

00576
lej.3.

RECEBIDA EN LA SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA
EL 10 DE ENERO DE 1986

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ANALISIS DE TRAZAS EN LA ATMOSFERA, CUERPOS DE AGUA Y MINERALES
URANIFEROS POR RAYOS X DE FLUORESCENCIA.

TEMA DE TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS NUCLEARES

(OPCION MATERIALES NUCLEARES)

PRESENTA: ANA MARIA PEREZ NOVARA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D.F., Enero 1986.



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ANALISIS DE TRAZAS EN LA ATMOSFERA, CUERPOS DE AGUA Y
MINERALES URANIFEROS POR RAYOS X DE FLUORESCENCIA.

R E S U M E N

El análisis por Rayos X de Fluorescencia es un método instrumental que permite evaluar concentraciones a nivel de trazas de elementos en muestras de todo tipo.

Las aplicaciones de este método son variadas, siendo especialmente útil en los análisis de metales como contaminantes en aire y agua y como impurezas en minerales.

El principio de este método es el efecto fotoeléctrico en el cual, un fotón proveniente de una fuente externa y con una energía adecuada, incide en un electrón generalmente en una de las orbitas internas de un átomo.

Parte de la energía del fotón remueve el electrón del átomo y el resto de la energía del fotón se transforma en energía del electrón removido. El átomo queda entonces en un estado excitado, para volver a su estado base, el átomo deja caer un electrón de una de las capas superiores. La diferencia de energía entre estas 2 capas es emitida como rayo X, cuya energía es característica para cada elemento, estos

rayos X son llamados radiación fluorescente.

Estas emisiones son procesadas a través de un equipo que consiste en un detector de estado sólido, preamplificador, amplificador, multicanal, graficador y/o teletipo. La excitación de las muestras se logra mediante fuentes radiactivas con energía y actividad adecuadas. La correcta preparación de las muestras es indispensable para obtener una buena precisión, asimismo, deben elaborarse series de patrones con concentraciones conocidas a fin de realizar la cuantificación comparando la intensidad de señal de las muestras con la de los patrones para cada elemento.

Es necesario efectuar, según la muestra de que se trate, diversas correcciones respecto a fondo, interferencias, traslapes o por efectos de tercer elemento.

El análisis por Rayos X de fluorescencia es un análisis instrumental limpio, preciso, exacto y rápido. Conveniente para cuando se trata de analizar concentraciones muy bajas de elementos en gran número de muestras.

TRACE ANALYSIS IN THE ATMOSPHERE, WATER BODIES, AND
URANIUM ORES BY MEANS OF X RAY FLUORESCENCE.

S U M M A R Y

Analysis with X Ray fluorescence is an instrumental method that evaluates concentrations, at trace levels, of elements in samples of all kinds.

The applications of this method are broad, specially useful in the analysis of metals as contaminators in air and water, and as impurities in minerals.

The principle of the method is the photoelectric effect in which, a photon coming from an external source with a proper energy, incides into an electron usually in one of the inner orbits of an atom.

Part of the photon's energy removes the electron from of atom, and the rest of the photon's energy becomes energy for the removed electron. The atom remains then in an excited state; to return to it's basic state the atom drops an electron from one of the outter orbits. The difference of energies between the two orbits is emmited as an X ray, whose energy is characteristical for every element. These X rays are called fluorescent radation.

These emissions are processed by an equipment consisting of a solid state detector, a pre-amplifier, an amplifier, multichannel, recorder, and/or a teletype.

The excitation of the samples is accomplished by means of radioactive sources with adequate energy and activity. The proper preparation of the samples is very important to obtain good accuracy, and at the same time, you should make a series of standards of known concentrations so you can compare the counting of each sample against the standard, for each of the elements.

You should make, depending of the nature of the sample, several corrections with respect to the background, interferences, overlaps, or for effects of a third element.

The analysis by X ray fluorescence is a neat instrumental analysis, accurate, exact, and fast. It is very convenient when you have to analysis very low concentrations of elements in a large number of samples.

ANALISIS DE TRAZAS EN LA ATMOSFERA, CUERPOS DE AGUA Y
MINERALES URANIFEROS POR RAYOS X DE FLUORESCENCIA.

I N D I C E

	Página
1.- INTRODUCCION.....	1
2.- PRINCIPIOS DE LOS RAYOS X DE FLUORESCENCIA. 12	
2.1 Interacción de la radiación X ó Y con la materia.....	12
2.2 Efecto fotoeléctrico.....	13
2.3 Efecto Auger, Rendimiento de Fluorescencia.....	16
2.4 Dispersión Elástica (Rayleigh).....	16
2.5 Dispersión Inelástica (Compton).....	17
2.6 Coeficiente de atenuación másica.....	18
2.7 Efectos de matriz.....	19
3.- DESCRIPCION DEL EQUIPO. 21	
3.1 Sistemas de excitación.....	21
3.2 Sistemas de detección.....	28
4.- PRESENTACION DE LAS MUESTRAS. 34	
4.1 Partículas suspendidas en aire (Aerosoles).....	34
4.1.1. Preparación de patrones para partículas suspendidas.....	36
4.2 Muestras de Agua.....	40
4.2.1. Determinación de la Técnica.....	44
4.3 Muestras de Minerales. Preparación.....	48
4.3.1. Dilución de las Muestras.....	48

	Página
5.- ANALISIS CUANTITATIVO.	49
5.1 Análisis cuantitativo de partículas sólidas depositadas en filtros.....	51
5.1.1. Calibración.....	52
5.2 Cuantificación de contaminantes metáli- cos en agua.....	58
5.2.1. Intercomparaciones.....	61
5.3 Cuantificación de impurezas en minera- les de uranio.....	68
5.3.1. Medida de las intensidades.....	68
5.3.2. Problemas de los análisis.....	72
6.- CONCLUSIONES.....	80
7.- BIBLIOGRAFIA.....	81

1.- INTRODUCCION.

La distribución de los elementos en nuestro planeta, considerándolo como un sistema cerrado y que a lo largo de sus 4.5×10^9 años aún no llega a su equilibrio químico, ha obedecido durante todos estos años a fenómenos naturales como lluvia, viento, erosión, actividad volcánica, etc.

Los minerales que forman las rocas ígneas cristalizan durante el proceso de enfriamiento del magma, a través del tiempo estas rocas ígneas son lentamente destruidas por procesos físicos como los mencionados o también por procesos químicos o biológicos.

La relativa abundancia de los elementos en la corteza terrestre se muestra en la Tabla 1.

T A B L A 1

PROMEDIO DE ABUNDANCIA DE LOS ELEMENTOS
EN LA CORTEZA TERRESTRE.

ELEMENTO	ABUNDANCIA %
O	46.60
Si	27.70
Al	8.13
Fe	5.00
Ca	3.63
Na	2.83
K	2.59
Mg	2.09
Otros	1.43

En el grupo "otros" están considerados los elementos que generalmente se encuentran a nivel de trazas en la composición del manto terrestre o si se encuentran en relativa abundancia es en sitios bien localizados en rocas que llamamos minerales.

El conocer la concentración de estos elementos traza en los diferentes medios que conforman la corteza terrestre, así como en los diferentes tipos de agua y en la atmósfera, requiere de métodos de análisis bastante cuidadosos, ya que traza en un material se considera aquel elemento cuya composición se encuentre entre 0.1 y 100 ppm (45).

Las diversas actividades del hombre en la actualidad hacen cada vez más necesario el contar con métodos de análisis rápidos, precisos, exactos y con un costo relativamente bajo.

Por un lado, en los procesos de refinación de minerales es indispensable conocer la composición de elementos que se encuentran como impurezas en el mineral a fin de hacer más eficiente su refinación y a la vez controlar la presencia de estos elementos durante el proceso para que finalizando este, el producto pueda cumplir con las especificaciones de calidad que le son exigidas. Eso se hace evidente en el análisis de minerales de Uranio, que generalmente viene acompañado de

pequeñas cantidades de V, Mo, Cu, Fe, etc.

Otro campo que requiere de análisis de trazas con los requisitos arriba mencionados es el de los estudios de contaminación ambiental.

Debido a que los seres vivos incluyendo al hombre, toman de su entorno los nutrientes necesarios para su subsistencia, los elementos se hallan presentes en los sistemas biológicos. Tales elementos son: C, O, H, N, P, S, Cl, Br, I, Se y Trazas de algunos metales. Estas trazas pueden dividirse en 3 grupos:

- 1) Esenciales,
- 2) Posiblemente esenciales, y
- 3) No Esenciales.

Sin embargo, cada vez en mayor medida, la actividad humana tiende a alterar la distribución de los elementos en la naturaleza, sus concentraciones y su dinámica, de manera tal que los sistemas biológicos también reflejan esta alteración presentando cada vez con mayor frecuencia en sus tejidos, elementos traza no esenciales en concentraciones que pueden resultar dañinos para su funcionamiento.

Existen 20 ó 30 elementos que no son esenciales en los tejidos orgánicos y sin embargo, se encuentran regularmente en

ellos: Si, Sb, Hg, Cd, Ge, V, Si, Rb, Ag, As, Pb, Bi, y Ti.

La presencia de estos elementos los adquiere el organismo de su medio y refleja la interacción que existe entre ellos. Este fenómeno conocido como Contaminación se difunde principalmente a través de la atmósfera y la hidrósfera.

La contaminación de la atmósfera según la Directiva de la Unión de Ingenieros de los Estados Unidos (4) significa: "La presencia en el aire exterior de uno o varios agentes como polvos, gases, emanaciones, humos o vapores en cantidades características y tiempo que pueden ser lesivos a la vida humana o a la de animales y vegetales así como a las propiedades o, por otra parte, perturbe el disfrute normal de la vida y sus bienes".

Se han clasificado 5 fuentes principales de contaminación atmosférica: automotores (fuentes móviles), industria, Generación de energía eléctrica (las plantas que usan petróleo y carbón), quemado de desechos y calderas de todo tipo.

