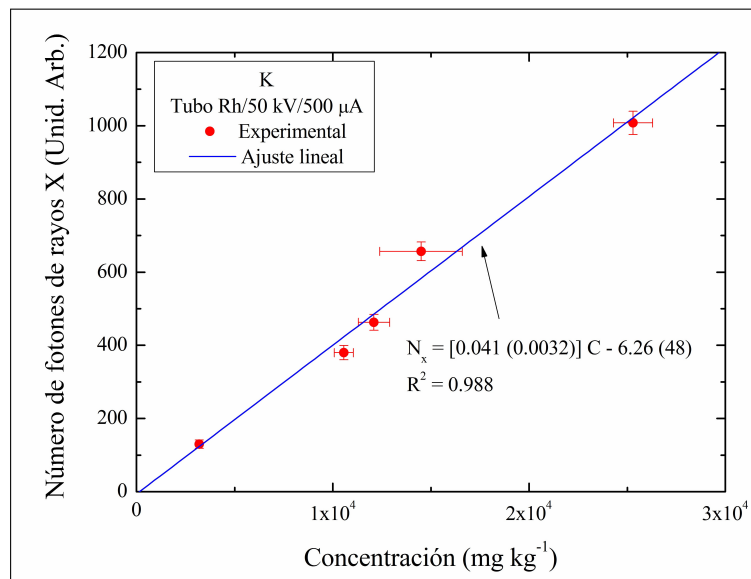


Figura 5.6: Curvas de calibración obtenidas a partir de irradiar materiales de referencia certificados (CRM). Curva de respuesta para el elemento K por considerarse un elemento abundante en la corteza terrestre.

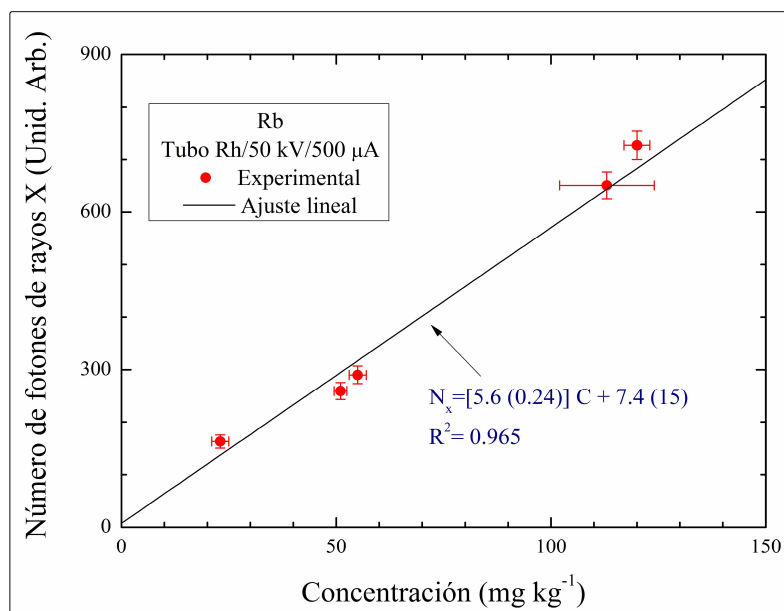


Figura 5.7: Curvas de calibración obtenidas a partir de irradiar materiales de referencia certificados (CRM). Curva de respuesta para Rb, elemento que se utiliza como trazador de contaminantes. Las curvas se obtuvieron irradiando con tubo de rayos X con ánodo de Rh, a 50 kV, 500 μA, durante un tiempo de 1200 s.

## 5.5. Cálculo de las concentraciones elementales de blancos gruesos

Como ya se comentó las curva de respuesta para blancos gruesos se obtienen a partir de materiales de referencia certificados (CRM). El procedimiento es el siguiente. Se irradia la pastilla como se explicó en la sección 5.4.2. Una vez que todos los espectros correspondientes a las muestras se analizaron con el programa *QXAS/AXIL*, se cuenta entonces con las áreas de los picos de emisión de rayos X de todos los elementos interés.

A partir de estos datos obtenidos de los materiales de referencia se construye la curva (Fig. 5.5) y se realiza la regresión lineal a los datos gráficos para obtener la ecuación de la recta, que en nuestro caso será:

$$N_{x,i} = AC_i + B \quad (5.5)$$

donde:

$N_{x,i}$  es el número de fotones de rayos X del elemento  $i$ ,  $A$  es la ordenada al origen,  $B$  es la pendiente de la recta y  $C_i$  es la concentración del elemento de  $i$ . Ésta ecuación es de suma importancia para el análisis con XRF ya que a partir de la misma se calcula la concentración elemental de los elemento de interés como se indica en la siguiente ecuación:

$$C_i = \frac{N_{x,i} - B}{A} \quad (5.6)$$

Esta ecuación la cual se utiliza para calcular la concentración de cualquier elemento cuya concentración se desea que se desea conocerse a partir de sus respectiva curva de respuesta.

## 5.6. Caracterización de filtros

Como parte de la caracterización del espectrómetro, se analizaron varios filtros de diferentes materiales con la finalidad de identificar cuáles son los más adecuados para realizar monitoreo atmosférico y posteriormente poder aplicar Fluorescencia de Rayos X. El poder caracterizar los diferentes tipos de filtros ayudará a optimizar los análisis, así como a determinar las condiciones adecuadas para irradiar diferentes matrices y obtener resultados fidedignos de las muestras. Un ejemplo de la importancia de este procedimiento es la eliminación del ruido de fondo en los espectros la eliminación de picos que se sobreponen a los de elementos de interés. Esto es de gran importancia en los análisis de XRF, ya que si se desea tener reproducibilidad en los resultados es necesario realizar dicho ejercicio. Existen una variedad de filtros que se utilizan en el muestreo atmosférico, como son: nitrocelulosa, Teflón, fibra de vidrio, cuarzo y policarbonato. Pero no todos son adecuados para ser analizados con la técnica de XRF, ya que en muchos casos los espectros analizados por XRF presentan ruido de fondo que hace muy complicada su deconvolución: de ahí la importancia de realizar la caracterización de los filtros. Por otra parte, cuando se realiza un servicio de análisis de muestras es importante conocer el material de los filtros donde se hizo el deposito. En este caso es necesario conocer el ruido de fondo. En muchos de los casos éste puede servir como referencia para los análisis por XRF, es decir, si se cuenta con un filtro tipo blanco donde se conozca el ruido de

fondo y posteriormente se analiza una muestra con el mismo material, se puede restar el área del fondo del blanco a la de la muestra y así obtener la concentración real de los elementos de interés.

Los filtros que se analizaron fueron: blancos de campo y muestras con contenido de aerosoles. Se encontró que los filtros con base en nitrocelulosa, Teflón y policarbonato son adecuados para analizarse con XRF. En la figura 5.8 se observan dos espectros obtenidos después de ser irradiados, en donde los filtros de fibra de vidrio presentan un mayor ruido de fondo en comparación con los elaborados de policarbonato, esto se debe por el tipo de materiales que se utilizan para fabricar dichos filtros. También, como se puede observar en el espectro (figura 5.8) los filtros de fibra de vidrio contienen una mayor cantidad de elementos en contraste con los filtros de policarbonato por tal motivo se recomienda utilizar este tipo de filtros para realizar monitoreo de partículas suspendidas para después aplicar XRF, ya que presenta menos interferencias para realizar la deconvolución de los espectros.

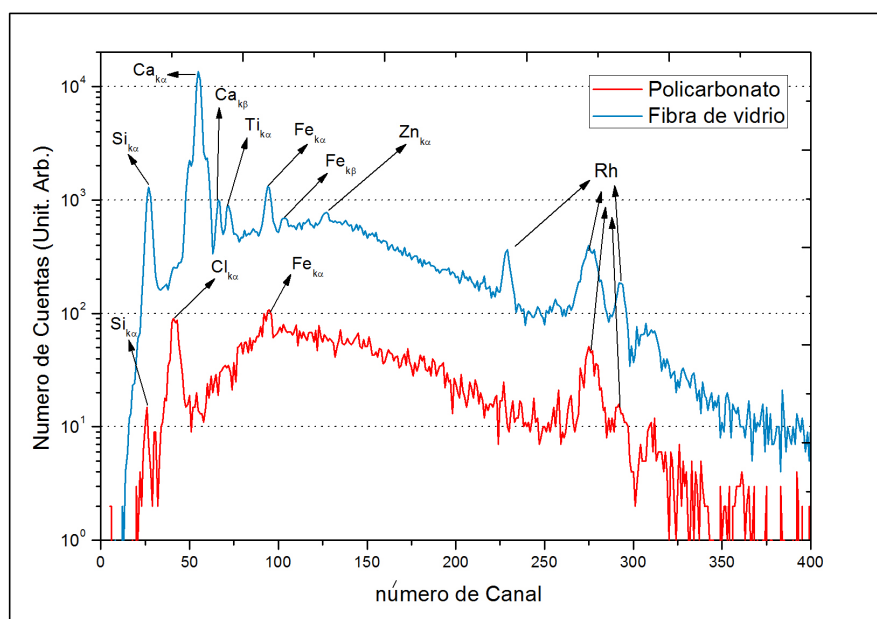


Figura 5.8: Comparación de espectros de filtros de distintos materiales indicando la radiación de fondo obtenidos a partir de un análisis con la técnica de XRF, utilizando tubo de Rh a 50 kV, 500  $\mu A$ , con un tiempo de irradiación de 1200 s efectuado a presión atmosférica.

## 5.7. Análisis de blancos delgados

En la sección 5.3.1, se describió con detalle el proceso para la obtención de las curvas de respuesta para blancos delgados por medio del Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía (EDS), a partir de patrones de películas delgadas. Con estos resultados se procedió a realizar pruebas sobre muestras de filtros con contenido de aerosoles atmosféricos. A continuación se describen los experimentos realizados, así como los resultados obtenidos en muestras de filtros con contenido de partículas.

El procedimiento es muy similar al empleado con las muestras de películas delgadas. Las pruebas consistieron en irradiar con tubos de Rayos X con ánodo de Rh y W, filtros con contenido de aerosoles atmosféricos. Esto se hace con la finalidad de obtener las condiciones idóneas para analizar filtros, conocer la

respuesta de los detectores, así como el ruido de fondo para posibles correcciones en las concentraciones. El experimento se llevó a cabo a presión atmosférica, dentro del laboratorio de aerosoles del Instituto de Física. Las muestras fueron filtros con contenido de aerosoles atmosféricos. Éstos filtros se recolectaron durante una campaña realizada en 2009 (ver sección 4.9). Este procedimiento, también se utilizó para conocer la respuesta de cada uno de los tubos acoplados con los detectores y poder evaluar cuál es el procedimiento más viable para analizar muestras que contengan elementos de tipo metálico. En la figura 5.9 se muestra un espectro obtenido a partir de un filtro que fue analizado con tubo de W y detector de Si-PIN. Las condiciones que se emplearon para realizar los análisis fueron: una intensidad de corriente de  $500 \mu\text{A}$  y una diferencia de potencial de 50 kV y un tiempo de irradiación de 300 s.

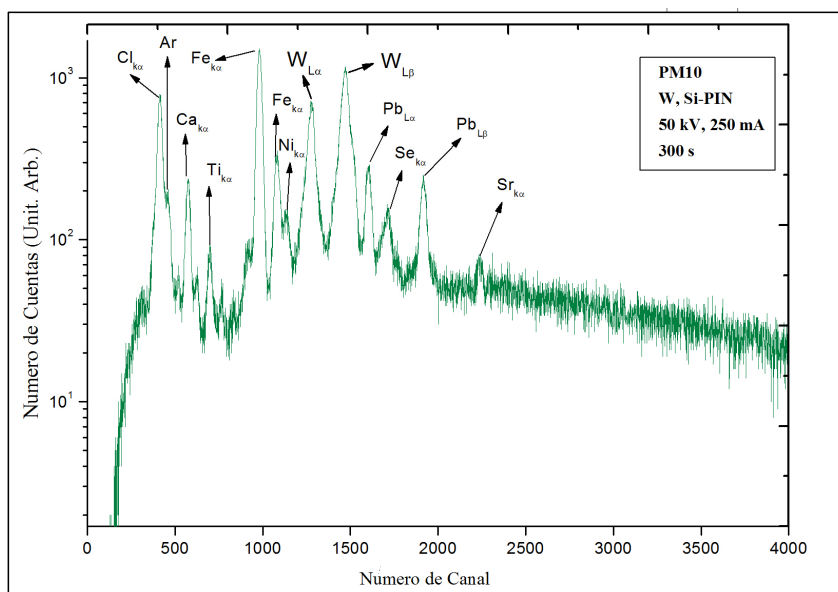


Figura 5.9: Espectro obtenido empleando tubo de rayos X con ánodo de W, detector de Si-PIN, sobre una muestra con contenido de aerosoles atmosféricos.