Las emanaciones de estas fuentes se clasifican en 2 tipos:

- 1) Partículas sólidas o aerosoles y 2) Gases y vapores, a su vez entre las partículas sólidas se encuentran frecuentemente elementos considerados como tóxicos para el ser humano.

Diversos autores han realizado estudios sobre la presencia de elementos trazas, en aerosoles, Valkovic (45) resume varios de estos estudios en la siguiente Tabla # 2.

T A B L A 2
CONCENTRACIONES DE ALGUNOS ELEMENTOS TRAZA POTENCIALMENTE PELIGROSOS EN ALGUNAS AREAS URBANAS (ug/m³)

Elemento	Chicago U.S.A.	Heidelberg Alemania.	7 Ciudades Inglaterra	París Francia
Vanadio	18.1	-	5.4 - 26.0	-
Cromo	113	4.6	1.0 - 14.0	15.1
Arsénico	12	-	2.0 - 19.3	-
Cadmio	-	26.8	< 5 - <18	19.5
Antimonio	32	5.1	0.46 - 4.5	50.8.
Mercurio	4.8	0.17	0.05 - 0.24	11.2
Plomo	-	-	35 - 380	-

El problema de la contaminación atmosférica no solo se ha presentado como problema crónico cada vez en mayor medida en las grandes ciudades o conglomerados industriales con efectos lentos sobre la salud humana, por prolongadas exposiciones. En los últimos 100 años se han presentado también grandes desastres debido a condiciones climatológicas especiales, o falta de control de emanaciones de las industrias.

Desde la primera en Londres en enero de 1880, hasta la Intoxicación masiva en Bophal, India en noviembre de 1984, pasando por el del Valle de Mosa, Bélgica, 1930; el Valle de Donora, U.S.A., 1948; Poza Rica, México, 1950 y Nueva York en diversas épocas. Las altas concentraciones de contaminantes en la atmósfera han causado un aumento de enfermedades cardiacas y respiratorias e inclusive muertes.

La exposición crónica y por tiempos largos a la contaminación atmosférica ha sido señalada también como causa de diversas enfermedades, causando desde malestar general hasta cambios genéticos significativos.

En lo que se refiere a la contaminación de aguas es definida por la FAO como: "La introducción por el hombre de sustancias en los cuerpos de agua que resultan en efectos perjudiciales a los recursos naturales, daño a la salud humana, obstáculos a las actividades marinas como la pesca y las actividades recreativas". Los elementos traza contenidos en las aguas, varían desde los necesarios para los organismos, hasta los tóxicos.

Los océanos son tal vez el medio que presenta a la fecha el mayor problema de contaminación debido a que de alguna manera todos los desechos de la actividad humana se depositan en ellos ya sea por depósito natural a través de la lluvia, la atmósfera y los ríos o por vertederos hechos por el hombre para ese fin.

En los océanos están presentes de manera natural solo 15 elementos: O, H, Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C, Sr, B, Si, F y I. Los 4 primeros son constituyentes mayores y los otros 11 se encuentran en concentraciones de alrededor de 1 ppm. La contaminación marina significa el incremento de los niveles trazas o la inclusión de otros que no constituyen normalmente parte de su composición.

La costumbre tan generalizada de verter los desechos industriales o municipales directamente en el medio marino puede tener graves consecuencias, desde epidemias o enfermedades de la piel entre los usuarios de playas hasta problemas de grandes proporciones como los ocurridos en Japón, el primero en la Bahía de Minamata en 1950 y el segundo en Niigata en 1965. En Minamata murieron 52 personas y cientos más quedaron afectados como consecuencia de la ingestión de pescado contaminado con Mercurio, el Mercurio provenía de una planta química que vertía sus desechos directamente en la Bahía.

Al igual que la contaminación atmosférica, el problema de la contaminación en aguas no solo se manifiesta puntualmente algunas veces sino que la exposición crónica a esta contaminación a través de la ingestión de agua contaminada u organismos marinos puede causar severos detrimentos a la salud humana.

Esto es debido por una parte a que el agua constituye una de las vías más importantes de entrada de elementos al organismo humano, por otro lado, los organismos marinos retienen durante un cierto período de tiempo los metales trazas actuando como "concentradores" de estos elementos, y el hombre es el último eslabón en la cadena biológica, al ingerirlos transmite a su organismo la contaminación.

Aunque, a la fecha los estudios e investigaciones de diversas Instituciones en todo el mundo a lo largo de los años han arrojado gran cantidad de información acerca de los efectos de los contaminantes considerados tóxicos ya sea en exposiciones agudas o crónicas, es necesario profundizar más en los estudios de exposiciones crónicas a elementos presentes en bajos niveles, esto es, los elementos trazas.

Las conclusiones de diversos estudios y reuniones internacionales señalan la necesidad de incrementar los estudios epidemiológicos por largo tiempo y en un número considerable de individuos ya que aunque se han identificado algunos metales no esenciales como Cd, Hg, As, Ni, Cr y Pb como tóxicos se desconoce que efectos pudieran tener otros elementos trazas que la actividad humana vierte en la atmósfera y la hidrósfera, aunque no se consideran estrictamente contaminantes, no se sabe que efectos pueden tener a largo plazo.

Se ha sospechado del efecto cancerígeno que puede tener la exposición prolongada a metales no esenciales a bajos niveles por largo tiempo, sin embargo la falta de estudios sistemáticos, completos y bien diseñados no ha permitido llegar a conclusiones en este sentido.

Por otro lado el análisis sistemático de aire debe ser una actividad rutinaria que sirve para:

- 1) Señalar la ocurrencia de una contaminación, su carácter e intensidad.
- 2) Identificar el origen de la misma.
- 3) Conocer su tendencia y periodicidad.
- 4) Servir para dar la alarma en casos de aumentos bruscos y peligrosos del contaminante en el medio ambiente.

Ya sea en el caso de estudios, de investigación o de análisis rutinarios el problema que a la fecha persiste en el estudio de la contaminación es la falta de disponibilidad de técnicas, rápidas, exactas, precisas, multielementales con límites de detección adecuados de relativamente bajo costo que permitan llevar a cabo sin dificultad estudios rutinarios para fines de control o epidemiológicos con fines de investigación que permitan identificar y cuantificar los metales trazas en las cantidades tan bajas con que se presentan en los diversos medios.

En lo referente a los análisis de control de minerales de Uranio y productos intermedios y concentrados, las reglamentaciones cada vez más severas respecto a las trazas contenidos en ellos ocasionan que se presenten problemas similares en lo referente a métodos de análisis adecuados.

Las técnicas usadas generalmente para cuantificar metales en diversos medios van desde la colorimetría hasta el análisis por activación neutrónica, usándose principalmente absorción atómica, sin embargo, la mayoría de estos métodos presentan serias desventajas para llevar a cabo análisis con gran número de muestras, la mayoría no son multielementales, algunos como la colorimetría relativamente baratos llevan gran tiempo en la preparación de la muestra y no es simultáneo para todos los elementos, la sensibilidad tampoco es la deseable en muchos de ellos y en el caso del análisis por activación que es muy sensible y multielemental los tiempos de decaimiento de las muestras para poder realizar el análisis son muy largos.

En este sentido, el análisis por la técnica de dispersión de energías de Rayos-X de Fluorescencia puede resultar de especial utilidad en los análisis sistemáticos y de una estimación de elementos trazas en agua, aire y tejidos biológicos, lo mismo en análisis de trazas en minerales y sus derivados, es multielemental, la excitación y detección son simultáneos

y para una muestra típica el tiempo promedio de análisis es de 15 minutos, es exacto, su precisión en cantidades de pocas partes por millón puede llegar a ser del 10% y sus límites de detección dependiendo de los parámetros del equipo y del método de preparación pueden ser menos de 1 ppm.

La preparación de la muestra generalmente es sencilla y en ocasiones no es necesaria, y la única desventaja que tenía hasta hace pocos años, que era el tener que preparar grupos de patrones para cada tipo de muestras, se ha superado con los sistemas de cómputo conectados al sistema de obtención de datos del equipo de Espectrometría de Rayos-X.

2. PRINCIPIOS DE LOS RAYOS-X DE FLUORESCENCIA.

2.1 Interacción de la Radiación γ y β X con la materia.

Cuando un fotón ya sea rayo-X β y interacciona con la materia, ocurren 3 procesos principales mediante los cuales pierde energía: a) El efecto fotoeléctrico, b) El efecto Compton o Dispersión Compton o inelástica y c) Producción de Pares.

El predominio de uno u otro proceso depende de la energía incidente, a bajas energías < 0.01 Mev. predomina el efecto fotoeléctrico.

La dispersión Compton se produce preferentemente con energías de ~ 0.1 MeV a ~ 1.0 MeV y la producción de pares empieza a 1.02 Mev y se incrementa con el incremento de energía incidente.

Solo los 2 primeros están involucrados en la producción de Rayos-X de Fluorescencia debido al rango de energías en que estos ocurren y se describirán en detalle. Existen además otros procesos a través de los cuales la radiación electromagnética interacciona con el átomo, aunque en menor cuantía, de éstos, la dispersión elástica, dispersión Compton o dispersión Rayleigh está también relacionada con los principios del análisis de Rayos-X de Fluorescencia.

2.2 Efecto Fotoeléctrico. Emisión de Rayos-X Característicos.

Si un fotón golpea a un electrón de una capa electrónica y la energía del fotón es más grande que la energía de amarre del electrón en esta capa, es posible que el electrón absorba la energía total del fotón. El fotón desaparece en este proceso y su energía es transferida al electrón el cual es proyectado fuera del átomo.

El electrón proyectado es llamado fotoelectrón, y la interacción es llamada efecto fotoeléctrico.

RADIACION INCIDENTE

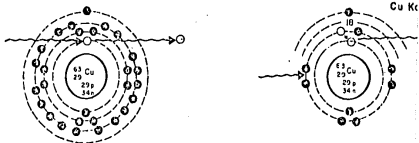


Fig. 1 Efecto Fotoeléctrico.