Estos resultados son de gran importancia para los objetivos de este trabajo. En primer lugar se obtuvo una respuesta satisfactoria por parte del Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía sobre muestras con contenido de aerosoles atmosféricos, es decir, se pudieron identificar elementos ligeros y pesados. En la figura 5.10, se observa el resultado del análisis de un filtro colectado en la zona norte de la Ciudad de México, empleando tubo de W, corriente de  $500 \mu\text{A}$ , 50 kV y con un tiempo de irradiación de 600 s.

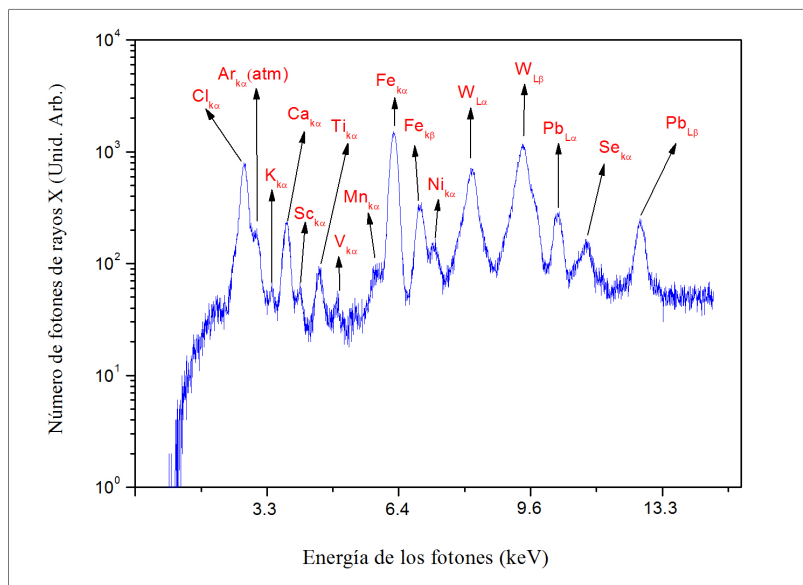


Figura 5.10: Espectro que se obtuvo al ser irradiado con tubo de W, con una corriente de  $500 \mu\text{A}$ , con una diferencia de potencial de 50 kV y un tiempo de irradiación de 600 s. Además, se empleó un vacío mecánico.

Como se observa en la figura 5.9 y 5.10 la resolución de los picos está bien definida, debido a que se implementó un sistema de vacío y se optimizó el procedimiento del análisis de muestras. Aunque en algunos picos de elementos detectables todavía presentan interferencia en las capas  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  con picos de otros elementos, pero el ruido de fondo se ve disminuido debido que para esta etapa se utilizó un vacío mecánico, se espera que mejoren aún más los espectros empleando un vacío con bombas turbomoleculares. También se pudieron detectar algunos elementos por medio de sus líneas X L, como es el caso de Pb, muestra de la eficiencia de los detectores. Al término de la presente sección podemos comentar que las mejoras en la resolución en los picos es notable debido a que se determinaron las condiciones adecuadas para irradiar muestras con contenido de aerosoles atmosféricos, además se advierte una mejora sustancial en los espectros después de haber acoplado un sistema de vacío al espectrómetro. Los resultados obtenidos hasta el momento han demostrado la viabilidad del procedimiento propuesto en este trabajo, así como la certeza que las mejoras que se vayan adaptando al EDS servirán para obtener una mejor calidad en los resultados.

## 5.8. Aplicaciones desarrolladas con el EDS en estudios ambientales.

En la siguiente sección se describe los resultados obtenidos en el desarrollo de aplicaciones con el EDS, para tal efecto se utilizaron filtros con contenido de aerosoles atmosféricos (ver sección 4.9) provenientes de la zona de Cuajimalpa en un muestreo realizado en 2004-2005.

Se irradió el conjunto de filtros con un tubo de Rh, bajo las mismas condiciones descriptas en la sección 5.3.1 (intensidad de corriente de  $500 \mu\text{A}$ , con una diferencia de potencial de 50 kV y con un tiempo de irradiación de 1200 s. La deconvolución se hizo con el programa WinQXAS como lo indica Thompsen [9],



y la evaluación de la incertidumbre para determinar la absorción de los rayos X en la muestra se efectuó como se describe en Gutknecht et al. [10]. En la figura 5.11 se muestra un espectro resultado de irradiar uno de estos filtros.

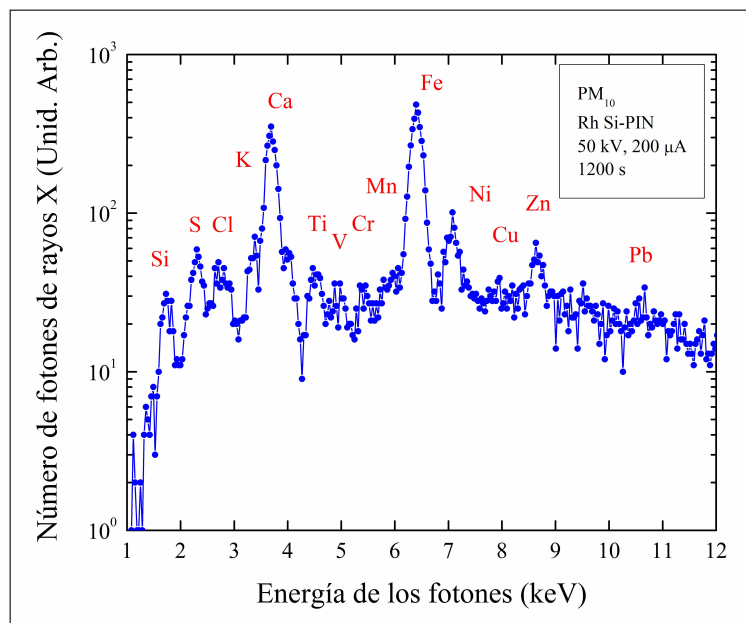


Figura 5.11: Espectro que se obtuvo al irradiar un filtro con contenido de aerosol atmosférico ( $PM_{10-2.5}$ ), proveniente del poniente de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, utilizando un tubo de Rayos X con ánodo de Rh, aplicando una diferencia de potencial de 50 kV y una corriente  $500 \mu A$ , además se empleó un tiempo de irradiación de 1200 s.

Se analizaron un total de 52 muestras provenientes del sitio de Cuajimalpa, con los tubos y cada una de las muestras se irradió con tubo de Rh y W, además de emplear los detectores de Si-PIN y CdTe. Los análisis se llevaron a cabo empleando la cámara de irradiación con un sistema de alto vacío acoplado. Este procedimiento se aplicó con el objetivo de conocer la respuesta (sensibilidad) de ambos detectores en el análisis de filtros con contenidos de aerosoles atmosféricos, así como las condiciones en que deben operar los tubos de rayos. A partir de estos experimentos, se observó que existe una buena sensibilidad para los elementos ligeros empleando el EDS. Esto quiere decir que el procedimiento que se propone en este trabajo empleando la técnica de XRF es adecuado para analizar elementos con número atómico menor que 40 y algunos otros elementos en sus líneas L sobre partículas con tamaño menor que  $10 \mu m$ . Hay una buena sensibilidad para elementos ligeros como el Si.

Por otra parte, se compararon los resultados obtenidos al irradiar muestras con los tubos de Rh y W, respectivamente, así como con ambos detectores. Esto se aprecia en las figuras 5.12 y 5.13 para el Ca, cuya concentración se midió en los filtros mediante de los tubo Rh y W, así como el empleo de los detectores de Si-PIN y CdTe.

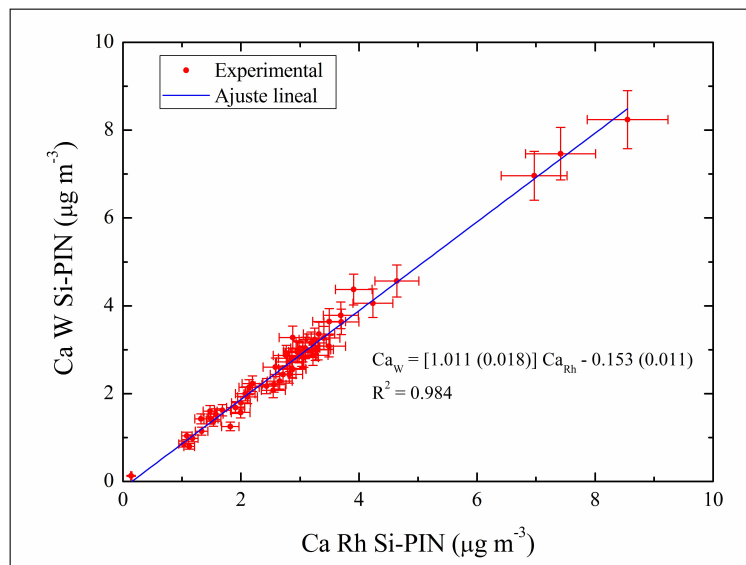


Figura 5.12: Comparación entre resultados obtenidos de las concentraciones de Ca en la fracción gruesa de  $PM_{10}$ , usando tubo de Rh y W con detector de Si-PIN

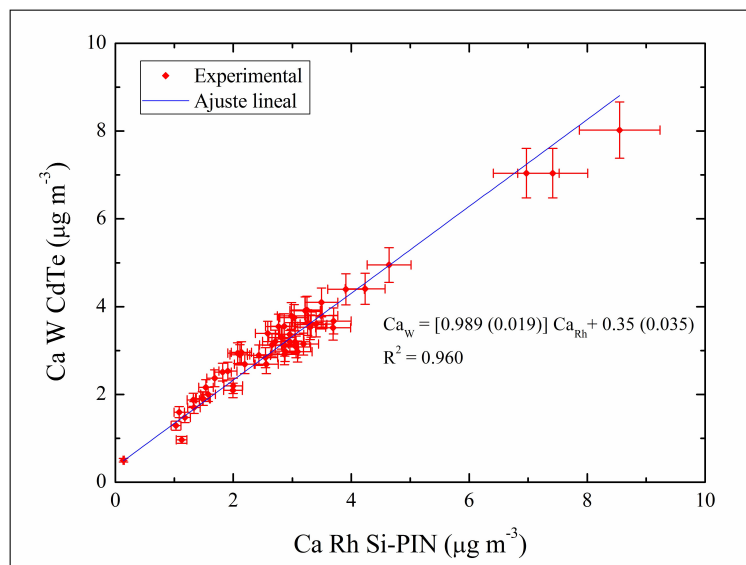


Figura 5.13: Comparación entre resultados obtenidos de las concentraciones de Ca en la fracción gruesa de  $PM_{10}$ , usando tubo de W con detector de CdTe y tubo de Rh con detector de Si-PIN.

Los resultados obtenidos del ajuste de la recta muestran que la pendiente y la correlación son excelentes, aunque todavía se observa dispersión en algunos datos. Otras comparaciones se hicieron para abarcar el intervalo de combinaciones (Rh-CdTe/W-Si-PIN y W-CdTe/W-Si-PIN), y en todos los casos, la pendiente era muy cercana a la unidad y el coeficiente de correlación lineal tiene un valor por encima de 0.95. Es necesario hacer hincapié que, debido a la presencia de al menos dos detectores, es posible obtener más de una medición de la concentración simultáneamente para cada elemento, reduciendo así la incertidumbre

experimental. Estos resultados se obtuvieron sin dañar la muestra, algo que no ocurre con otros espectrómetros.

También se realizó una prueba de reproducibilidad en la determinación de las concentraciones elementales por medio de XRF. Para tal caso, se comparó el contenido de S en muestras obtenidas en un muestreo simultáneo de aerosoles atmosféricos con diámetro aerodinámico medio inferior a  $2.5 \mu\text{m}$  ( $PM_{2.5}$ ). En este caso, el conjunto de muestras se analizó también con PIXE, y los resultados se muestran en la figura 5.14. Los análisis de estos últimos se llevaron a cabo con un haz de protones de 2 MeV. Es evidente que existe una buena correlación entre ambas mediciones, y la pendiente es muy cercana a la unidad, como se esperaba. Sin embargo, como en el caso explicado anteriormente, todavía hay una gran dispersión de los datos, que debe corregirse en el futuro cercano.

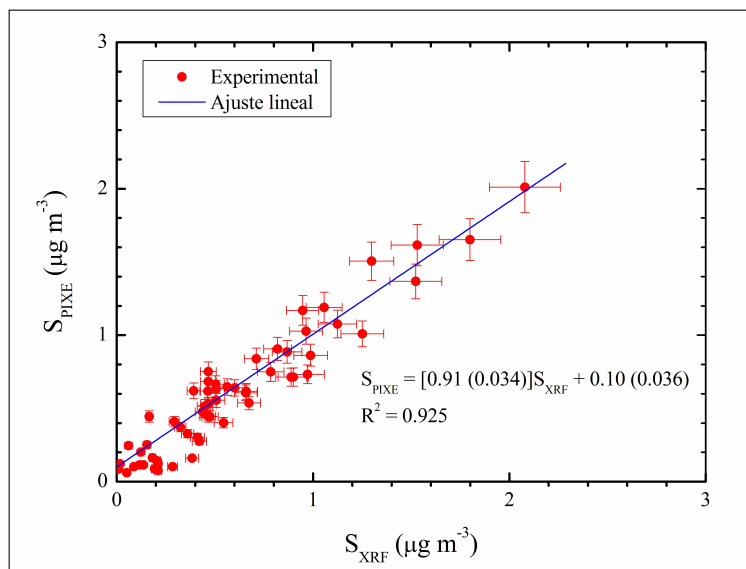


Figura 5.14: Comparación entre las concentraciones obtenidas de S en muestras de  $PM_{2.5}$  a partir de realizar análisis con XRF y PIXE.