El fotoelectrón es emitido con una energía $E - \phi$ donde E es la energía original del fotón y ϕ es la energía de amarre del electrón en ese orbital. El lugar vacante en la capa K representa una situación inestable para el átomo, consecuentemente, un electrón, de una capa con más alta energía total se transfiere a la capa K para llenar el lugar vacante. La diferencia entre las energías de las 2 capas es emitida en forma de un rayo-X característico. Por ejemplo, si un electrón de la capa L llena el lugar vacante, la diferencia en energías $E_L - E_K$ puede ser emitida con un rayo X_K característico. Para que este proceso ocurra se requiere una energía mínima o energía crítica igual a la energía de amarre del electrón.

La máxima probabilidad para que el efecto fotoeléctrico ocurra es cuando la energía del fotón está justo arriba de la energía crítica, es por esto que la probabilidad para el efecto fotoeléctrico exhibe características discontinuas (Fig. 2). Mientras más se acerca la energía incidente a la energía de amarre la probabilidad de que el evento ocurra es mayor, pero una vez alcanzada esta energía al continuar incrementando la energía esta probabilidad decae bruscamente. Estas discontinuidades son los llamados bordes de absorción y ocurren a la energía crítica para la capa electrónica en cuestión.

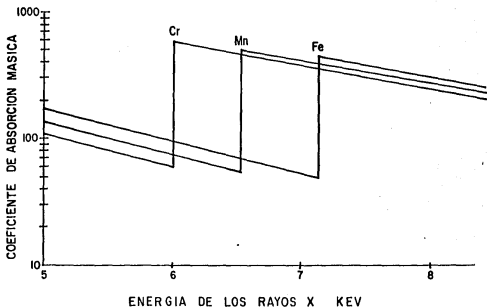


Fig. 2 Variación de la absorción de los Rayos-X con la energía mostrando las aristas de absorción para Cr, Mn y Fe.

Esto debe tomarse en cuenta para elegir la energía adecuada de excitación en el momento de realizar los análisis.

2.3 Efecto Auger, Rendimiento de Fluorescencia.

El efecto Auger es un proceso atómico que reduce la emisión de rayos-X característicos o el rendimiento relativo. Este efecto puede ser explicado como la reabsorción de los rayos-X característicos hacia el interior del átomo. Esto ocurre cuando por ejemplo se produce un rayo-X en una de las capas que es lo suficientemente energético para a su vez crear nuevas vacantes en las capas superiores del átomo, el electrón proyectado en este caso es un electrón Auger.

Este efecto competitivo a la emisión de rayos-X característicos introduce un factor denominado rendimiento de fluorescencia, el cual puede ser definido como la razón de Rayos-X emitidos al número de vacantes primarios creados, y es función tanto del número atómico como de la capa energética de la vacante inicial.

2.4 Dispersión Elástica (Rayleigh)

La dispersión elástica es un proceso donde los fotones de la radiación fluorescente son dispersados por los electrones atómicos que están tan fuertemente amarrados al átomo que no pueden ser ionizados ni excitados. La influencia práctica de la dispersión elástica es que constituye parte de la información del espectro y puede ser posible usarla para cuantificar los efectos de absorción de matriz en los análisis cuantitativos.

2.5 Dispersión Inelástica (Compton)

En el proceso de dispersión inelástica, el fotón incidente colisiona con los electrones atómicos como si fueran electrones libres. En este caso, el fotón perderá algo de su energía original y tendrá un cambio de dirección. Esto es una colisión gobernada por las leyes fundamentales de física conocidas como conservación de la energía y conservación del momento. La energía del fotón dispersado está en función de la energía inicial y del ángulo de dispersión y siempre será de energía menor que la energía inicial.

La probabilidad para la dispersión inelástica o Compton en una unidad de ángulo sólido tiene una característica de dependencia con el ángulo de dispersión. En el rango de las energías usadas en el análisis de Rayos-X de Fluorescencia, la probabilidad es mínima a una dispersión de 90° a 100° .

Es importante tomar en cuenta este factor para el diseño de la geometría fuente-muestra-detector. Debido a sus características, la dispersión elástica puede emplearse en análisis cuantitativos para corregir el efecto de absorción y es un parámetro más a tomarse en cuenta en lo referente al modo de excitación, sensibilidad y límites de detección.

2.6 Coeficiente de Atenuación Másica.

Cuando un haz de rayos-X ó γ pasa a través de un material, algunos de los fotones sufren interacción con los átomos que componen el material por los efectos antes mencionados. La fracción de los fotones que pasa a través del material sin interacciones se denomina coeficiente de atenuación másica.

Si tenemos un material de densidad u y espesor infinitesimal dx donde incide perpendicularmente un haz de intensidad $I_0(E)$, donde la energía de cada fotón incidente es E . El número de fotones por segundo que interaccionan con el material es $-dI(E)$.

El número de fotones por segundo que interaccionan con el material es proporcional tanto al haz incidente de fotones $I_0(E)$, como a la masa por unidad de área del material dx .

$$-dI(E) = u(E)I_0(E) dx$$

donde la constante de proporcionalidad $u(E)$ es llamada constante de atenuación másica y es característica del material y las energías de cada fotón incidente. Sus unidades son cm^2/g , la densidad se expresa en g/cm^3 t el espesor en cm .

2.7 Efectos de Matriz.

Considerando la matriz como la muestra total excepto el elemento particular a analizar, en un sistema multielemental, la matriz de la misma muestra es diferente para cada elemento en dicha muestra, y cada elemento constituye una parte de la matriz de los otros elementos e influirá en la intensidad de las líneas de cada uno de ellos.

Los efectos de matriz pueden ser de 2 tipos; por su composición química; efectos de absorción y refuerzo, y por sus características físicas: tamaño de la partícula o textura de la superficie.

Para análisis cuantitativos los efectos de absorción-refuerzo son los que más afectan la intensidad de las líneas. Los efectos de absorción-refuerzo se derivan de los siguientes fenómenos:

A) La matriz absorbe la radiación incidente. La cual puede tener un coeficiente de absorción más grande o más pequeño que el del elemento a analizar para la radiación incidente y puede absorber ó transmitir preferencialmente la radiación que excita el elemento a analizar más eficientemente, esto es, las energías más cercanas al borde de absorción del elemento a analizar. (efecto primario de absorción).

B) La matriz absorbe la radiación fluorescente y puede tener un coeficiente de absorción más grande o más pequeño que el elemento a analizar para la radiación fluorescente emitida por este elemento y puede absorber o transmitir preferencialmente esta radiación. (efecto secundario de absorción).

C) Los elementos de matriz emiten sus propias líneas características, las cuales pueden excitar al elemento a analizar provocando la emisión suplementaria de rayos-X de fluorescencia. (refuerzo).

3.- DESCRIPCION DEL EQUIPO.

3.1 Sistema de Excitación.

Gran número de isótopos radiactivos decaen con emisión asociada de fotones. Estos pueden ser de origen nuclear (rayos γ) o ser rayos X característicos generados en los átomos del material radiactivo como un proceso secundario del decaimiento radiactivo, esto no causa ningún problema en la generación de rayos X desde una muestra puesto que no hay diferencia entre fotones de origen nuclear y origen atómico.

El uso de radioisótopos para excitación tiene la ventaja de que combina simplicidad, exactitud y estabilidad. La emisión primaria de un fotón por decaimiento radioactivo es monoenergética, lo cual puede ser una ventaja o una desventaja, hay que tener en cuenta varios factores: Primero, la emisión debe ser tan simple como sea posible, con una sola emisión gamma o de rayos X característicos en la región de interés. Los radioisótopos con productos de decaimiento estables son preferibles. Un modelo con emisión compleja puede complicar el análisis de 2 maneras: La presencia de una energía gamma muy alta puede causar un fondo indeseable en la región de interés debido al escape Compton del detector y segundo, las líneas múltiples de emisión en el rango de aplicación causan problemas de interferencia. Es por esto que para tener una eficiencia de

fluorescencia óptima no es conveniente usar una fuente con líneas de emisión que cubran todo el rango.

Para obtener mayor flexibilidad y lograr cubrir todo el rango, es más conveniente utilizar varios radioisótopos separados con líneas individuales de emisión. La vida media debe ser razonablemente larga, de esta manera la frecuencia de las recalibraciones disminuyen y no es necesario reemplazarla en corto tiempo. Sin embargo, las recalibraciones no son problema puesto que las correcciones por decaimiento pueden ser fácilmente incorporadas a la normalización de los datos tomando en cuenta la retrodispersión. Esto es factible cuando los componentes de la dispersión no cambian materialmente debido a otros factores, tales como variaciones en la masa efectiva de la muestra o grandes variaciones en la concentración y composición de las muestras que se van a analizar.

Los radioisótopos más frecuentemente usados son los enlistados en la tabla 3.

T A B L A 3

RADIOISOTOPOS MAS FRECUENTEMENTE USADOS EN RAYOS X DE FLUORESCENCIA.

Núcleo	Vida Media	Emisión	Rendimiento Teórico (%)	Modo de Decaimiento
Fe-55	2.7 años	5.9 KeV; MnK (rayos X)	26	Captura Elec.
Cd-109	453 días	22.1 KeV; AgK (rayos X)	107	
		87.7 KeV; gamma	4	Captura Elec.
Am-241	458 años	59.57 KeV; gamma		Decaimiento
		(NpL - rayos X)	36	alfa
Co-57	270 días	136 KeV; gamma	11.1	Captura Elec.
		122 KeV; gamma	85.2	Captura Elec.
		144 KeV; gamma	9.7	Captura Elec.
		6.4 KeV FeK rayos X	51.0	Captura Elec.
Pu-238	86.4 años	12.17 KeV; U-L rayos X	10	Dec. alfa

El diseño y encapsulamiento de los radioisótopos para fluorescencia deben tener algunas consideraciones específicas. En primer lugar la colimación debe tener la más alta eficiencia posible, la geometría fuente-muestra-detector debe ser lo suficientemente cerrada y se debe mantener el blindaje necesario desde el punto de vista de seguridad de operación para evitar en lo posible la transmisión directa o la dispersión de la fuente al detector. También se debe cuidar que el blindaje del sistema no introduzca picos extraños en el análisis.

Por todo lo anterior, se deben observar algunas consideraciones para el diseño del sistema de excitación a fin de optimizar la razón fluorescencia/dispersión. La cantidad de dispersión desviada se incrementa cuando decrece el ángulo entre el rayo de excitación de la fuente a la muestra y el rayo de fluorescencia de la muestra al detector (ángulo de dispersión).

El último factor a considerar es entre una fuente puntual o de anillo. La geometría de fuente puntual es más eficiente con ventanas de detector grandes. La geometría de fuente anular es usada con detectores de SiLi que tienen un diámetro de 15 a 20 mm. En algunas ocasiones dependiendo del tipo de análisis es necesario utilizar 2 o más fuentes, con esto hay la garantía de excitación en un mayor rango, ya sea en líneas K o L.

El sistema de excitación usado en este trabajo fue de fuentes puntuales de Pu-238 y Cd-109, colocadas en un portafuentes de aluminio cuyas características se observan en las Figs. (3 y 4). Solo con la fuente de Cd-109 es necesario hacer correcciones por decaimiento. La forma química de las fuentes es Plutonio-238 incorporado en cerámica esmaltada, esto colocado en acero inoxidable soportado con aleación de Tungsteno y sellado por una cápsula soldada de acero inoxidable con una ventana de berilio bronceado con dimensiones totales de 10.8 mm de diámetro y 5 mm de grueso. En el caso del Cadmio-109 el encapsulamiento es similar y sus dimensiones físicas son menores.

La fuente de Plutonio-238 tiene una energía de 15 a 17 KeV por lo que excita las líneas K del Calcio al Bromo y las líneas L del Tungsteno al Plomo, sin embargo para análisis de trazas la retrodispersión interfiere con este último. El Cadmio-109 posee un rango un poco más amplio en las mismas líneas, en la línea K excita del Calcio al Tecnecio y en las líneas L del Tungsteno al Uranio. Pero tiene el inconveniente de que por su corta vida media (1.3 años) hay que hacer continuos reajustes a la calibración de las curvas.

La geometría fuente-muestra-detector fué diseñada sobre la base de distintas consideraciones experimentales. Sobre aros de aluminio se variaron ángulos de inclinación de las fuentes y

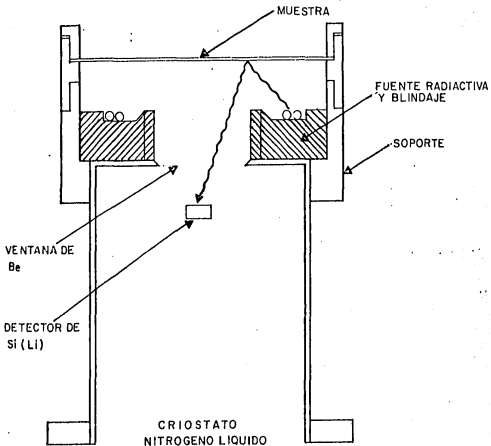


FIG. Nº 3 GEOMETRIA FUENTE - MUESTRA - DETECTOR

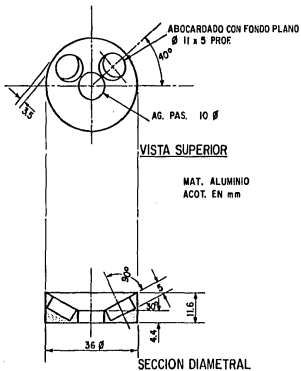


Fig. 4 ESQUEMA DE PORTAFUENTES

distancias entre la fuente y la muestra y entre esta y el detector.

Una vez encontrada la geometría en la que la eficiencia de conteo, así como la razón fondo/Intensidad del elemento era mejor, se procedió a calcular la energía a la cual debía aparecer la dispersión Compton según la fórmula: (16).

$$E' = \frac{0.5}{1 - \cos\theta + \frac{0.5}{E}}$$

Donde E' es la energía de la dispersión Compton dispersada y E es la energía incidente procedente de la fuente. θ es el ángulo de dispersión de la radiación.

Obteniendo 20.65 KeV y 13.0 para los fuentes de Cd-109 y Pu-238 respectivamente.

3.2 Sistema de Detección.

El sistema de Detección usado en el análisis de trazas metálicas y con el tipo de fuente descrito fué un detector semiconductor Si-Li con ventana de Berilio de 0.025 mm., un área de detección de 30 mm² y resolución a 5.9 KeV de 185 eV 1000 hz. asociado a un sistema de amplificación y "ordenamiento" de los pulsos (Fig. 5).

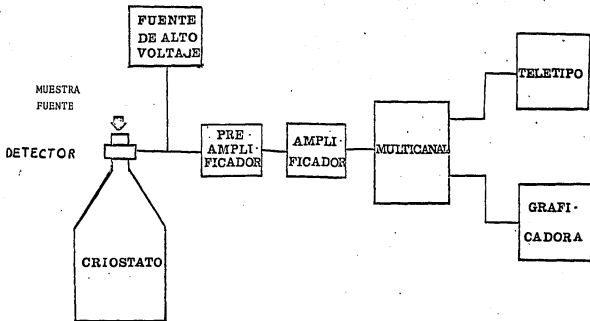


Fig. 5. Sistema de Detección

Detector.

Por definición un semiconductor es un material que es pobre conductor de carga eléctrica (alta resistividad). El uso de un semiconductor como detector de radiación se basa en la absorción de la radiación en el material y consecuente ionización haciéndolo momentáneamente conductor. En la configuración cristalina de la mayoría de los semiconductores, ésta ionización es descrita como la creación de un par "electrón-hueco" (el hueco es un sitio en la red, que lleva una carga positiva debido al traslado de un electrón en la red o estructura cristalina).

Si se aplica un potencial eléctrico ("bias") a través del cristal, el carácter semiconductor propicia una pequeña corriente. La absorción de la radiación ionizante crea una cantidad de carga libre, la cual (idealmente) es proporcional a la energía depositada por la radiación incidente. Esta carga (electrones y huecos) debido al potencial aplicado se convierte en un pulso, el cual forma la base de la "detección" cualitativa del evento al medirse la energía de la partícula absorbida. La proporcionalidad entre la carga y la energía depositada es la clave de este tipo de análisis.

La alta resolución del detector semiconductor descansa en la precisión estadística de su acción transductora, esto es la conversión energía a carga. Si la energía requerida para la

creación de un par electrón-hueco es pequeña se formarán un gran número de pares electrón-hueco como resultado de la energía depositada, asimismo, la energía E_g no debe ser muy pequeña pues cualquier excitación digamos técnica crearía un torrente de pares a través del cristal.

Otro requerimiento importante es que el cristal debe ser muy puro, en los átomos de la red básica se combinan ciertos tipos de átomos como impurezas, esto crea acarreadores de carga libres e incrementa la conductividad del cristal, creando una corriente de escape.

Las impurezas también crean las llamadas "trampas", teniendo la capacidad de atrapar cargas y esto causa pérdida de señal y posible polarización. Esto puede dañar la capacidad de resolución del detector causando dobles pulsos o "colas" en el espectro. Finalmente, la propiedad de absorción general del material semiconductor debe ser alto para hacer un detector eficiente. Sólo 2 materiales semiconductores se ha encontrado que abarcan una combinación práctica de estos parámetros: Silicio y Germanio.

Preamplificador.- La información de la radiación recibida por el detector es presentada como un pulso colectado en la terminal del detector. El primer paso del preamplificador a menudo es un paso de carga sensitiva. Su función es integrar la carga

total del pulso y convertirlo a señal de voltaje que retenga la proporcionalidad de la energía depositada, para esto lo primero que se necesita hacer es conservar el bajo ruido electrónico.

Amplificador.- La función fundamental del amplificador principal es amplificar las señales del preamplificador y preparar a la señal para su presentación a los varios tipos de salidas.

El primer requerimiento es que el sistema retenga todas las propiedades cuantitativas importantes de la señal y al mismo tiempo posea un óptimo funcionamiento en términos de especificidad, sensibilidad y límite de detección. Estas características de funcionamiento están íntimamente conectadas a la resolución y razón de información del sistema. Con respecto a la resolución, el amplificador principal debe buscar optimizar la relación señal-ruido.

Analizador Multicanal.- La efectiva utilización de la capacidad de los detectores de estado sólido para analizar un espectro es plenamente realizada solo por medio de la función de un analizador multicanal.

Fundamentalmente el analizador multicanal ejecuta una función de clasificación en función de la variación de la amplitud de pulso de los pulsos presentados desde el sistema y además al-

macenar y contar el número de pulsos que caen dentro de ventanas discretas de amplitudes de pulso sobre un rango de amplitudes de pulso. El almacenaje y conteo de los datos tiene lugar en la memoria del analizador multicanal. Esta puede ser un núcleo de ferrita o un circuito integrado similar a los usados en las computadoras convencionales.

Una vez que el rayo-X incide en el cristal del detector, genera un pulso el cual es procesado a través de los componentes funcionales del sistema de la siguiente manera: (Fig. 6).

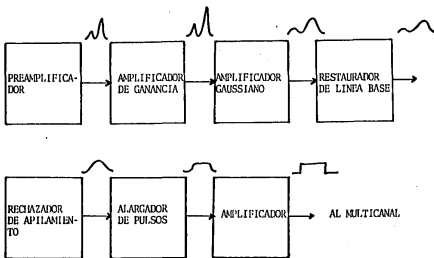


Fig. 6. Diagrama de Bloques del Sistema de Detección.

4. PRESENTACION DE LAS MUESTRAS. ELABORACION DE PATRONES.

Para obtener una buena sensibilidad y reproducibilidad para el análisis cuantitativo por Rayos-X de Fluorescencia es necesario presentar las muestras adecuadamente.

Desde luego es necesario también previo el análisis cuantitativo elaborar grupos de patrones preparados de la misma manera que las muestras con concentración conocidas de los elementos a analizar.