## 5.9. EDS, como apoyo en estudios ambientales

Este trabajo es una demostración de la utilidad del dispositivo de EDS para dar información complementaria a otros estudios. Como ejemplo, se apoyó un trabajo de análisis de aerosoles atmosféricos en tres sitios de la ZMCM [11, 51] con las técnicas PIXE y microPIXE (aplicadas en la Universidad de Chile y la Universidade Federal de Rio Grande do Soul, Brasil). En ambos casos, la información obtenida con XRF se refiere al contenido de dos elementos altamente tóxicos y que no se registraron con PIXE.

### 5.9.1. Espectrómetro de rayos X, una herramienta útil en el estudios de partículas suspendidas en el Valle de México

El Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía, se ha empleado para brindar información complementaria, uno de los trabajos más relevantes utilizando este dispositivo lo podemos consultar en la

investigación realizada por Barrera et al [11]. En dicho trabajo el objetivo era identificar las fuentes de emisión de las partículas con diámetro aerodinámico medio inferior a  $10 \mu\text{m}$  ( $PM_{10}$ ) presentes en la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), utilizando muestras obtenidas a partir de un monitoreo realizado en 2009 (ver sección 4.9), y analizados con técnicas basadas en rayos X. Los filtros se analizaron con las técnicas de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), un sistema de microPIXE ( $\mu\text{PIXE}$ ) y Fluorescencia de Rayos X (XRF) [51]. Por medio de PIXE se pudieron identificar 14 elementos (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu y Zn) .

Por otra parte, se empleó el EDS utilizando la técnica de XRF para conseguir información de elementos como Se y Pb, que fueron detectados al menos en el 50% de las muestras analizadas. Estos elementos no se pudieron observar por medio de las técnicas de PIXE y  $\mu\text{PIXE}$ , razón suficiente para realizar un análisis complementario. La combinación de los métodos espectrométricos de rayos X, modelos de receptor y de retrotrayectoria permitieron la identificación de posibles fuentes de partículas  $PM_{10}$  en la ZMCM. Algunos de los resultados más sobresalientes fueron: que lugares como el lago de Texcoco y el Valle de Toluca son fuente de aerosoles con origen en suelo, la influencia de zonas industriales como una fuente de sulfatos (aerosol secundario) y la aparición de episodios relacionados con la quema de biomasa.

Esto es un ejemplo de la utilidad que tiene XRF en combinación con otras técnicas para complementar información en distintas investigaciones del estudio del aire, en particular en la ZMCM. No sólo se utilizó XRF para determinar la concentración de elementos como Se y Pb, sino también la información se usó para corroborar los resultados obtenidos con PIXE, además, el hecho de brindar información de elementos que no se pudieron detectar con PIXE, nos habla de lo robusto que es la técnica, y de las características que la hacen una herramienta muy útil.

## 5.10. Blancos Intermedios y Gruesos

### 5.10.1. Blancos intermedios

Para el estudio de la contaminación del aire se utilizan diferentes materiales de filtros para coleccionar aerosoles atmosféricos. Uno de estos materiales son los filtros de nitrocelulosa (ver sección 4.9.1) que se recibieron en el laboratorio de rayos X del Instituto de Física de la UNAM, como parte de un trabajo de colaboración para determinar los elementos presentes en las muestras y reportar las concentraciones respectivas.

Después de realizar el análisis de las muestras de nitrocelulosa y obtener la concentración elemental fue necesario hacer correcciones por la autoabsorción de los rayos X emitidos por las muestras, debido al espesor de los filtros mismos. Para esto se utilizó la base de datos XCOM [8].

### Corrección en el análisis de filtros de nitrocelulosa con XRF

Se hace la suposición de que sólo la radiación secundaria sufrirá de atenuación en el filtro y que las partículas  $PM_{2.5}$  están embebidas uniformemente dentro del filtro. Los filtros tienen un diámetro exterior  $D_{ext}$  de 36.89 (0.01) mm, un espesor lineal  $t$  de 0.14 (1) mm y una masa promedio  $M$  de 46 (1) mg, con lo cual es posible determinar la densidad  $\rho$  de la nitrocelulosa, que resulta de  $0.31$  (0.01)  $g\text{cm}^{-3}$ .

Suponiendo que en promedio la radiación se produce desde la mitad del filtro, se tendría que la intensidad original  $I_0$  (al emitirse) de los rayos X del elemento  $i$  sería la siguiente, si la intensidad registrada por el detector es  $I$ :

$$I_0 = I e^{\mu_i \rho t / 2} \tag{5.7}$$

en donde  $\mu_i$  es el coeficiente másico de atenuación de la línea de interés en la nitrocelulosa, que se obtiene de la base de datos XCOM [8]. Así, el número corregido de fotones de rayos X se determina multiplicando el área de cada pico por el factor exponencial de la ec. (1). Los factores de corrección encontrados de esta manera varían, entonces, desde 1.39 (para el K) hasta 1.02 (para el Zn). En otras palabras, la concentración encontrada a partir de la suposición de que el blanco es delgado debe multiplicarse por dicho factor de corrección, para determinar la concentración corregida.

La tabla 5.2 presenta los promedios de los contenidos elementales medidos como porcentaje de la masa total de la muestra colectada, con las incertidumbres experimentales.

Tabla 5.2: Concentraciones elementales determinadas en muestras de humo de leña (porcentaje de la masa total depositada).

Muestra	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
M1	0.35	0.16	0.0021	0.0013	0.0039	0.0142	0.0298	0.0036	0.0054	0.0025
	0.060 <sup>a</sup>	0.018	0.0005	0.0003	0.0006	0.0014	0.0023	0.0006	0.0006	0.0005
M2	0.75	0.15	0.0072	0.0012	0.0015	0.0121	0.0287	0.0037	0.0053	0.0051
	0.13	0.017	0.0012	0.0005	0.0005	0.0015	0.0025	0.0007	0.0009	0.0009
M3	0.52	0.31	0.0047	0.0013	0.0060	0.0143	0.0339	0.0017	0.0010	0.0002
	0.090	0.034	0.0007	0.0004	0.0008	0.0013	0.0024	0.0004	0.0002	0.0001
M4	0.91	0.37	0.0028	0.0010	0.0034	0.0144	0.0342	0.0050	0.0028	0.0039
	0.16	0.041	0.0006	0.0003	0.0005	0.0014	0.0026	0.0007	0.0005	0.0006
M5	0.42	0.08	0.0071	0.0065	0.0049	0.0132	0.0231	0.0105	0.0043	0.0038
	0.073	0.009	0.0011	0.0009	0.0007	0.0013	0.0019	0.0011	0.0005	0.0006
M6	0.43	0.06	0.0025	0.0019	0.0035	0.0085	0.0242	0.0091	0.0071	0.0073
	0.074	0.007	0.0005	0.0005	0.0006	0.0010	0.0020	0.0010	0.0008	0.0009
M7	1.23	0.40	0.0086	0.0038	0.0048	0.0169	0.0395	0.0048	0.0016	0.0021
	0.21	0.044	0.0011	0.0005	0.0007	0.0015	0.0027	0.0006	0.0003	0.0004
M8	1.02	0.55	0.0052	0.0035	0.0046	0.0222	0.0501	0.0078	0.0009	0.0025
	0.18	0.061	0.061	0.0006	0.0007	0.0019	0.0034	0.0009	0.0003	0.0005

(a) El número debajo de la primera fila en cada renglón indica la incertidumbre combinada.

Las concentraciones elementales reportadas en la tabla 5.2, son el resultado de haber realizado el análisis a ocho filtros con depósito de partículas PM<sub>10</sub> provenientes de la emisión de humo de leña. Dichos valores se informan en unidades de porcentaje de la masa total depositada. Esto se hace por congruencia con los datos publicados en la base de datos Speciate de la EPA-USA [52], usados para comparaciones posteriores. Las muestras fueron proporcionadas por un grupo de investigación externo quienes solicitaron el servicio de análisis.

Por otra parte, ya se había comentado que estos resultados son de suma importancia para la caracterización del espectrómetro. Es una muestra de la robustez del dispositivo para analizar blancos en distinta matriz, como el caso específico de filtros con un espesor mayor (nitrocelulosa) en comparación con los filtros de policarbonato. El espectrómetro de Rayos X ha funcionado de manera eficaz en el análisis de muestras en distinta matriz. Además, los resultados arrojados por el EDS dan información en estudios de análisis elemental de aeropartículas en humo de leña en zonas rurales de la república mexicana.

## 5.11. Blancos gruesos

### 5.11.1. Fuente radiactiva como fuente de radiación primaria.

Durante el desarrollo del proyecto, una etapa importante del mismo fue poder analizar muestras en diversas matrices para ser analizadas por medio del Espectrómetro de Rayos X, como son los blancos gruesos, es decir, muestras en cuyo interior los rayos X se absorben por completo. Para conocer la viabilidad de este procedimiento se tomó la decisión de elaborar muestras que tuvieran una composición conocida, es decir conocer las proporciones de las sustancias que conforman la mezcla. Las muestras consistían en una mezcla de fluoruros de lantanoides (elementos de tierras raras), para posteriormente analizarlas aplicando XRF. Para realizar este primer experimento sobre blancos gruesos se decidió utilizar una fuente radiactiva de <sup>241</sup>Am, como fuente de radiación primaria para inducir rayos X sobre las muestras. Trabajos como los de [13] señalan que es viable determinar lantanoides por medio de sus líneas K aplicando la técnica de XRF. La fuente de <sup>241</sup>Am tiene una actividad de 50 mCi. El Am es un elemento radiactivo creado por el hombre. No existen isótopos naturales o estables del Am, y tiene una vida media de 432.2 años. Las características de la fuente radiactiva se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3: Características de la Fuente de Radiactiva.

Principio de Emisión	Energía máxima
Gamma ( $\gamma$ ) / Rayos X	13.9 (42.7%) 59.5 (35.9%) (keV)
Alfa ( $\alpha$ )	5.44 (12.8%) 5.48 (852%) (MeV)

A continuación se describe el procedimiento y la forma cómo se realizaron los experimentos en la primera etapa del análisis de blancos gruesos.

Se mezclaron cuatro diferentes patrones de fluoruros de lantanoides. Cada uno se pesó en proporciones iguales y se elaboraron un total de 4 muestras con diferente composición. Posteriormente, se procedió a realizar el comprimido, y con ayuda de una pastilladora para obtener producto sólido y firme. Una vez terminadas las pastillas se colocaron sobre marcos de plástico para después introducirlos en la cámara de irradiación. Después, se montó el dispositivo para acoplar la fuente radiactiva de <sup>241</sup>Am para inducir rayos X a la muestra. Además, se empleó un detector de CdTe para determinar elementos de tipo lantanoides por medio de sus líneas K, siendo este tipo de detector el indicado para altas energías de rayos X. Se irradiaron las muestras durante un tiempo de 10 minutos y se obtuvieron los espectros correspondientes. Se analizaron un total de 66 muestras. Los experimentos se realizaron a presión atmosférica.

Una de las principales líneas de investigación de este proyecto desde su inicio comprendía la detección y evaluación de elementos de tipo lantanoides en partículas suspendidas, debido a que el contenido de estos

Tabla 5.4: Características de los comprimidos elaborados para irradiarse con fuente  $^{241}\text{Am}$ .

	Polvos de Lantanoides	Fluoruros de Lantanoides	Soil-7 (CRM)	SL-1 (CRM)	Industrial Sludge (CRM)
número de muestras	11	33	6	6	6

elementos en el aire es un asunto de investigación actual alrededor del mundo [14, 15, 16, 17, 18]. Se pretende determinar sus contenidos en aerosoles atmosféricos, suelos y en muestras de polvos provenientes de tormentas. En México existe poca información acerca de lantanoides en aerosoles atmosféricos. La razón principal: las emisiones de estos elementos en la atmósfera han estado aumentando considerablemente y también pueden servir como trazadores del origen de aerosoles “naturales” [14, 15]. Por lo tanto, es importante determinar los niveles de concentración de lantanoides en el aire. Existen trazas de metales de tipo de lantanoides, que se introducen al ambiente del aire desde una variedad de fuentes como son: el desgaste de la corteza terrestre o desde el océano y actividades antropogénicas (como las emisiones industriales, quema de combustibles, incineraciones, transporte, etc). Existe evidencia toxicológica acerca de estos elementos [19, 20]. Los elementos de tipo de lantanoides se usan en procesos de catálisis del petróleo [16].