4.1 Partículas suspendidas en aire. (aerosoles).

En el caso de partículas sólidas suspendidas en aire estas se obtienen por medio de muestreadores de aire que hacen pasar una cantidad medida de aire a través de un filtro, las partículas sólidas son retenidas a través de ese filtro. El tiempo de muestreo generalmente es de 24 horas y los filtros usados tradicionalmente son de fibra de vidrio contenidos en un marco de 20 x 25 cms. De este filtro puede tomarse una porción para ser analizada por rayos-X de Fluorescencia sin necesidad de ninguna preparación previa.

Ya que estos filtros presentan las condiciones de homogeneidad adecuados y son considerados como muestras delgadas para los efectos de análisis por Rayos X de Fluorescencia no es necesario efectuar preparación alguna con ellos.

Muestra delgada es aquella en que se cumple la relación.

$$\mu M < 0.1$$

en donde μ es el coeficiente de absorción de la muestra para los rayos-X de interés (cm^2/g) y M es su espesor (g/cm^2).

Debido a que los filtros en que se muestrean las partículas sólidas contienen a su vez algunos elementos que pueden interferir con los elementos de interés, es necesario contar con un blanco a fin de conocer el fondo con el cual se va a trabajar.

Para la cuantificación es necesario preparar patrones como punto de referencia para compararlos con los filtros problema. En los patrones deben simularse las condiciones de las muestras problemas a fin de corregir los efectos que por matriz, geometría, fondo, etc., pudieran afectar los resultados. El método de preparación de patrones aquí descrito es similar al desarrollado por J. R. Rhodes et al⁴⁰ y se hizo de manera independiente por carecer en ese tiempo de la información acerca de sus trabajos.

El desarrollo de esta técnica consistió en elaborar patrones con una distribución homogénea que simule la distribución de un filtro problema.

4.1.1. Preparación de Patrones para Partículas Suspendidas.

Materiales:

Papel filtro Whatman 41

Papel filtro Millipore SMWP 04700

Matraces aforados de 1000 ml

Pipetas de 5 ml

Matraces aforados de 100 ml

Micropipetas de 100 μ l

Cajas de Petri de 6 cm de diámetro

Lámpara de rayos infrarrojos

Azúl de metileno

Anaranjado de metilo

Sulfato de Hierro heptahidratado

Sulfato de Zinc heptahidratado

Cloruro de Plomo

Bromuro de Potasio

Nitrato de Plata

Cloruro de Estaño

Carbonato de Calcio

Pentóxido de Vanadio

Nitrato de Plomo

Sulfato de Manganeso monohidratado

Cloruro de Potasio

Nitrato de Hierro monohidratado

Acido Cloroáurico

Nitrato de Cadmio tetrahidratado

Sulfato de Cobre pentahidratado
Sulfato de Niquel hexahidratado
Nitrato de Cromo nonahidratado

Metodología.

Se hicieron pruebas con anaranjado de metilo para observar la distribución del depósito sobre papel filtro Whatman 41 para lo cual se colocó el papel sobre una caja de Petri, de manera que solo tocara sus bordes para evitar que el contacto completo del papel impidiera una buena distribución y adsorbiera o absorbiera parte de la solución. El colorante se usó muy diluído para evitar que su densidad afectara la distribución. Se distribuyó el colorante por gotas de manera más o menos uniforme sobre la superficie del papel. Se colocaron diferentes cantidades y en diferentes formas de distribución con una pipeta de 5 ml.

Colocando 0.7 ml en 13 gotas se podía apreciar una distribución más o menos uniforme. Se prepararon soluciones madres con una concentración de 1 g del elemento deseado por litro o sea 1 mg/ml.

Para esto, se utilizaron sales que fueran lo suficientemente solubles y así evitar el uso de ácidos que pudieran perjudicar el papel. Se probó a elaborar filtros con un depósito de 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Se depositaba una cantidad de 0.72 ml de solución en una

superficie de 36 cm².

Las gotas se depositaban en la parte central del filtro, de manera espaciada, dando tiempo a que cada gota se esparciera y quedara mojada toda la superficie del papel.

Con esta técnica se elaboraron filtros de:

<u>Elemento</u>	<u>A partir de sales de:</u>
Fe	Fe SO ₄ . 7H ₂ O
Zn	Zn SO ₄ . 7H ₂ O
Pb	Pb Cl ₂
Br	K Br
Ag	Ag NO ₃
Sn	Sn Cl ₂
Ca	Ca CO ₃
V	V ₂ O ₅

Estos filtros al compararse con otros ya calibrados preparados por Columbia Scientific Industries y Laurence Livermore Laboratories, se encontró que tenían un error de cerca del 35% lo que podía atribuirse a la mala distribución o a compuestos alterados.

Se hicieron nueve pruebas de distribución, esta vez con azul de metileno; como el colorante era más fuerte se pudo percibir que el color se acentuaba en las orillas, lo cual se debía al efecto cromatográfico provocado por el depósito inadecuado y por la lentitud del secado.

Se probó distribuir el colorante en microgotas por medio de la micropipeta distribuyendo exactamente $10 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ de la solución y secándolo con una lámpara de rayos infrarrojos. Los filtros se sostenían por varillas pequeñas y delgadas de manera que hubiera el menor contacto posible con cualquier superficie que afectara la distribución. Esta vez se apreció una distribución mejor y se procedió a elaborar los nuevos filtros con esta técnica. Para evitar posibles errores por usar compuestos alterados se procuró usar compuestos completamente nuevos para elaborar las soluciones y cuando ésto no era posible se purificaban los disponibles. Esta vez se elaboraron dos series de filtros de cada compuesto con una densidad de: $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$; $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$; $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$; $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$; $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$; $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$; $75\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Una serie en papel filtro Whatman 41 y otra en papel Millipore SMWP 04700 de $5.0 \mu\text{m}$ de los siguientes elementos.

<u>Elemento</u>	<u>Compuesto</u>
Zn	$\text{Zn SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Pb	$\text{Pb (NO}_3)_2$
Mn	$\text{Mn SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ca	Ca CO_3
K	K Cl
Fe	$\text{Fe (NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Au	$\text{H (Au Cl}_4)$
Cd	$\text{Cd (NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Cu	$\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

<u>Elemento</u>	<u>Compuesto</u>
Br	K Br
Ni	Ni SO ₄ · 6H ₂ O
Cr	Cr (NO ₃) ₃ · 9H ₂ O

Con estas series de patrones se procedió a efectuar su lectura para corroborar su linealidad y respuesta. Esta vez se encontró que las distintas concentraciones proporcionaban valores que correspondían a una recta y al comparar estos valores con los ya calibrados de los laboratorios mencionados, los valores eran correspondientes.

En el capítulo dedicado a cuantificación se darán detalles acerca de la lectura de datos e interpretación, en esta parte podemos concluir que la manera adecuada de elaborar patrones para depósitos homogéneos de aerosoles sobre papel filtro es el depósito por microgotas en un sustrato delgado.

4.2 Preparación de Muestras de Agua.

Habiendo establecido que la técnica de rayos X de Fluorescencia tiene importantes ventajas para aplicarse rutinariamente en diversos problemas de análisis, a menudo no es lo suficientemente sensible para determinaciones en algunos materiales cuya concentración es muy baja. Tal es el caso de los análisis de agua.

Según Skinner y Turkian (1973), la concentración de los oligoelementos potencialmente tóxicos en las aguas de ríos y mares rara vez sobrepasa 1 ppm.

T A B L A 4

PROMEDIO DE LA CONCENTRACION DE OLIGOELEMENTOS POTENCIALMENTE TOXICOS EN LAS AGUAS DE RIOS Y OCEANOS.

ELEMENTO	CONCENTRACION OCEANOS	ppm. RIOS
Plata	0.28	0.3
Arsénico	2.6	2
Cadmio	0.11	N.D
Cromo	0.2	1
Cobre	2	7
Mercurio	0.15	0.07
Niquel	2	0.3
Plomo	0.03	3
Vanadio	1.9	0.9
Zinc	2	2.0

Sin embargo combinando la Técnica de Análisis por Rayos X de Fluorescencia con diversos pasos de preconcentración, es posible extender el rango de aplicación significativamente, sobre todo en el tema que nos ocupa que son los estudios de investigación y monitoreo de la contaminación.

La preconcentración es definida como "un proceso durante el cual la razón de la concentración o la cantidad de microcomponentes, constituyentes trazas y macrocomponentes (matriz), se incrementa". Este proceso no solo mejora los límites analíticos de detección, también reduce los efectos de matriz, mejora la exactitud de los resultados y facilita la calibración.

Utilizar este proceso también presenta algunas desventajas como son el aumentar el tiempo requerido para el análisis y aumenta el riesgo de contaminación de la muestra o pérdida de algunos elementos. Evaluando, la preconcentración resulta conveniente para el análisis de agua por rayos x de fluorescencia.

En el estudio de metales presentes como partículas sólidas en agua basta una simple filtración a través de una membrana delgada con un tamaño de poro suficiente para retener las partículas de interés. Un problema mayor se presenta cuando se trata de analizar iones disueltos en agua. Gran cantidad de autores han estudiado los métodos adecuados los de preconcentración para agua, la mayoría de ellos han sido sistematizados por Van Gricken (44) y V. Valkovic (40) en excelentes revisiones.

La mayoría de los autores han optado por las siguientes técnicas: evaporación, Resinas de intercambio iónico, filtros de intercambio iónico, liofilización, coprecipitación, extracción,

inmovilización después de la quelación y electrodeposición. Después de realizar una revisión bibliográfica de cada uno de los procesos, se eligió el método de precipitación con amino pirrolidin ditiocarbamato. La relativa simplicidad del método, la facilidad de conseguir en el país los reactivos y materiales que se emplean, el corto tiempo empleado, el gran número de metales que concentra simultáneamente y el depósito del precipitado en muestras delgadas fueron factores que se tomaron en cuenta para tomar la decisión.

El agente quelante amino pirrolidin ditiocarbamato forma complejos de coordinación insolubles con cerca de treinta metales: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sm, Sb, W, Te, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, y U. No precipita con los metales alcalinos ni alcalino térreos. Las altas estabilidades y bajas solubilidades de los quelatos metálicos del ditiocarbamato son suficientes para permitir la recuperación cuantitativa de los muchos metales sin pretratamiento del agua natural a una concentración de ditiocarbamato de 10^{-1} M.

El método en general consiste en agregar a una cantidad medida del agua a analizar previamente acidificada, una solución de pirrolidin ditiocarbamato de amonio, se agita, se deja reposar y se filtra. Los diversos autores consultados reportaban parámetros de pH, concentración de soluciones de APDC, tiempo de reposo

etc. Por lo que se hizo una revisión de la técnica variando los diversos parámetros con cuatro metales Zn, Fe, Cu y Pb.

4.2.1. Determinación de la Técnica.

Materiales.

Vasos de precipitado

Agitadores

Agua bidestilada

Acido Clorhídrico

Amino Pirrolidin ditio carbonato

Titrisoles de: As, Mn, Zn, Ca, Pb, Hg, Sr, V, Ni, Co, Cu y Fe.

Filtros Millipore 0.45 μm , 0.8 μm y 5 μm .

Filtros Whatman 41

Equipo de Filtración Millipore.

Metodología.

Para hacer las primeras pruebas se trabajaron tres muestras de agua de recirculación de una caldera en la cual se encuentran las sales en solución en mayor concentración que en el agua potable ; especialmente la concentración de Hierro por el paso continuo a través de las tuberías.

La forma en que se variaron los parámetros fué la siguiente:

T A B L A 5

MUESTRA	pH	APDC(1%)	PAPEL FILTRO	FILTRACION
1) 10 ml	2	1 ml	Whatman 41	por gravedad
2) 50 ml	4	2 ml	Whatman 41	por gravedad
3) 50 ml	7	1 ml	Whatman 41	al vacío

Se observó que la formación del precipitado era buena en las tres muestras y mejoraba a medida que bajaba el pH y la filtración era mejor al vacío.

Se prepararon a continuación dos lotes con cinco muestras cada uno de 100 ml de agua corriente.

T A B L A 6

MUESTRA	pH	APDC (1%)
1	3	5 ml
2	3	4 ml
3	3	2 ml
4	6	2 ml
5	6	- -

Un lote se filtró al vacío con filtro Whatman 41 y otro con filtros Millipore SMWP de 5.0, 0.8 y 0.45 μm ; también al vacío con embudos de Neopreno. Se observó que el precipitado se

retenía mejor en los filtros millipore de 0.45 μ m, pero en general la formación del precipitado no era suficiente por lo que se volvió a correr otro lote utilizando más volúmen en la muestra exclusivamente con filtros millipore y utilizando un equipo de filtración al vacío, Millipore xx 1004720.

T A B L A 7

MUESTRA	VOLUMEN H ₂ O (ml)	APDC (1%) (ml)	pH
1	500	--	6
2	500	10	4
3	500	10	2
4	500	15	4
5	500	15	2
6	500	20	4
7	500	20	2
8	500	10	6
9	500	15	6
10	500	20	6

Al contarse las muestras se observó un mejor resultado con la muestra 3.

Una vez establecidas las condiciones óptimas: 10 ml de APDC al 1% para 500 ml de muestra; pH 2; filtración al vacío con

equipo especial y sin acarreador, se procedió a preparar muestras conocidas para observar la linealidad de la respuesta del equipo a las diversas concentraciones.

Se prepararon tres tipos de muestras utilizando como elementos de interés Zn, Cu, Fe y Pb, en la misma proporción unos a otros en que se encuentran en el agua potable. Se utilizó agua bidestilada y las siguientes sales: $Zn SO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $Fe (NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Pb(NO_3)_2$.

Una muestra se preparó para obtener la misma concentración del máximo permisible en agua potable, otra con una concentración a la mitad y otra al doble de la concentración:

T A B L A 8

MUESTRA	Zn(mg/lt)	Fe(mg/lt)	Cu(mg/lt)	Pb(mg/lt)
1	2.5	0.15	0.5	0.025
2	5	0.3	1	0.05
3	10	0.6	2	0.1

Contándose en el equipo los filtros preparados y observándose señales inclusive en las concentraciones de 0.025 mg/lt por lo que se concluye que el método es útil para la preparación de muestras de agua.

4.3 Muestras de Minerales. Preparación.

Preparación de las muestras.- Idealmente, las muestras deben ser pulverizadas a un tamaño de grano tan fino como el de los patrones con los cuales se va a comparar. Por regla general 200 mallas es lo indicado.

Cuando se trata de un análisis multielemental, siempre es conveniente efectuar un análisis cualitativo de la muestra para saber que elementos se van a cuantificar en primer término y así seleccionar las condiciones del análisis; fuente de excitación, tiempo de conteo. Los elementos menores o de bajas concentraciones se analizarán primeramente, ya que aquellos elementos de altos contenidos requieren algunas veces una dilución de la muestra para el análisis.

4.3.1. Dilución de las muestras.

De acuerdo al análisis preliminar, la muestra se diluye en cuarzo mineral o cualquier otra substancia (sílica gel, alúmina, etc.) que esté libre del elemento que se va a analizar. La dilución debe ser suficiente como para que la concentración del o de los elementos a analizar caigan en el rango de concentraciones de los patrones disponibles.

5. ANALISIS CUANTITATIVO.

El análisis cuantitativo por Rayos-X de Fluorescencia consta de varios pasos, cada uno de los cuales debe ser controlado si se quiere obtener datos exactos y precisos.

En general, la relación entre la intensidad medida (I) y la concentración elemental (C) está dado por:

$$C = K.I. M.S.$$

K = Factor que depende del diseño del espectrómetro y las condiciones bajo las cuales va a ser operado. Esta constante varía de equipo a equipo. Para un instrumento dado, K, es sólo una constante donde todas las mediciones son realizadas bajo condición constantes: mismo voltaje, corriente, fuente, detector, etc. Dado que K depende de muchos factores, es casi imposible calcular su precisión, y en la práctica su valor es determinado por la calibración.

Calibrando I.M.S. contra C. para un rango de patrones de calibración la pendiente de la curva I/C es igual a I/K, en la práctica se pueden suponer M y S como constantes y graficar I contra C, o corregir I por efectos interelementales y eliminando S con una adecuada preparación de la muestra.

I.- Es la intensidad neta de la energía del pico arriba del fondo. Para errores debido a la precisión mecánica o estabilidad eléctrica del instrumento, el conteo estadístico por sí solo determinará la precisión en la medición de I, y derivada de esto, la precisión en la estimación de C.

M.- Efectos interelementales. Estos pueden incluir efectos de absorción primaria y secundaria, más refuerzos. Todos estos factores conducen a errores sistemáticos en la medición de la intensidad verdadera. La exactitud obtenida en la estimación de C dependerá directamente de que también el método cuantitativo empleado corrige o minimiza los efectos interelementales.

Esto dependerá principalmente de la penetración de los rayos-X relacionado al tamaño de partícula promedio de la muestra, donde tanto la penetración y el tamaño de partícula son del mismo orden, esto también dependerá de la distribución elemental dentro de una partícula determinada. La manera de corregir estos errores es una adecuada preparación de la muestra.

El controlar cuidadosamente estos factores no llevará a resultados exactos. El no hacerlo nos conducirá solo a una buena precisión y en casos extremos a una estimación repetible pero incorrecta de la concentración.

En el caso de las muestras de agua y aire las muestras son delgadas en ambos casos y los patrones son preparados de manera

similar y en el mismo sustrato de las muestras, tanto en los patrones como en las muestras las mediciones se hicieron bajo las mismas condiciones de equipo por lo que podemos eliminar el factor S y el K, del factor M tomaremos en cuenta solo los efectos interelementales ya que en muestras delgadas los efectos de matriz por absorción o refuerzo son despreciables.

5.1. Análisis Cuantitativo de Partículas Sólidas Depositadas en Filtros.

Tomando en cuenta lo anterior, para un elemento dado tendremos una ecuación de la forma.

$$I_A = S_A \cdot C_A$$

I_A .- Intensidad de los rayos-X de Fluorescencia para un elemento A.

S_A .- Constante específica para cada elemento y se denomina "factor de sensibilidad" (cuentas/ ug. cm⁻²).

Los valores S pueden calcularse recurriendo a tablas, una vez que se conocen los otros factores involucrados: intensidad de la fuente, constante geométrica, etc.

También pueden determinarse experimentalmente a partir de patrones conocidos. En el caso de que la intensidad del elemento A sea interferido por un elemento B, habrá que corregir la in-

tensidad de I_A de la siguiente manera:

$$I_A \text{ real} = I_A \text{ medida} - I_B \text{ medida} \times f$$

Siendo f un factor de corrección que se puede determinar experimentalmente midiendo grupos de patrones de diversas concentraciones del elemento B en las regiones donde aparece la intensidad A .

En el caso del análisis de contaminantes sólidos recogidos en filtros no fué necesario realizar las correcciones por efectos interelementales ya que a las bajas concentraciones depositadas las interferencias de unos elementos en otros son para todo fin práctico despreciables. Desde luego tampoco se presentaban problemas de traslape de picos como los típicos casos de As y Pb ó de elementos de energías cercanos donde uno de ellos presentara una concentración mucho mayor que pudiera enmascarar la intensidad del pico del elemento de menor concentración.

5.1.1. Calibración.

Con el objeto de determinar los factores de sensibilidad para varios elementos se prepararon series de patrones según se describió en la sección anterior.

Los depósitos se hicieron a 1, 5, 10, 20, 30, 50, 75, y 100 μg de cada elemento/cm² del filtro.

Los elementos fueron: K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Au y Pb.

Para cada muestra se obtuvo una relación de la forma

$$I(r_A^i) = SA r_A^i + BA$$

Y para cada serie se encontró el valor de SA por el método de mínimos cuadrados. La constante B_A representa el conteo de fondo correspondiente a $r_A^i = 0$ y se debe principalmente a la dispersión Compton de la radiación incidente en la muestra; su valor aumenta con el espesor.