## 5.12. Resultados con fuente de $^{241}\text{Am}$

Una vez terminado el proceso de preparación de muestras como se explicó en la sección 5.8.1, el siguiente paso fue irradiar las muestras con la fuente de  $^{241}\text{Am}$ . En la tabla 5.12 se describen las características de las muestras que se analizaron por este procedimiento.

Se prepararon un total de 62 muestras, de las cuáles 44 eran comprimidos con contenido de lantanoides y 18 eran materiales de referencia certificados. En todas las muestras que se irradiaron por este procedimiento, se detectaron al menos dos elementos de interés. Como ya se comentó se mezclaron polvos con contenido de lantanoides para realizar análisis cualitativo y en los cuales se espera observar las líneas K de los lantanoides de las muestras elaboradas gracias a la fuente de  $^{241}\text{Am}$  debido al pico de 59 keV. Ya que la sección fotoeléctrica de este pico es más grande para las K de los lantanoides. A continuación se muestran dos espectros que se seleccionaron por considerarlos con resultados más significativos con respecto a este tema se refiere. Son muestras con contenido de cuatro diferentes fluoruros de lantanoides. La primera mezcla contiene a los elementos: Ce, Sm, Dy, Ho; y en la figura 5.15 se muestra su respectivo espectro después de ser irradiado con la fuente de  $^{241}\text{Am}$ .

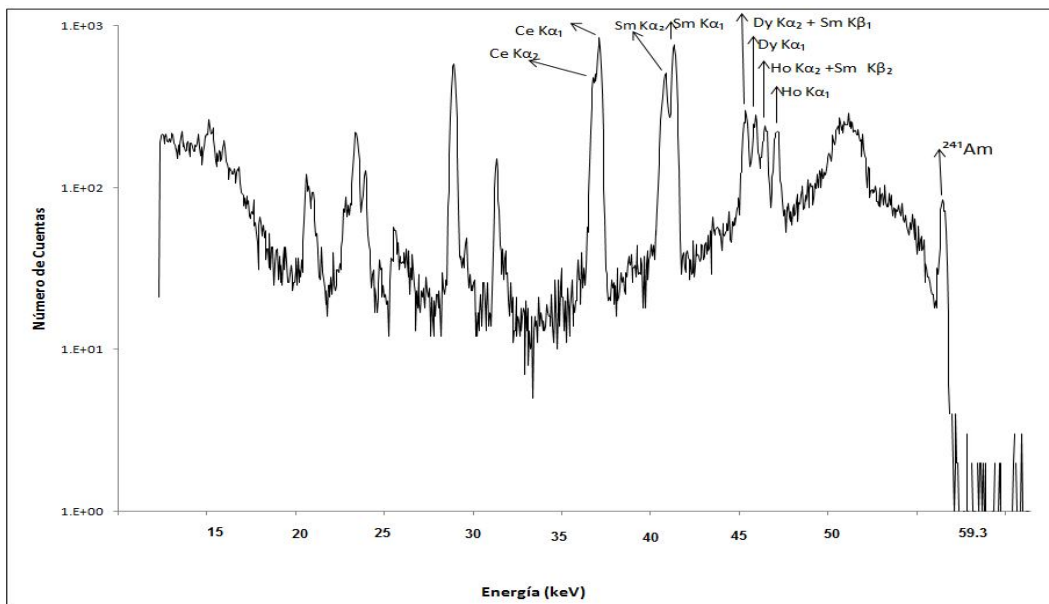


Figura 5.15: Espectro obtenido a partir de una muestra con contenido de lantanoides irradiado con una fuente de <sup>241</sup>Am. Para el análisis se empleó un colimador de Pb de 5 mm de diámetro y se recolectó el espectro durante 10 min.

La segunda muestra que también contiene una mezcla de cuatro diferentes fluoruros quedó conformada de la siguiente manera: Nd, Gd, Dy, Ho; como se comentó en el párrafo anterior es de esperarse la detección de estos elementos por medio de sus líneas K. En la figura 5.16, se muestra el resultado después de realizar el análisis.

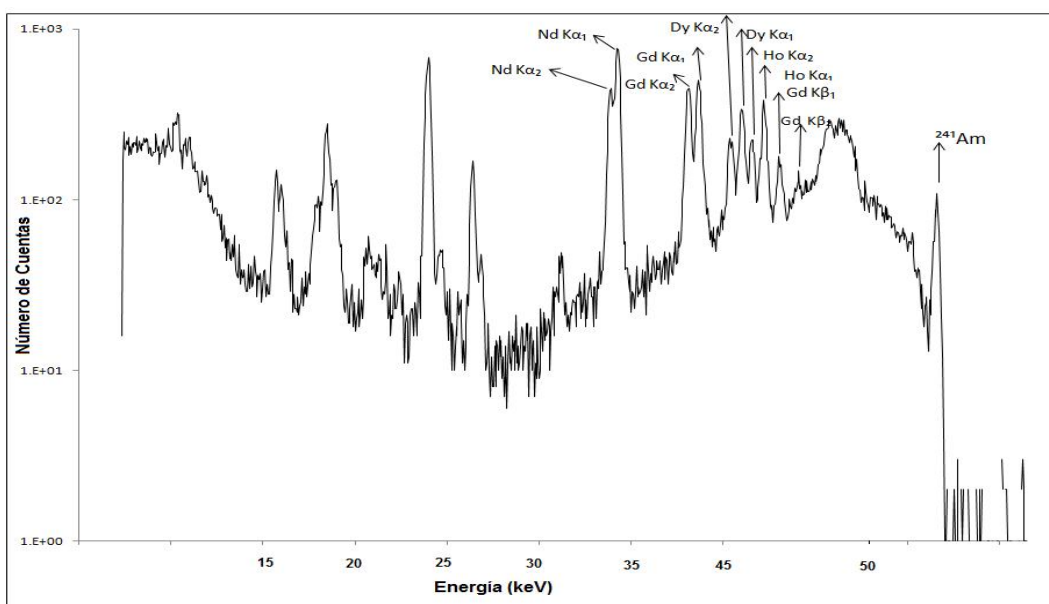


Figura 5.16: Espectro obtenido a partir de una muestra con contenido de lantanoides irradiado con una fuente de <sup>241</sup>Am. Para el análisis se empleó un colimador de Pb de 5 mm de diámetro y se recolectó el espectro durante 10 min.



Después de haber realizado el análisis por medio de la técnica de XRF, empleando una fuente radiactiva como fuente de radiación primaria y al término de los análisis podemos hacer las siguientes consideraciones. La técnica de Fluorescencia de Rayos X, es apropiada para determinar elementos de tipo lantanoides por medio de sus líneas K. También se pudo constatar la eficiencia del detector de CdTe y se comprobó el buen funcionamiento de la electrónica del espectrómetro para aplicar la técnica de XRF. También, se puede observar que el ruido en ambos espectros es producido por la radiación de fondo que proviene de la misma fuente (los picos que no están indicados en la figura 5.15 y 5.16) y que se refleja en la muestra.

Dicho procedimiento presentó algunos problemas en los espectros arrojados, es decir, los picos de los elementos de tipo lantanoides se confunden con los producidos por la fuente de  $^{241}\text{Am}$ , y en algunos casos existe el problema de interferencia de picos con elementos de interés. También, el ruido de fondo puede estar ocultando los picos de elementos presentes en la muestra. Una posible solución implica utilizar tubos de rayos X, que concretamente tengan una diferencia de potencial del orden de 90 kV, ya que esto nos dará la certeza de obtener un espectro más limpio, es decir, con menos líneas características en el intervalo de interés. El problema radica que en el momento no se cuenta con los recursos para adquirir un tubo con esas características para determinar elementos de tipo lantanoides por medio de sus líneas K, pero no se descarta en un futuro poder realizar dichas investigaciones.

### **5.13. Resultados con tubo de rayos X**

Una vez que se revisaron los resultados obtenidos con la fuente radiactiva se propuso el mismo experimento pero con la variante de utilizar tubos de rayos X como fuente de radiación primaria. De manera general, el procedimiento es el mismo que se empleó con la fuente radiactiva.

### **5.14. Análisis con muestras de lantanoides por medio de sus líneas L**

Las pruebas consistieron en irradiar con el tubo de Rayos X con ánodo de W, muestras patrones que contienen elementos de tipo lantanoides. El experimento se llevó a cabo a presión atmosférica, dentro del laboratorio de aerosoles del Instituto de Física.

Dicho procedimiento se utilizó para conocer la respuesta de cada uno de los tubos acoplados con los detectores y poder evaluar el procedimiento que sea más viable para analizar muestras que contengan elementos de tipo lantanoides por medio de sus líneas L. En la figura 5.17 observamos el resultado arrojado después de realizar un análisis con tubo de W y detector de Si(Li), sobre una muestra que contiene  $\text{ErF}_3$  empleando una corriente de  $250 \mu\text{A}$ , con una diferencia de potencial de 50 kV durante 300 s, y en la figura 5.18 un espectro de una muestra de  $\text{PrF}_3$  bajo las mismas condiciones de irradiación.

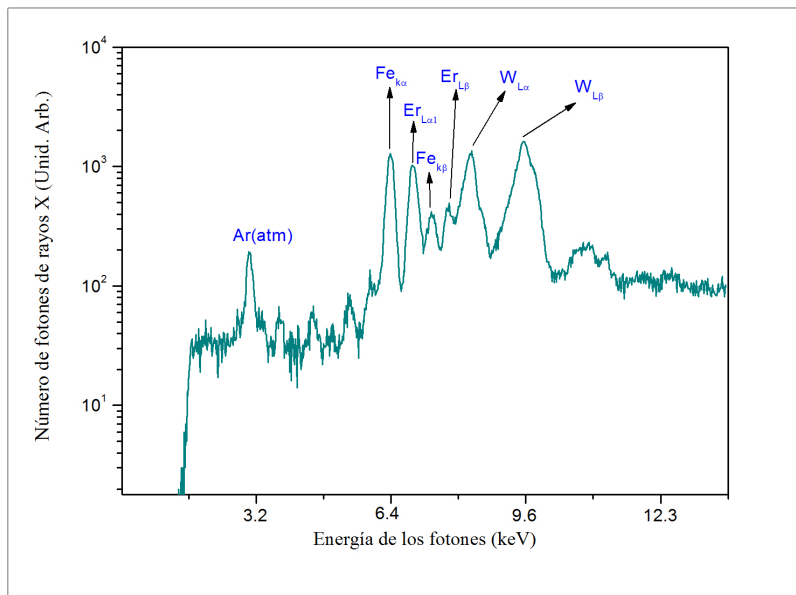


Figura 5.17: Espectro obtenido empleando tubo de rayos X con ánodo de W y detector de Si(Li), sobre una muestra que contiene  $ErF_3$  empleando una corriente de  $250 \mu A$ , con una diferencia de potencial de 50 kV durante 300 s.

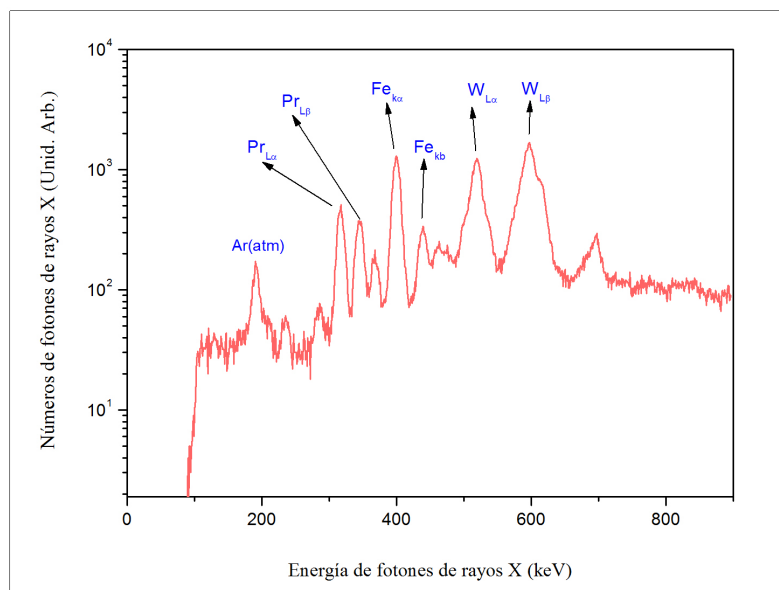


Figura 5.18: Espectro obtenido empleando tubo de rayos X con ánodo de W y detector de Si(Li), sobre una muestra que contiene  $PrF_3$  bajo las mismas condiciones de irradiación y a presión atmosférica.

Los resultados obtenidos por medio de tubo de rayos X sobre muestras de fluoruros con contenido de lantanoides (figuras 5.17 y 5.18), muestran que es posible detectar las líneas X L de estos elementos, teniendo buena resolución entre picos e incluso se pudieron detectar las  $L_{\alpha 1}$  y  $L_{\beta 1}$  de manera muy clara.