En la Tabla 9 se listan los valores del factor de sensibilidad obtenidos para varios elementos, así como su desviación estándar, también se lista el valor del conteo de fondo para dos tipos de filtros. Whatman 41 (espesor 9 ug/cm^2) y Millipore SMWP (espesor 3 ug/cm^2). Los valores de la cantidad mínima detectable en un tiempo de análisis de 10 min., para elementos depositados en papel Whatman 41, se obtuvieron de la relación:

$$(CMD)_A = \frac{3}{S} A \cdot \left(\frac{BA}{t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Si se disminuye el conteo de fondo utilizando filtros o soportes más delgados y aumentando el tiempo de análisis, se reduce o mejora la cantidad mínima detectable. Esto puede lograrse también incrementando la actividad de la fuente de excitación.

Una vez obtenidas las calibraciones para los distintos elementos se realizó el análisis de un filtro en el que se recogieron las partículas emitidas por la chimenea de una planta termoeléctrica operada con combustible fósil. Para obtener la concentración original en el aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) se divide por un factor de 2.5 ya que por la superficie del filtro (12.6 cm^2) pasaron 31.5 m^3 de aire.

Del análisis cualitativo efectuado se observó la presencia en el filtro de K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Pb, Se y Br.

T A B L A 9

VALORES DEL FACTOR DE SENSIBILIDAD PARA VARIOS ELEMENTOS.

Elemento	S	S ^{1S}	B(1)	B(2)	CMD
K	0.063	1.1	2.56	1.58	3.1
Ca	0.108	1.2	2.47	1.45	1.8
V	0.404	1.0	2.46	1.48	0.48
Cr	0.539	0.6	2.41	1.43	0.35
Mn	0.652	0.7	2.35	1.38	0.29
Fe	0.865	1.0	2.49	1.49	0.22
Ni	1.347	0.7	2.87	1.62	0.15
Cu	1.581	0.9	3.15	1.88	0.14
Zn	1.937	1.1	2.43	1.39	0.10
Br	3.305	0.8	2.03	1.22	0.05
Au	1.266	1.1	1.82	1.08	0.13
Pb	1.408	1.8	1.95	1.25	0.12
Cd	0.527	1.0	1.49	0.77	0.28

Factor de sensibilidad (S) expresado en cuentas/ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ y su desviación standard relativa, para diversos elementos; B(1), conteo de fondo (cuentas/S) obtenido con papel filtro Whatman 41; B(2), conteo de fondo (cuentas/S) obtenido con papel filtro Millipore SMWP; CMD, cantidad mínima detectable ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) en papel Whatman 41, para un tiempo de análisis de 10 min.

Para el Ti no se contaba con patrones y el Cu y el Zn se encontraban por debajo de los límites de detección.

T A B L A 10

ANALISIS CUANTITATIVO DE PARTICULAS SOLIDAS RECOGIDAS EN
CHIMENEA DE TERMOELECTRICA.

Elemento (K)	Concentración ug/cm ²
K	24.8 ug/cm ²
Ca	4.8
Fe	21.1
Pb	0.3
Se	2.8
Br	1.1

Con el fin de comprobar estos resultados se obtuvieron patrones multielementales calibrados para un estudio de intercomparación. Los resultados de la comparación de los valores obtenidos contra la cantidad colocada se muestran en la Tabla 11.

Como se observa en las Tablas los porcentajes de error varían para cada elemento, esto es debido a que se usó una misma fuente para todos los elementos. Sin embargo, los porcentajes de error están dentro de lo permisible para esas cantidades.

La Figura 7 muestra un espectro típico de contaminación ambiental.

T A B L A 11

ANALISIS DE FILTROS DEL ESTUDIO DE INTERCOMPARACION

Muestra Ele- mento	A12			A''4			C9			B9			B66		
	Valor Obtenido	Cantidad Colocada	% Error	Valor Obtenido	Cantidad Colocada	% Error	Valor Obtenido	Cantidad Colocada	% Error	Valor Obtenido	Cantidad Colocada	% Error	Valor Obtenido	Cantidad Colocada	% Error
K	31.1	25.9	16.72	43.6	27.1	37.8	24.8	13.5	45.56	18.0	10.99	38.99	16.4	10.36	36.81
Ca							4.8	3.48	27.5	20.0	14.17	29.15	18.2	13.36	26.59
V	5.7	5.19	8.9	6.6	5.43	17.72	<0.5	0.2	60.0						
Cr	8.7	7.90	9.19	10.8	8.26	23.51	<0.1	0.1	--						
Mn	5.5	4.53	17.63	6.4	4.74	25.93	<0.2	0.13	35.0	0.6	0.53	11.6	0.6	0.50	16.66
Fe	25.6	21.4	16.4	25.8	22.4	13.17	21.0	14.5	30.9	11.0	10.7	2.72	10.8	10.1	6.98
Ni							<0.1	0.06	40.0						
Cu							<0.1	0.07	30.0						
Zn	2.0	1.76	12.0	2.4	1.84	23.33	<0.1	0.10	--						
Se							2.8	1.90	32.14						
Br							1.1	0.90	18.18						
Pb							0.3	0.12	60.0						
Au	4.1	3.17	22.68	4.6	3.31	28.04									
Cd	47.0	41.3	12.12	56.3	43.2	23.26									

Las cantidades son en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

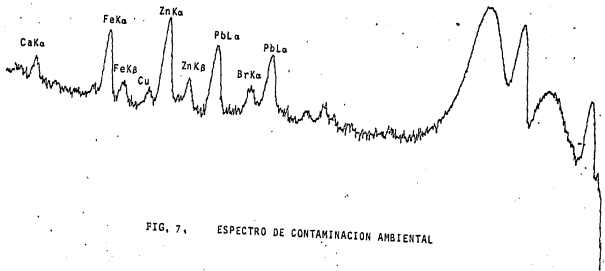


FIG. 7. ESPECTRO DE CONTAMINACION AMBIENTAL

5.2 Cuantificación de Contaminantes Metálicos en Agua.

Para cuantificar elementos en agua se prepararon grupos de patrones según la técnica descrita en la Sección 3.

Los elementos de los que se prepararon patrones fueron:

Cd, V, Cr, Mn, Fe, Ca, Ni, Cu, Zn, Hg, Pb y As.

Las concentraciones para cada elemento fueron 80, 40, 20, 10 y 1 ug/l.

En este caso se trabajaron los valores de concentración e intensidad neta con un programa de compute en el que se compararon los grupos de datos con 10 ecuaciones diferentes para comprobar la linealidad y la respuesta del método de preconcentración con cada uno de los elementos, el valor de I neta se obtuvo restando de I medida el valor de I fondo, tomando como I fondo el valor de I en la región del elemento de interés medido en un blanco.

Los Patrones se contaron tanto con fuente de Pu-238 como con fuente de Cd-109.

Las ecuaciones que se comprobaron fueron:

$$Y = A + BX$$

$$Y = AX^B$$

$$Y = AX^B + \infty$$

$$Y = 10 (A + BX)$$

$$Y = 10 (A+BX) + \infty$$

$$Y = X/(A+BX)$$

$$Y = (X-X_1) / (A+BX) + Y_1$$

$$Y = A+BX + 10 (C+DX)_2$$

$$Y = C_0 + C_1X + C_2 X^2 + \dots CKX^K$$

$$X = (I) = Y_1 (I), Y(I) = X_1(I), I = 1, 2, \dots N$$

Todos los grupos de valores respondieron a la 1a. ecuación que corresponde a una recta comprobándose la linealidad de la respuesta del método de preparación.

El programa de cómputo nos proporcionó los pendientes y los coeficientes de correlación para cada grupo de patrones.

Otra forma de comprobar la linealidad de los patrones fue elaborar curvas de eficiencia tomando los valores de Fe, Co, Cu y Zn a 80 ug/l ; 40 ug/l , 20 ug/l y 10 ug/l .

Graficando para cada concentración Z vs. I neta y obteniendo su respectiva ecuación se observó linealidad en todas ellas.

Con los valores de las 4 ecuaciones se probó obtener una curva teórica para Se que tiene número atómico 34, cercano a los 2 de Fe; 26, Co: 27, Cu:29 y Zn: 30.

(Curva de eficiencia Fig. 8).

Una vez obtenidas las curvas de calibración para un buen número de elementos, se obtuvieron a través de la SARH, una serie de

Fuente Cd-109

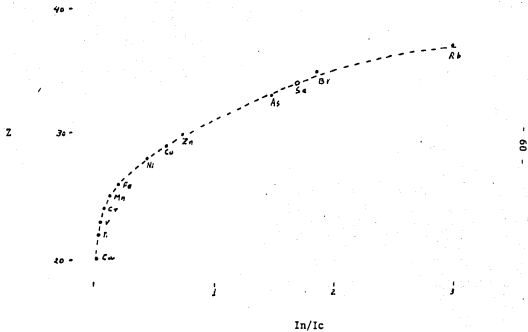


Fig. 8. Curva de Eficiencia.

muestras del Lago de Chapala, con el fin de cuantificar los elementos potencialmente contaminantes presentes en él.

5.2.1 Intercomparaciones.

Para lo cual las muestras se prepararon según el procedimiento descrito en la sección 4.2 y una vez preparadas se procedió a contarlas en el equipo de espectrometría de Rayos-X. A los valores obtenidos se les restó el fondo y se les aplicó las ecuaciones siguientes para su cuantificación.

$$C_I = \frac{NEX_1Y_1 - EX_1EY_1}{NEX_1^2 - (EX_1)^2}$$

$$C_o = \frac{EX_1^2EY_1 - EX_1EX_1Y_1}{NEX_1^2 - (EX_1)^2}$$

$$Y_{\mu} = C_o + C_1 X_{\mu}$$

N = número de patrones y las sumatorias deben ser de todos los patrones.

X_1 = Intensidades de los patrones.

Y_1 = Concentraciones de los patrones.

Estas constantes son usadas para determinar la cuantificación por medio de la ecuación:

$$Y_{\mu} = C_o + C_1 X_{\mu}$$

Y_u = concentración de la muestra desconocida.