Pero este procedimiento presenta algunos inconvenientes. El principal problema radica en el intervalo de energía en el cual se detectan las líneas X L de los lantanoides, ya que éstas se pueden presentar en el intervalo de energía de las líneas X K de elementos de tipo metálico más abundantes, como Mn o Fe, dando origen al problema de superposición de picos. Por lo tanto, dichos picos se pueden sobreponer a los picos de los elementos de interés originando problemas de interpretación de espectros o en la deconvolución de los mismos. Pero se pudo comprobar la eficiencia de ambos detectores y el funcionamiento adecuado de los Tubos de Rayos X. Sólo se pudieron identificar claramente los elementos lantanoides con sus líneas L en los materiales de referencia preparados en el laboratorio. Los resultados no fueron los esperados debido que los picos de las líneas L se enciman con picos de elementos más abundantes.

Desafortunadamente, el resultado no fue lo esperado ya que a que es más fácil excitar las líneas X K de elementos más abundantes como Mn o Fe, que las líneas X L de las lantanoides bajo las condiciones en que se efectuaron los análisis. También, en los espectros como se puede observar el ruido de fondo está interfiriendo en la detección de los lantanoides.

## **5.15. Propuesta de análisis para trazadores de aerosoles atmosféricos**

En esta propuesta se pretenden determinar las concentraciones de elementos como Rb, Sr, Y, Zr [22, 23] en aerosoles atmosféricos, en suelos y en muestras de polvos provenientes de tormentas. Estos elementos han servido como trazadores de algunas fuentes contaminantes, en particular de polvos derivados del suelo [24, 25, 26, 27, 28]. También el Zr se ha empleado para determinar el origen de fragmentos de rocas que provienen del desierto del Sahara y polvos provenientes de tormentas.

Los resultados obtenidos utilizando Y y Zr, como trazadores son tan buenos como los lantanoides [24]. Elementos como Rb, Sr, Zr se utilizan en la identificación de polvos, sal de mar y quema de biomasa [29]. El Zr se ha empleado en la identificación de rocas provenientes del desierto del Sahara [30, 31, 32, 33]. También estos elementos se han empleado con éxito en la determinación de suelos originados en tormentas de polvo, con ayuda de herramientas como diagramas triangulares y empleando elementos como Rb, Sr y Zr se ha podido determinar la procedencia de obsidias en estudios arqueológicos [34].

Con base en la nueva información se realizaron diferentes experimentos para determinar trazadores de polvos en muestras de aerosoles y muestras sólidas. Una vez que se obtuvieron las condiciones idóneas para analizar blancos gruesos y determinar la eficiencia de los detectores, después se prosiguió a analizar muestras para encontrar los elementos de interés en la nueva propuesta. El procedimiento que se empleó es el mismo que en las muestras de fluoruros. En primer lugar se analizó el material de referencia SL-1, con la finalidad de conocer si es posible determinar elementos como: Rb, Sr, Y, Zr; que se utilizan como trazadores de polvos. En la figura 5.19 se muestra del análisis sobre el material de referencia.

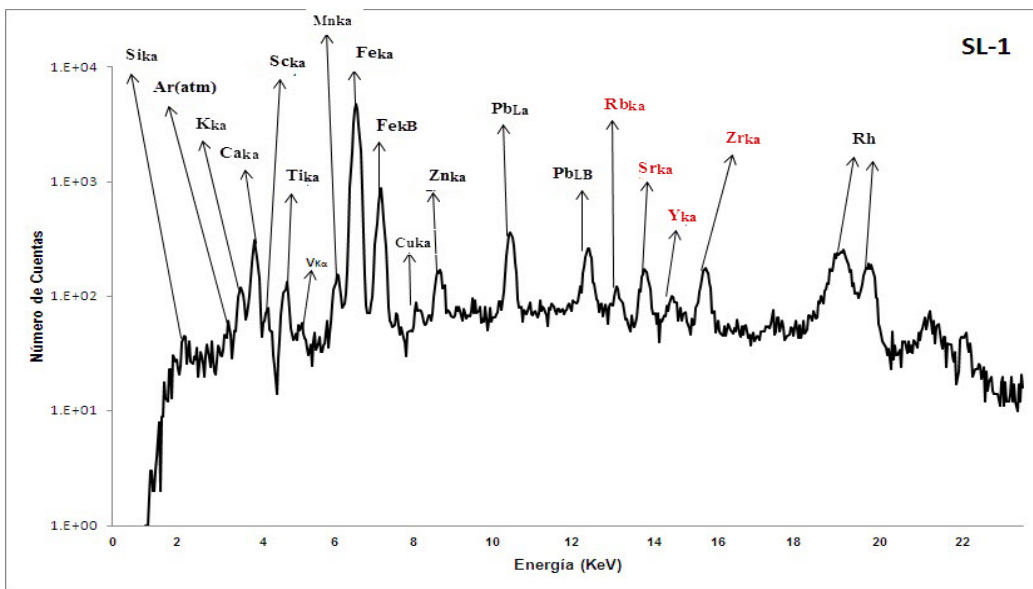


Figura 5.19: Espectro arrojado después de irradiar una muestra de material de referencia certificado SL-1 (NITS), con tubo de Rh a 50 kV, 500  $\mu$ A y con un tiempo de irradiación de 1200 s.

El resultado obtenido fue interesante, ya que se pudo corroborar que la técnica es viable para determinar los elementos de interés dentro esta nueva propuesta. El siguiente paso fue realizar el análisis sobre una muestra (polvo recolectado del suelo) donde se sospecha que hay presencia de estos elementos. Concretamente fue una muestra recolectada del Centro Histórico de la Ciudad, ya que dicha zona tiene influencia de polvos arrastrados por vientos que provienen del norte. En la figura 5.20 se muestra el espectro de la muestra que se analizó del centro de la ciudad.

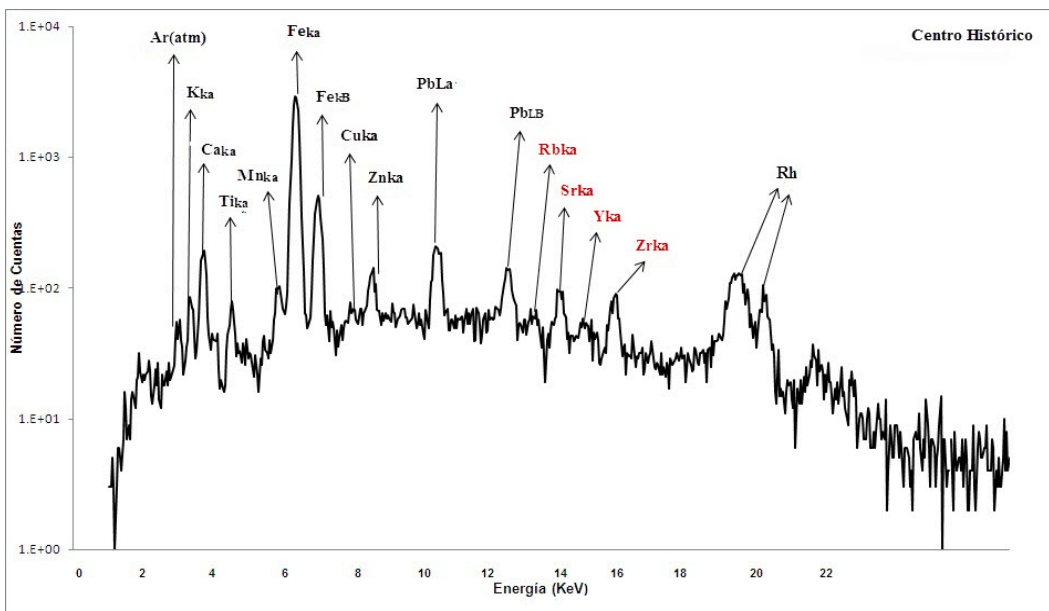


Figura 5.20: Espectro arrojado después de irradiar una muestra de polvo recolectada del Centro Histórico, con tubo de Rh a 50 kV, 500  $\mu$ A y con un tiempo de irradiación de 1200 s.

Podemos afirmar que el espectrómetro de rayos X, es una herramienta útil en la detección de elementos como: Rb, Sr, Y, Zr. Dichos elementos sirven como trazadores de polvos. Además, el procedimiento que se siguió nos permitió encontrar las condiciones adecuadas en los análisis de polvos. Tanto el tubo de Rh como el de W son adecuados para analizar muestras de polvos. También nos permite afirmar que la propuesta de analizar muestras de polvos para determinar elementos traza de polvos o provenientes de tormentas en áreas urbanas o rurales es correcta y es un herramienta útil para obtener información de estos contaminantes sobre esta matriz.

## 5.16. Muestras de polvos del desierto de Chihuahua

Se buscaron muestras que nos permitieran extraer información sobre los elementos de interés. Por tal motivo, se seleccionó la zona norte de México, debido a que esta zona tiene una gran influencia por tormentas de polvos y así corroborar nuestra hipótesis. Por lo tanto, se solicitaron muestras de polvos provenientes de la parte norte del estado de Chihuahua, México (sección 4.10.2).

La calibración para blancos gruesos se realizó utilizando materiales de referencia certificados (CRM)<sup>1</sup>, para analizar muestras de suelos de un sistema pluvial del norte de Chihuahua (México), cerca de la frontera con Texas, EE.UU. Los resultados se presentan en la tabla 5.5, donde también se da una comparación con los resultados obtenidos vía PIXE para las mismas muestras [21]. Los resultados obtenidos se pueden considerar aceptables, teniendo en cuenta valores de las incertidumbres. Al parecer existe error sistemático en las mediciones para Rb y Sr. Debe enfatizarse que los análisis con PIXE se llevaron a cabo con un minucioso control de calidad y riguroso procedimiento de aseguramiento de calidad en el trabajo realizado por Domínguez-Acosta et al. [21]. En dicho estudio sólo utilizó un material de referencia certificado (CRM), mientras que en el estudio actual se emplearon cinco diferentes (CRM), lo que sugiere que los resultados obtenidos por XRF son más exactos. Además, mediante el uso de XRF fue posible determinar el contenido de Y en varias muestras, algo que no fue posible con PIXE. En cualquier caso, las comparaciones interlaboratorio requieren de realizar un mayor número de pruebas para evaluar claramente la precisión de este tipo de análisis. Pero se puede decir que el Espectrómetro de Rayos X ha dado respuestas satisfactorias en el análisis de blancos gruesos y ha demostrado ser una opción viable para este tipo de estudios.

Tabla 5.5: Concentraciones elementales (mg kg<sup>-1</sup>) obtenidas vía XRF sobre muestras de polvos provenientes de la zona norte de Chihuahua. Se utilizó Tubo de Rh a 50 kV y 500 μA con detector de Si-PIN.

Muestra	XRF				PIXE [21]		
	Rb	Sr	Y	Zr	Rb	Sr	Zr
Guadalupe Victoria	82 (11)	253 (46)	31 (9)	225 (17)	125 (38)	334 (3)	208 (24)
Laguna Santa María	113 (11)	384 (48)	34 (10)	295 (28)	156 (8)	415 (28)	327 (23)
Laguna El Fresnal	90 (11)	279 (46)	—	236 (19)	132 (47)	420 (186)	289 (130)
Laguna Guzmán	111 (11)	476 (49)	—	254 (22)	123 (44)	629 (77)	230 (7)
Corredor las Palomas	—	—	352 (47)	—	—	527 (10)	—
Ascensión-Guzmán	112 (11)	533 (49)	43 (10)	233 (19)	143 (45)	523 (977)	199 (280)
Sureste Las Palomas	104 (11)	479 (49)	33 (10)	245 (21)	130 (26)	702 (494)	227 (152)

El número entre paréntesis representa la incertidumbre combinada.

<sup>1</sup>Los materiales de CRM que se utilizaron para elaborar las curvas de calibración en la presente sección, fueron los mismos que se emplearon en la sección 5.4.2.

## 5.17. Análisis elemental de polvos con origen en la Ciudad de México

Diferentes trabajos se han realizado dentro de la ZMCM, demostrando la influencia de polvos provenientes de distintas fuentes debido al transporte hacia otros sitios a lo largo de una amplia extensión [35] o escala corta [36], que han incidido sobre las concentraciones y composición en las partículas suspendidas de la zona. Se sabe que el polvo puede ser resuspendido a la atmósfera, ya sea por abrasión (cuando hay una perturbación en la superficie como el paso de un vehículo o el movimiento debido al salto de otras partículas), o a través de la acción directa del viento sobre la superficie [37]. Un ejemplo de este tipo de estudios fue realizado por Thorpe et al [38] y Almeida y colaboradores [39] donde demostraron el impacto del polvo resuspendido de las carreteras sobre la composición de las partículas suspendidas. Esto es de suma importancia ya que existe evidencia de que el polvo resuspendido tiene un efecto directo sobre la salud humana, ya sea por la inhalación o ingestión directa [40]. Pero otros trabajos han demostrado que el polvo resuspendido del suelo tiene una influencia más importante sobre los aerosoles atmosféricos en zonas urbanas, a pesar de tener un origen remoto [41]. Bajo este contexto el material geológico encontrado en los campos agrícolas ubicados en las zona norte y noreste de la ZMCM, contribuye en casi el 40% en las partículas  $PM_{10}$  [42]. Pero investigaciones como la de Johnson et al. [43] concluyeron que las partículas de retrotrayectoria que pasan por el Valle de Toluca y otras que se mueven en dirección oeste-sureste en la cuenca de México han aumentado las concentración de partículas finas del suelo. Dicho trabajo también descarta que el lago seco de Texcoco sea la fuente dominante de las partículas con origen en suelo, según lo propuesto por otros autores [44]. También, durante la campaña MILAGRO no se menciona el origen geológico de los aerosoles [45]. Existen algunos trabajos donde se concluye que en el suroeste de la Ciudad de México los aerosoles derivados del suelo se deben probablemente al polvo mineral resuspendido, y que conforma hasta el 25% de la masa total de la área urbana, pero sin especificar las fuentes [46].

Por lo tanto, esta sección tiene por objeto determinar los contenidos elementales y las principales fases minerales de muestras de suelo extraídas en los alrededores de la ZMVM, como un primer paso para una caracterización más amplia de fuentes de materiales geológicos en partículas en aire. Se espera que las concentraciones elementales y las fases minerales que se encuentran en los suelos se asocie con los encontrados en otros trabajos donde se estudiaron propiedades similares de los aerosoles atmosféricos.

El sistema de detección se calibró utilizando comprimidos de materiales de referencia certificados (NITS y IAEA). Un ejemplo de una recta de calibración para el elemento Mn se muestra en la figura. 5.22. También se construyeron curvas análogas para los siguientes elementos: Si, K, Ca, Ti, Mn y Fe, así como para el seguimiento de los elementos de interés: Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr. Se espera que todos estos elementos pueden ayudar a identificar las fuentes que contribuyen a las partículas suspendidas.

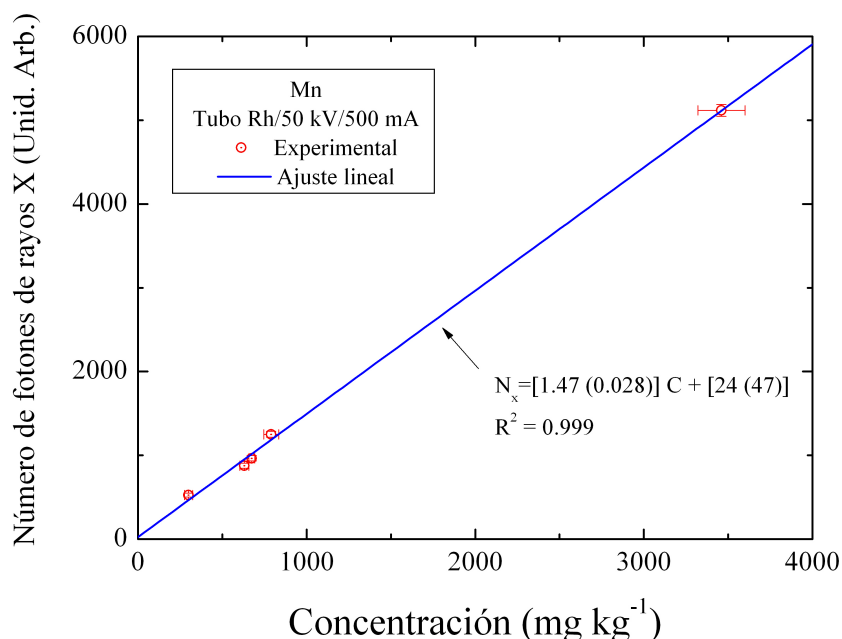


Figura 5.21: Curva de calibración para determinar el contenido de Mn en polvos, obtenida a partir de irradiar materiales de referencia certificados (MRC), con tubo de Rh, a 50 kV, 500  $\mu$ A, durante 1200 s.

Para la parte de los resultados de las fases minerales, se llevaron las muestras al Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC) del Instituto de Física, UNAM. Se utilizaron patrones de polvo para difracción de rayos X, que se midieron en aire a temperatura ambiente con un difractómetro de rayos X, marca Bruker, modelo Avance D-8, empleando una geometría Bragg-Brentano  $\theta - \theta$ .

## 5.18. Resultados y discusión

Las concentraciones elementales medidas y las fases minerales determinados para los suelos de cada sitio se presentan en la tabla 5.7, también se agregan los límites mínimos de detección (LMD) obtenidos en condiciones experimentales.

Los resultados obtenidos se pueden considerar aceptables, si se tiene en cuenta que los valores de la incertidumbre son similares en todos los sitios. Además, si comparamos las concentraciones elementales promedio en la corteza terrestre [47], con respecto a las obtenidas en este ejercicio observamos que la coincidencias para la mayoría de los elementos es buena a excepción de algunos de ellos (principalmente para los elementos traza). En cuanto a las fases minerales, en todas las muestras se detectó presencia de albita (feldespato) y cuarzo; sin embargo algunos sitios se caracterizan por la presencia de otros minerales, como son olivina en la UNAM y Xalostoc, calcita en el lago de Texcoco, konincktitita (fosfato férrico hidratado) en el Cerro de la Estrella y el lago de Texcoco, y caolinita en Santa Fe. Es notable que Salazar et al. [48] en su estudio mineralógico de PST en el campus de la UNAM, encontraron cuarzo, albita, calcita y caolinita. Estos minerales, por lo tanto, pueden estar asociados al Lago de Texcoco y al sitio de Santa Fe, y que puede tener una contribución del valle de Toluca, como lo que se halló en otros trabajos [43, 44, 11].

Tabla 5.6: Concentraciones elementales promedio, Límites mínimos de detección (LMD) y las fases minerales determinadas en sólidos de la ZMVM con el EDS.

Elemento	LMD	UNAM		Centro Histórico		Cerro de la Estrella	
Si	77000	280000	(27000)	280000	(27000)	260000	(27000)
K	1800	11000	(1300)	63000	(1100)	9000	(1200)
Ca	3200	27000	(3600)	24000	(3500)	30000	(3700)
Ti	200	4200	(400)	7800	(500)	5600	(400)
Cr	31	79	(6)	87	(6)	52	(5)
Mn	36	721	(42)	1009	(48)	842	(43)
Fe	9500	35200	(4900)	49900	(5000)	42200	(4900)
Ni	5	84	(53)	150	(62)	98	(62)
Cu	27	110	(10)	82	(8)	56	(7)
Zn	27	530	(42)	275	(40)	325	(41)
Rb	44	68	(10)	59	(10)	60	(10)
Sr	77	453	(48)	498	(49)	467	(49)
Y	14	26	(10)	47	(10)	–	–
Zr	146	260	(23)	283	(26)	271	(25)
Mineral <sup>c</sup>	–	A,Q,O		A,Q		A,Q,K	

<sup>a</sup>Concentración en mg kg<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>El número entre paréntesis representa la incertidumbre combinada.

<sup>c</sup>A=albita, Q=Cuarzo, O=Olivina, K=Koninckita, C=Calcita, Kl=Caolonia.



Tabla 5.7: Concentraciones elementales promedio, Límites mínimos de detección (LMD) y las fases minerales determinadas en sólidos de la ZMVM con el EDS (continuación).

Elemento	LMD	Lago de Texcoco		Iztacala		Santa Fe		Xalostoc	
Si	77000	190000	(27000)	260000	(27000)	220000	(27000)	220000	(27000)
K	1800	17000	(1600)	11000	(1300)	5300	(1100)	4400	(1000)
Ca	3200	66000	(4800)	58000	(4400)	11000	(3400)	14000	(3400)
Ti	200	2500	(300)	3100	(300)	4200	(400)	3300	(300)
Cr	31	34	(4)	37	(4)	43	(4)	48	(5)
Mn	36	442	(38)	520	(39)	140	(42)	571	(39)
Fe	9500	26500	(4800)	30200	(4800)	35800	(4800)	32300	(4800)
Ni	5	72	(51)	108	(57)	82	(52)	106	(56)
Cu	27	50	(7)	31	(5)	33	(6)	31	(5)
Zn	27	282	(40)	199	(40)	228	(40)	153	(39)
Rb	44	74	(10)	60	(10)	55	(10)	67	(10)
Sr	77	839	(53)	729	(52)	408	(48)	442	(48)
Y	14	–	–	33	(11)	–	–	17	(10)
Zr	146	246	(21)	229	(18)	234	(19)	270	(24)
Mineral <sup>c</sup>	–	A,Q,C,K		A,Q		A,Q,KI		A,Q,KI	

<sup>a</sup>Concentración en  $\text{mg kg}^{-1}$ .

<sup>b</sup>El número entre paréntesis representa la incertidumbre combinada.

<sup>c</sup>A=albita, Q=Cuarzo, O=Olivina, K=Konincktitita, C=Calcita, KI=Caolinita.

Además, Martínez et al.[49] analizaron muestras de PST y  $PM_{10}$  en cinco sitios de la ZMVM mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microanálisis por sonda de electrones, donde concluyen que, efectivamente, los aluminio-silicatos representan un componente mineralógico muy importante en PST, aunque no describieron las fases específicas.

Una prueba más de la calidad y utilidad de los resultados se puede hacer si las concentraciones medidas en los suelos se comparan con los contenidos elementales en partículas suspendidas (PST o  $PM_{10}$ ). Esto se puede hacer si se calcula la relación de la concentración de algunos elementos seleccionados en PST o  $PM_{10}$  con respecto a la de Fe. Se selecciona el Fe porque con mucha frecuencia se utiliza en los análisis de aerosoles atmosféricos, ya que se asocia frecuentemente con un origen en la corteza terrestre. En la tabla 5.6 se muestra la comparación de Cr, Mn y Ni, con datos tomados de las obras de García et al. [50] para PST en la UNAM; Querol et al. [46] para PST de una zona rural del norte de la ZMCM, y  $PM_{10}$  de los sitios urbanos en el sureste y Ciudad Universitaria ; Vega et al. [42] para  $PM_{10}$  en Lago de Texcoco, que se utiliza ampliamente en determinar el origen de polvos fugitivos, y Barrera et al. [11] para  $PM_{10}$  también en Ciudad Universitaria, UNAM.

Tabla 5.8: Cálculo de cociente de las concentraciones elementales en estudios de aerosoles atmosféricos y en sólidos en la ZMVM.

Referencia/sitio	Cr/Fe		Mn/Fe		Ni/Fe	
García, PST C.U. UNAM	0.022	(0.002) <sup>a</sup>	0.018	(0.002)	0.021	(0.002)
Querol, PST zona rural <sup>b</sup>	0.0012	–	0.020	–	0.0021	–
Querol, $PM_{10}$ CENICA	0.0008	–	0.022	–	0.0033	–
Querol, $PM_{10}$ C.U. UNAM	0.0019	–	0.023	–	0.0030	–
Vega, $PM_{10}$ Lago de Texcoco	0.0040	(0.0003)	0.015	(0.0012)	0.0016	(0.0001)
Barrera, $PM_{10}$ C.U. UNAM	0.013	(0.0005)	0.026	(0.0017)	0.013	(0.0006)
C.U. UNAM	0.0022	(0.0003)	0.020	(0.0028)	0.0024	(0.0003)
Centro Histórico	0.0017	(0.0002)	0.022	(0.0022)	0.0030	(0.0003)
Cerro de la Estrella	0.0012	(0.0001)	0.020	(0.0023)	0.0023	(0.0003)
Lago de Texcoco	0.0013	(0.0002)	0.017	(0.0030)	0.0027	(0.0005)
FES-Iztacala UNAM	0.0012	(0.0002)	0.021	(0.0028)	0.0023	(0.0003)
Santa Fe	0.0012	(0.0002)	0.021	(0.0028)	0.0023	(0.0003)
Xalostoc	0.0015	(0.0002)	0.018	(0.0026)	0.0033	(0.0005)

<sup>a</sup>El número entre paréntesis representa la incertidumbre combinada.

<sup>b</sup>El trabajo no presenta resultados de las incertidumbres.

El primer punto a destacar cuando se observan las proporciones de la concentración es que las muestras analizadas en este trabajo tienen una distribución de tamaño mucho más amplio que en las partículas suspendidas, independientemente del tipo de partícula, ya sea PST o  $PM_{10}$ . Por lo tanto, una coincidencia exacta en las proporciones no se debe esperar, ya que cada tamaño puede tener una composición elemental distinta. Sin embargo, en el caso de Mn/Fe los resultados coinciden de acuerdo a lo presentado en otros estudios, un hecho que se puede explicar porque generalmente el Mn en los aerosoles atmosféricos se relaciona con un de origen geológico. En este caso, la distribución del tamaño de las partículas en los suelos analizados en este trabajo parece no tener influencia en la relación Mn/Fe. En contraste, las proporciones de Cr/Fe y Ni/Fe presentan valores más altos en dos casos (TSP de García et al. y  $PM_{10}$  de Barrera et al.),

ya que deben tener una contribución antropogénica. Este impacto se observa en los resultados de  $PM_{10}$  por Querol et al., en comparación con los resultados actuales muestra un enriquecimiento con Ni, en los datos de PST de la zona rural, aunque no está directamente relacionada con las localidades estudiadas en este trabajo, parece estar en total acuerdo con el origen en la corteza de las partículas suspendidas.

## 5.19. Proyectos y aplicaciones a desarrollar en el futuro.

Entre las mejoras que se tienen previstas para el espectrómetro en el corto a mediano plazo, se puede mencionar lo siguiente:

- La inclusión de capilares para el desarrollo de la técnica de microXRF, para estudios ambientales, que es una de las principales aplicaciones de la técnica [53]. Esto debería ser una mejor opción que el uso de los rayos X colimados, debido a las dimensiones de la cámara de irradiación. La instalación y operación de dispositivos de microposicionamiento en la cámara para los desplazamientos de las muestras en dos dimensiones es un paso necesario.
- Acoplar el espectrómetro de rayos X a una línea de haz de iones de un acelerador de partículas, para realizar experimentos simultáneos de XRF y PIXE [54].
- El diseño y la construcción de un dispositivo que nos permita la automatización del cambio de muestras, con el fin de llevar a cabo los análisis de rutina sobre grandes cantidades de muestras: biológicos, ambientales o muestras de materiales, lo que puede ser importante tanto a nivel investigación, como en servicios analíticos comerciales.
- Aplicación del espectrómetro para la distribución en profundidad de elementos en una muestra, basado en el uso de dos o más detectores a diferentes ángulos, como en el caso de PIXE [55]. Esto es factible porque la técnica de XRF es un método más adecuado para grandes profundidades en una muestra en comparación a PIXE.
- Realizar pruebas para utilizar simultáneamente dos fuentes de rayos X y dos detectores, para abrir la posibilidad de aplicar microXRF a través de lentes capilares en un sistema confocal [56].
- Adicionalmente, es posible montar diferentes configuraciones para los estudios de física atómica. Un ejemplo es la determinación de las producciones de fluorescencia y probabilidades y transiciones Coster-Kronig a través de la medición de coincidencias entre las líneas K y L de rayos X emitidos por un elemento [57].

# Referencias

- [1] Sitko, R., Zawisza, B., Malicka, E. *Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer for analysis of conventional and micro-samples: Preliminary assessment*. Spectrochim. Acta B. vol. 64, págs. 436–441. 2009
- [2] Cohen D.D., *Accelerator based ion beam techniques for trace element Aerosol Analysis*. Landsberger S. and Creatchman M. eds. Elemental Analysis for Airbone Particles. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, Hollan. 2000.
- [3] Sandor, Z., Oncsik, M., Czuczi, M., Csengeri, I., Gresits, I. *Comparison of different quantitative X-ray fluorescence methods using reference standard materials*. Academic and Applied Research in Military Science. vol. 3, págs. 333–337. 2004.
- [4] Prokisch, J., Kovacs, B., Palencsar, A. J., Szegvari, I., Gyori, Z. *Yttrium normalisation: A new tool for detection of chromium contamination in soil samples*. Environ. Geochem. Health. vol. 22, págs. 317–323. 2000.
- [5] Grosheva, E., Zaichick, D., Lyapunov, S., Schevchenko, E. *WDXRS of minor and trace element contents in soils of the Khamar-Daban Mountain Range*. In Proceedings of the 16th International Seminar on Interaction of Neutrons with Matter. Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia, 2008.
- [6] Kuleff, I., Djingova, R., Ivanova, J. *Determination of Ba, Fe, Sr, and Zr in silicate materials with ED-XRF using  $^{241}\text{Am}$  excitation source*. J. Radioanal. Nucl. Chem. vol. 242, págs. 787–791. 1999.
- [7] Rahmani, A., Bounakhla, M., Benyaich, F., Saadane, A. *The CNESTEN EDXRF spectrometers— sensitivity, calibration and application to geochemistry*. Adv. X-Ray Anal. vol. 44, págs. 336–342. 2001.
- [8] Saloman, E.B., Hubbell, J.H., Scofield, J.H. *X-ray Attenuation Cross Sections for Energies 100 eV to 100 keV and Elements  $Z = 1$  to  $Z = 92$* . At. Data and Nucl. Data Tables 38, No. 1, págs. 1-197. 1988.
- [9] Thomsen, V. *Spectrometers for elemental spectrochemical analysis, Part I: The basic spectrometer*. Spectroscopy. vol. 25(1), págs. 46–54. 2010.
- [10] Gutknecht, W. F., Flanagan, J. B., McWilliams, A. (Eds.). *Harmonization of Interlaboratory X-Ray Fluorescence Measurement Uncertainties*. U.S. Environmental Protection Agency: Research Triangle Park, NC, 2006.

- [11] Barrera V.A., Miranda J., Espinosa A.A. *Contribution of Soil, Sulfate, and Biomass Burning Sources to the Elemental Composition of PM<sub>10</sub> from Mexico City*. *Int. J. Environ.* vol. 6, págs. 597-612. 2012.
- [12] International Atomic Energy Agency, (IAEA). *Manual for QXAS*. International Atomic Energy Agency, Vienna. 1995.
- [13] Zuzaan P., Gansukh N., and Bolortuya D. *Radionuclide induced energy dispersive X-ray fluorescence for the determination of La, Ce, Pr and Nd and their content sums in the rare-earth ores*. *X-ray Spectrometry*. vol. 39. págs. 52-56. 2009.
- [14] Yoshikazu H., Yoshika S., Hui K. K., Zong L., Zhi M. Y., “*Atmospheric Fingerprints of East Asia, 1986-1991, an Urgent record of Aerosol Analysis by the JACK Network*” *Atmospheric Environment*. vol. 28, págs. 1437-1445. 1994.
- [15] Chunxia W., Zhu W., Zijan W., Guicherit R., “*Rare Earth Elements and other Metals in Atmospheric particulate matter in the Western part of the Netherlands*” *Waste Air and Soil Pollution*. vol. 121. págs. 109-118. 2000.
- [16] A. Sugimae. *Atmospheric Concentrations and Sources of Rare Earth Elements in the Osaka Area, Japan*. *Atmospheric Environment*. vol. 14, págs. 1171-1175. 1980.
- [17] V.A. Bobrov, T.V. Khodzher, L.Z. Granina, M.S. Mel’gunov, Y.P. Kolmogorov, A.L. Poslovin, *Rare-Earth Elements in Eolian and River Suspensions in the Region of Lake Baikal*. *Russian Geology and Geophysics*. vol. 42. págs. 254-266. 2001.
- [18] P. Avino, G. Capanessi, A. Rosada. *Characterization and distribution of mineral content in fine and coarse airborne particle fractions by neutron activation analysis*. *Toxicological & Environmental Chemistry*. vol. 88. págs. 633-647. 2006.
- [19] S. Hirano, K.T. Suzuki, *Exposure, Metabolism, and Toxicity of Rare Earths and Related Compounds*. *Environmental Health Perspectives*. vol. 104. Suppl. 1 págs. 85-95. 1996.
- [20] Tomizuka R., Kanetaka H., et al. *Effects of Gradually Increasing Force Generated by Permanent Rare Earth Magnets for Orthodontic Tooth Movement*. *Angle Orthodontist*. vol. 76. págs. 1004-1009. 2006.
- [21] Domínguez-Acosta, M., Gill, T. E. *PIXE based geochemical characterization of the Pluvial Lake Palomas System, Chihuahua, Mexico*. In J. Miranda, J. L. Ruvalcaba-Sil, O. G. de Lucio (Eds.); XI International Conference on PIXE and its Analytical Applications; PII-33, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2007.
- [22] Mush D.R., Bush C., Stewart K. *Geochemical Evidence of Sahran Dust Parent Material of Soil Develop on Quaternary Limstones of Caribbean and Western Atlantic Island*. *Quaternary Research*. vol. 33, 155-157, 1990.
- [23] Landesberger S. Creatchman M. *Elemental analysis of airborne particles*. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam. 1999.

- [24] Mush D.R., Budanh J.R., Prospero J., Carye S. *Geochemical Evidence for African Dust Inputs to Soil of Western Atlantic Island: Barbados, The Bahamas, and Florida*. Journal of Geophysical Research, vol. 112. 2007.
- [25] Pearce K., Cann J. *Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis*. Earth and Planetary Science Letters. vol. 19. págs. 290-300. 1973.
- [26] Jackson T., Smith T., Isaacs M. *The significance of geochemical variations in Cretaceous volcanic and Plutonic rocks of intermediate and felsic composition from Jamaica*. The journal of the Geological Society of Jamaica. vol. 26. págs. 107-117. 1989.
- [27] Drexler J., Rose W., Sparks R. *The Los Chocoyos Ash, Guatemala: a major stratigraphic marker in middle America and in three ocean basins*. Quaternary Research. vol. 13, págs. 327-345. 1980.
- [28] Mush D., Budahn J. *Geochemical evidence for America dust and volcanic ash inputs to terra rossa soils on carbonate reef terraces, northern Jamaica*. West Indies. Quaternary International. vol. 18, págs. 13-35, 2009.
- [29] Salma I., Maenhaut W., Cafmeyer j., Annegarn H. *PIXE analysis of cascade impactor samples collected at the Kruger National Park, South Africa*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 85. Beam Interactions with Material and Atoms. vol. 85. págs. 849-855. 1994.
- [30] Castillo S., Moreno T., Querol X., Alastuey E., Herrmann L., Mounkaila M., Gibbons W. *Trace element variation in size-fractionated African desert dusts*. Journal of Arid Environments, vol. 72. págs. 1034-1045. 2008.
- [31] Roberts M., Finger F. *Do U-Pb zircon ages from granulites reflect peak metamorphic conditions?* Geology. vol. 25. págs. 319-322. 1997.
- [32] Eltayeb M., Injuk J., Maenhaut W., Van Grieken R. *Elemental composition of mineral aerosol generated from Sudan Sahara Sand*. Journal of Atmospheric Chemistry. vol. 40. págs. 247-273. 2001.
- [33] Schutz L., Rahn K. *Trace elements in erodible soils*. Atmospheric Environment. vol. 16. págs. 171-176. 1982.
- [34] Seelenfreund A., Miranda J., Morales J. R., Dinator M. I. *The provenance of archaeological obsidian artifacts from Northern Chile determined by source induced X-Ray fluorescence*. Journal of radioanalytical and Nuclear Chemistry. vol. 251. págs. 15-19. 2002.
- [35] Perry K.D., Cahill T.A., Eldred R.E., Dutcher, D.D., Gill, T.E. *Long-range transport of North African dust to the eastern United States*. J. Geophys. Res. vol. 102. págs. 11225-11238, 1997.
- [36] Rojo L., Gill T.E., Gillette D.A. *Particle size/composition relationships of wind-eroding sediments, Owens (dry) Lake, California, USA*. X-Ray Spectrom. vol. 37. págs. 111-115. 2008.

- [37] Ziskind G., Fichman M., Gutfinger C. *Resuspension of Particulates from Surfaces to Turbulent Flows—Review and Analysis*. J. Aerosol. Sci. vol. 26. págs. 613-644. 1995.
- [38] Thorpe, A., Harrison, R.M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. Sci. Total. Environ. vol. 400, págs. 270-282. 2008.
- [39] Almeida S.M., Pio C.A., Freitas M.C., Reis M.A., Trancoso, M.A. *Source apportionment of atmospheric urban aerosol based on weekdays/weekend variability: Evaluation of road re-suspended dust contribution*. Atmos. Environ. vol. 40. págs. 2058-2067. 2006.
- [40] Singh D., Singh C.F. *Impact of Direct Soil Exposures from Airborne Dust and Geophagy on Human Health*. Int. J. Environ. Res. Public Health. vol. 7. págs. 1205-1223. 2010.
- [41] Đorđević D., Mihajlidi-Zelić A., Relić D. Atmos. Environ. vol. 39. págs. 6271-6281. 2005.
- [42] Vega E., Reyes E., Ruiz H., García J., Sánchez G., Martínez-Villa G., González U., Chow J.C., Watson J.G. *Analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in the Atmosphere of Mexico City during 2000–2002*. J. Air & Waste Manage. Assoc. vol. 54. págs. 786-798. 2002.
- [43] Johnson K.S., De Foy B., Zuberi B., Molina L.T., Molina M.J., Xie Y., Laskin A., Shutthanandan V. *Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis*. Atmos. Chem. Phys. vol. 6. págs. 4591-4600. 2006.
- [44] Moya M., Castro T., Zepeda M., Báez A. *Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City*. Atmos. Environ. vol. 37. págs. 3581-3591. 2003.
- [45] Molina L.T., Madronich S., Gaffney J.S., Apel E., De Foy B., Fast, J. Ferrare, R. Herndon, S. Jimenez, J.L. Lamb, B. Osornio-Vargas A.R., Russell P., Schauer J.J., Stevens P.S., Zavala M. *An overview of the MILAGRO 2006 campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation*. Atmos. Chem. Phys. vol. 10. págs. 8697-8760. 2010.
- [46] Querol X., Pey J., Minguillón M.C., Pérez N., Alastuey A., Viana M., Moreno T., Bernabé R.M., Blanco S., Cárdenas B., Vega E., Sosa G., Escalona S., Ruiz H., Artíñano B. *PM Speciation and Sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign*. Atmos. Chem. Phys. vol. 8. págs. 111-128. 2008.
- [47] Lide, D.R., Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2. (CRC Press, Boca Raton, Florida). 2007.
- [48] Salazar S., Bravo J.L., Castellanos M.A. *Identification of atmospheric mineral aerosol fraction in Mexico City urban zone, by X-ray diffraction*. *Atmósfera*. vol. 2. págs. 103-110. 1989.
- [49] Martínez T., Lartigue J., Avila-Pérez P., Carapio-Morales L., Zarazúa G., Navarrete M., Tejeda S., Cabrera L. J. *Radional. Nucl. Chem.* vol. 276. págs. 799-806. 2008.
- [50] García R., Torres M.C., Báez A. *Determination of trace elements in total suspended particles at the Southwest of Mexico City from 2003 to 2004*. *Chem. Ecol.* vol. 24. págs. 157-167. 2008.

- [51] Barrera L. V. Tesis Doctoral. *Estudio de Procedencia de  $PM_{10}$  en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México con Análisis Elemental con las Técnicas de PIXE y MicroPIXE y Desarrollo de Modelo Receptor*. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. UNAM. maro. 2012.
- [52] Technology Transfer Network Clearinghouse for Inventories & Emissions Factors. SPECIATE DATA BASE. EPA. <http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/index.html#speciate>.
- [53] Fittschen U. E. A., Falkenberg G. *Trends in environmental science using microscopic X-ray fluorescence*. *Spectrochim. Acta B*, vol. 66. págs. 567–580. 2011.
- [54] Nayak P. K., Vijayan V. *Complementary PIGE, PIXE, EDXRF and x-ray spectroscopic investigation on natural chromites*. *Nucl. Instrum. Meth. B*. vol. 245. págs. 505–510. 2006.
- [55] Miranda J., Rickards J., Trejo-Luna R. *PIXE depth profiling using variation of detection angle*. *Nucl. Instrum. Meth. B*. vol. 249. págs. 397–399. 2006.
- [56] Tsuji K., Nakano K., Ding X. *Development of confocal micro X-ray fluorescence instrument using two X-ray beams*. *Spectrochim. Acta B*, vol. 62. págs. 549–553. 2007.
- [57] Wood R. E., Palms J. M., Rao P. V. *L2-L3X Coster-Kronig transition probability at Z=82*. *Phys. Rev.* vol. 430. págs. 11–13. 1972.



# Capítulo 6

## Conclusiones

Generalmente, las diferentes disciplinas que se encargan del estudio de la contaminación ambiental requieren de herramientas que permitan llevar a cabo su tarea con mayor fluidez y con tiempos de análisis más cortos. Dentro de este contexto el Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en Energía es una herramienta útil para determinar el contenido de elementos traza en diversas matrices. Este dispositivo puede ayudar a realizar dichos estudios, ya que contiene todas las componentes para llevar a cabo análisis multielementales con resultados que tienen alta sensibilidad, reproducibilidad y buenos límites de detección; además de no ser destructiva y con tiempos cortos de análisis y bajos costos.

Se diseñó y se construyó un espectrómetro de rayos X que funciona bajo el principio de la dispersión en energía (EDS). Para el caso que nos atañe se propone utilizar el Espectrómetro de Rayos X para efectuar estudios que brinden información sobre problemas ambientales. Esto es importante debido que en México existe poca experiencia en el desarrollo de estos equipos, además se pueden realizar modificaciones en su diseño, el cual brinda una enorme ventaja sobre instrumentos similares, ya que se puede adecuar el diseño del EDS al presupuesto de un proyecto así como a las necesidades de investigación.

La construcción de una cámara de irradiación fue un aspecto primordial en este proyecto, que nos permitió aplicar la técnica de XRF. Para lograr nuestro objetivo se utilizaron tubos de rayos X con ánodos de diferentes metales, como fuentes de radiación primaria. Aunado a este procedimiento, se tomó en cuenta la posibilidad de poder usar dos detectores simultáneamente para cubrir un intervalo de energías de los fotones lo más amplio posible, dentro de la cámara de vacío con el objeto de mejorar la eficiencia y sensibilidad de los análisis. La cámara de irradiación es de acero inoxidable y se encuentra al alto vacío, que se produce mediante una bomba turbomolecular.

También se demostró su versatilidad analizando contaminantes en diferente matriz. Además, entre las ventajas principales de este sistema están: la posibilidad de intercambiar la fuente de radiación primaria, la colección simultánea de más de un espectro con diferentes detectores o de manera simultánea, la inserción de blancos secundarios, filtros selectivos, y la posibilidad de analizar una amplia variedad de muestras, ya sea en vacío o a presión atmosférica.

El sistema se probó bajo condiciones de funcionamiento diferentes y así evaluar la reproducibilidad de los resultados. Esto se hizo en particular para el análisis elemental de muestras de aerosoles atmosféricos como blancos delgados, aeropartículas depositadas en blancos de espesor intermedio, así como muestras de suelos en forma de pastillas (blancos gruesos). Por último, el diseño del sistema permite mejoras, que se han de alcanzar en un mediano plazo.

Además, es indispensable mencionar que el mantenimiento del dispositivo es mínimo, ya que si presentara alguna falla, la identificación del problema se lleva a cabo de forma casi inmediata. Esto puede efectuarse debido a que el espectrómetro está construido por secciones y no de manera integral como en la mayoría de los equipos comerciales.

Debido a las características en la composición de los aerosoles atmosféricos y la información que puede obtenerse a partir de la técnica analítica Fluorescencia de Rayos X en combinación del EDS, se ha encontrado que es un método viable en el estudio de los aerosoles que además presenta grandes ventajas.

La caracterización del espectrómetro se hizo mediante el análisis de patrones de películas delgadas y materiales de referencia certificados. También como parte de la caracterización se hicieron pruebas sobre el filtrado de los rayos X primarios para “mejorar” la calidad del espectro incidente sobre las muestras a estudiar, usando láminas de elementos puros con absorción crítica en las energías de rayos X de interés. Este espectrómetro se puede aplicar inicialmente en el análisis de blancos delgados, como las muestras de aerosoles atmosféricos y muestras de pastillas de suelo.

Por medio de la técnica de XRF, se obtuvieron concentraciones elementales de partículas  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10-2.5}$ , lo que permitió la identificación de 21 elementos en la mayoría de las muestras (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Y, Zr y Pb). También, por medio del espectrómetro fue posible la detección de elementos de tipo lantanoides por medio de sus líneas K (utilizando fuente radiactiva), pero se presentó un problema por la superposición de picos, lo cual se puede eliminar si se utiliza una fuente distinta de radiación primaria.

Por otra parte, se realizó el trabajo de determinar la composición elemental en filtros en su fracción gruesa ( $PM_{10-2.5}$ ) y fracción fina ( $PM_{2.5}$ ) de muestras de aerosoles atmosféricos recolectadas en la zona de Cuajimalpa, utilizando técnicas de análisis elemental como: Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) y Fluorescencia de Rayos X (XRF), obteniendo resultados muy similares. Esto sirvió para validar los resultados que se obtienen por medio del espectrómetro de rayos X.

La búsqueda de soluciones a los problemas ya existentes en el aspecto de aerosoles atmosféricos, al igual que la prevención de otros futuros, requiere del dominio de técnicas analíticas de este tipo, las cuales, además, se conocen y se manejan en desde hace un largo tiempo.

Por otra parte, el uso del espectrómetro no se limita a los análisis de elementos traza, sino que puede brindar información en otras áreas. Ya que se pueden aplicar variantes en el dispositivo para la técnica de Fluorescencia de Rayos X Polarizados (PXRF), Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TRXRF), acoplar el dispositivo a una línea de irradiación de un acelerador de partículas y usar simultáneamente dos detectores para los análisis. Hasta el momento se han hecho análisis sobre filtros con contenido de aerosoles atmosféricos y polvos en forma de pastillas, pero no se descarta en el futuro hacer pruebas con muestras líquidas. A partir de realizar estudios con el espectrómetro de rayos X se tendrá información no sólo en áreas de física y las ciencias ambientales, sino también en ciencias biológicas o química de alimentos.

Con respecto a los resultados obtenidos sobre las muestras analizadas podemos concluir lo siguiente. En el caso de los suelos provenientes de Chihuahua, ya se habían analizado con anterioridad por medio de la técnica de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE); dichos resultados sirvieron como referencia para los obtenidos en este trabajo, siendo muy similares. En algunas muestras se obtuvo una mejor respuesta y con buenos límites de detección. Esto nos dio la certeza que el procedimiento que se utilizó es el adecuado. También se llevó a cabo un análisis sobre muestras de polvos, que fue uno de los

objetivos primordiarles en este trabajo y conocer la respuesta de espectrómetro sobre blancos gruesos, además de que se cumplió la premisa de detectar los elementos de interés (Si hasta Zr) para estudios en ciencias ambientales.

Los resultados obtenidos en este trabajo parecen apoyar la hipótesis que los contenidos elementales y fases minerales que se encuentran en los suelos extraídos y sus fuentes de emisión muestran posibles similitudes con la composición de los aerosoles atmosféricos en la ZMCM, tal como se determinó en estudios previos. Esto debería ayudar a la identificación de las fuentes que contribuyen a la contaminación en ciertos sitios en la ZMCM. Sin embargo, se debe tener cuidado al extrapolar a la composición de partículas en el aire, debido a las dimensiones de las partículas de las muestras de suelo analizadas aquí, así como por la posible presencia de compuestos antropogénicos en las muestras recogidas. Aunque los contenidos elementales se determinaron para varias fuentes de emisión de posibles partículas de origen geológico en el aire, es necesario tomar más muestras en otros sitios (como el valle de Toluca y las tierras agrícolas del norte y del noroeste), así como para medir las concentraciones de acuerdo con dimensiones de las partículas (como  $PM_{10}$  o  $PM_{2.5}$ ), siguiendo procedimientos similares a los utilizados por Vega et al. (2001). Además, será necesario estudiar las distribuciones de tamaño de suelo para entender mejor los efectos de la resuspensión de polvo en las concentraciones de partículas en la atmósfera de la ZMCM.

Puesto que la técnica es rápida y permite obtener datos acerca de 20 elementos en un lapso de 5 ó 10 minutos por muestra, es posible realizar estudios que abarquen muestreos en largos períodos, es decir, contando con gran número de muestras. A partir de los párrafos anteriores es posible comprender, la utilidad que tiene un espectrómetro por dispersión en energía en el estudio de los aerosoles atmosféricos. Puesto que permite análisis multielementales en corto tiempo, con buena sensibilidad, y con una instrumentación que tiene un bajo costo con respecto a los equipos comerciales, a la larga éste se va amortizando por los bajos precios que representan los análisis rápidos.

Finalmente, comentar que se cumplieron los objetivos trazados en este proyecto, por una parte se perfecciono el diseño y construcción del espectrómetro como en el desarrollo de aplicaciones, y por otro se consiguió tener un dispositivo capaz de analizar diferentes tipos de muestras con buenos resultados y límites de detección, aspectos importantes en los análisis multielementales. El espectrómetro de rayos X es un dispositivo capaz de brindar información confiable en tiempos cortos en estudios relacionados en las ciencias ambientales y en investigaciones de física atómica básica.

## Recomendaciones

- Durante los análisis de rutina o de investigación con el EDS, se recomienda utilizar un vacío mecánico o bien por medio de bombas turbomoleculares. Con la finalidad de eliminar la atenuación de los rayos X con el aire, esto dará como resultados espectros más limpios, es decir, sin interferencias en la identificación de picos.
- Otro aspecto que ayudará a mejorar los análisis se logrará si colocamos filtros a la salida del tubo de radiación primaria, esto servirá para eliminar los rayos X producidos por el tubo y para mejorar los límites de detección.
- Para determinar elementos de tipo lantanoides por medio de sus líneas  $k_{\alpha}$  y  $k_{\beta}$ , se debe utilizar un tubo de rayos X con una diferencia de potencial de 90 kV, esto permitirá excitar las líneas k de los elementos de interés y al mismo tiempo se evitará la superposición de picos de otros elementos.
- En el caso de blancos gruesos, se recomienda utilizar un mayor número de materiales de referencia para determinar la curva de respuesta, esto estimará una mayor exactitud en los resultados.
- Realizar comparaciones con otras técnicas analíticas, ayudará a reforzar que el EDS es un dispositivo sólido en el análisis multielemental y capaz de determinar contaminantes en distintas matriz.
- Para que los análisis se lleven acabo de manera rápida y eficiente se debe utilizar simultáneamente ambos detectores, esto reducirá cotos de operación como tiempo en el análisis de las muestras.