X_u = Intensidad de la muestra desconocida.

Una vez obtenidos los valores C_0 y C_1 se procedió a aplicar la ecuación para cada elemento en las 7 muestras provenientes del Lago de Chapala. Obteniéndose los siguientes resultados:

T A B L A 12

Elemento	M u e s t r a No.						
	10	11	15	mg/1 16	17	20	21
Fe	1.042	0.669	1.486	0.544	0.828	1.031	0.969
Ni				0.011		0.003	
Cu	0.008		0.009	0.0023			
Zn	0.002		0.018	0.312		0.004	
Hg	0.002193	0.002266	0.002563	0.001512	0.001352	0.00167	
Pb	0.010	0.007	0.053	0.041	0.011	0.025	0.013

Con los valores obtenidos en cada serie y los valores de los blancos para cada elemento se procedió a deducir el límite mínimo detectable en las condiciones de lectura trabajadas por medio de la siguiente ecuación:

$$LMD = \frac{3}{m} \sqrt{\text{fondo}}$$

Donde:

LMD = límite mínimo de detección

M = conteo por unidad de concentración.

Obteniéndose los siguientes valores Límites Mínimos de Detección:

Fierro: 0.00170 mg/l
Plomo: 0.0013253 mg/l
Cobre: 0.001095 mg/l
Niquel: 0.000895 mg/l
Zinc: 0.0007753 mg/l
Mercurio: 0.00134 mg/l

Como se observa, en todos los casos los resultados están por encima del límite mínimo detectable por lo que los datos son confiables.

En el caso concreto del mercurio, se trabajó en ajustes especiales, puesto que la energía del mercurio está muy cercana a la del zinc, lo que ocasiona que, la intensidad del pico del mercurio se vea aumentado por la aportación de la intensidad del pico del zinc, esto es porque aunque la cantidad del zinc sea similar a la del mercurio, la eficiencia de excitación de la fuente es mayor para el zinc que para el mercurio ya que por sus respectivas energías, en el caso del zinc es excitada la capa K y en el del mercurio la capa L, al observar el espectro se hace esto evidente ya que la intensidad del pico del zinc es mucho mayor que la del mercurio en cantidades similares.

Para solucionar este problema y obtener el valor real de la intensidad del mercurio se restó la aportación del zinc al pico de mercurio utilizando otra vez el conteo de la serie del zinc pero esta vez sacando la lectura de la región de traslape con

el mercurio.

Con la lectura de las muestras se elaboró una relación entre la cantidad de zinc y su aportación al pico de mercurio que evidentemente es proporcional, una vez obtenida esta aportación se resta del pico del mercurio.

Los valores así obtenidos se graficaron observándose que la pendiente de la recta cambiaba bruscamente a la mitad, aproximadamente en la concentración de 20 $\mu\text{g}/\text{l}$, se repitieron los conteos y se prepararon nuevos patrones a fin de determinar si había algún error en esos procedimientos que causaron el cambio de pendiente, los resultados fueron los mismos, por lo que se dedujo que la eficiencia del precipitante (APDC) no era la misma a bajas concentraciones que a altas concentraciones, aunque en la literatura no existe nada reportado sobre ello puesto que los investigadores que han trabajado con APDC y han reportado lo han hecho con un rango pequeño y a bajas concentraciones; en este caso como se trabajó con un rango amplio de 1 μg a 100 se pudo observar esta variación.

Del análisis preliminar se observó que las cantidades esperadas de mercurio estaban por debajo de 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ por lo que únicamente se tomó la parte inferior de la recta para elaborar los cálculos y las ecuaciones.

Una vez obtenidos estos resultados se hizo un viaje a Guadalajara, al Centro de Limnología del Lago de Chapala, con el fin de discutir con los encargados los resultados y compararlos con los métodos que tradicionalmente usan.

Se nos proporcionaron los resultados por absorción atómica que son los siguientes:

T A B L A 13

Elemento	Muestra mg/l					
	10	11	15	16	17	20* 21*
Mercurio	0.0019	0.0119	0.0248	0.0229	0.0176	
Plomo	0.0043	0.0047	0.0053	0.099	0.0023	
Silicio	10	10	21	5	6.6	
Escandio	0.0546	0.0420	0.0487	0.0562	0.0554	
Cadmio	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	
Arsénico	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.020	

* No se tienen los resultados por absorción atómica.

Si se comparan estos resultados con la Tabla 12, se nota que ambas técnicas son complementarias en cierto modo, hay grupos de elementos que son más fáciles de analizar por una técnica ó por otra, en rayos X de Fluorescencia se dan los resultados de Fierro, Niquel, Cobre y Zinc que no aparecen en los resultados por absorción atómica por lo que no es posible comparar. En

Silicio y Escandio se dan los resultados por absorción atómica pero no pudieron ser observados en Rayos X de Fluorescencia debido a su baja energía.

En el caso del Cadmio y del Arsénico los resultados se reportan como "menores que" 0.003 mg/l en el caso del Cadmio y "menores que" 0.001 en el caso del Arsénico. Este es el caso cuando las cantidades presentes en la muestra son menores que el límite de detección del equipo lo cual ocurre también en el caso de rayos X de fluorescencia, no son detectadas señales ni de Cadmio ni de Arsénico sin embargo, es posible que existan en muy pequeñas cantidades, para comprobarlo, el método de análisis por activación es el más adecuado. En el caso del Plomo los resultados difieren hasta en una orden magnitud.

Con el fin de determinar de una manera absoluta la precisión de nuestros resultados, se envió al Organismo Internacional de Energía Atómica la solicitud de participar en la ronda de intercomparación /AEA/W4.

El OIEA envió una muestra simulada de agua potable, misma a la que se le efectuaron los análisis tanto de los elementos de interés, por estar presentes en las muestras de agua del Lago de Chapala como en otros elementos para los cuales se contaba con series de patrones y en el caso del Selenio, como se señaló antes, se dedujo una curva teórica a partir de las curvas de efi-

ciencia para distintas concentraciones. Los resultados del análisis fueron enviados al Organismo Internacional de Energía Atómica, quien posteriormente envió la información de los valores reales de los elementos traza en la muestra.

En la Tabla 14 se muestra la comparación entre ambos valores.

T A B L A 14

Elemento	Valor Lab. RXF (mg/l)	Valor OIEA (mg/l)	Intervalo de Confianza (mg/l)
Cd	4.5	4.6	3.9 - 5.0
Cr	2.4	9.9	9.0 - 10.5
Co	7.8	2.2	2.1 - 2.1
Cu	25	25	22 - 26
Fe	97	97	91 - 102
Pb	9.3	24	20 - 25
Hg	1	2.2	1.8 - 2.7
Ni	1	2.2	2.8 - 4.0
Sc	7	11	9 - 17
Sn	5.0	52	43 - 57
V	12	5.8	4.9 - 10
Zn	48	48	43 - 54

Como se puede observar en la mayoría de los elementos, principalmente en los que se había ya trabajado en las muestras del

Lago de Chapala los resultados son buenos estando los valores obtenidos dentro del rango de precisión exigido por el OIEA para cada valor de concentración. En otros casos, los valores obtenidos, aunque fuera de rango, son aceptables para ese tipo de concentraciones. Solo en el caso del plomo se observa nuevamente una fuerte disparidad, esta vez nuestros valores son mayores que los reales por lo que se procedió a revisar el método desde la preparación de muestra y revisando exhaustivamente la bibliografía al respecto. Se concluyó que el error consistía en el incorrecto depósito del quelato de plomo dado que los patrones originalmente se prepararon en filtros con tamaño de poro de 0.8 μm el cual permitía el paso, de una fracción del precipitado de plomo por ser este de tamaño de partícula más fino que los demás metales. Utilizando para los patrones filtros con tamaño de poro de 0.45 μm se corrigió este error, logrando de esta manera confiabilidad en los resultados del análisis de plomo.

5.3. Cuantificación de Impurezas en Minerales de Uranio.

5.3.1. Medidas de las Intensidades.

Una vez seleccionada la fuente de excitación y calibrado el sistema para dicha fuente (de 0-16, 0-32 ó 0-64 KeV) se adquiere el espectro de rayos X de la muestra, fijando un tiempo de conteo de acuerdo a la concentración del o de los elementos por

analizar. Por regla general, se fijan tiempos de conteo de 500 ó 1000 segundos.

Con el programa GAØ - 2ØØ - 1 o manualmente, se fijan las regiones de interés (ROI), marcando 13 canales por pico, centrando muy bien dichos picos. Así mismo, se marcan regiones de fondos cercanas a los picos que estén libres de interferencias de otros picos. También se marca el ROI o los ROI de las líneas Compton. Una vez terminada la adquisición del espectro se obtienen los datos en el Teletipo.

Intensidad del pico = ROI (pico) = I_p

Intensidad neta = La intensidad neta es la que se obtiene al restar el fondo a la intensidad del pico.

I_F = Intensidad de fondo.

$$I_F = \frac{ROI(FONDO)_{Izq.} + ROI(FONDO)_{derecho}}{2}$$

entonces

$$I_N = I_p - I_F$$

Intensidad relativa Compton.

Ya que el efecto Compton y la absorción dependen de la densidad de la muestra, es posible corregir por absorción en forma indirecta, relacionando la intensidad del pico con la intensidad del Compton.

Así : I_N/I_C = Intensidad relativa Compton.

A la intensidad o ROI del Compton no es necesario restar fondo.

También es posible trabajar con la siguiente relación:

$$(I/I_C)_{\text{PICO}} - (I/I_C)_{\text{BLANCO}}$$

en donde:

I = ROI del pico sin restar fondo.

$(I/I_C)_{\text{BLANCO}}$ es la intensidad relativa Compton de una muestra (BLANCO) libre del elemento por analizar, tal como el cuarzo, sílica gel, etc, contada la intensidad en la posición del pico correspondiente.

Sin embargo, esta última relación solo es válida para muestras y patrones que no presentan grandes diferencias en densidades (matrices).

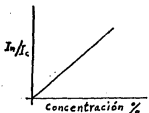
Para obtener una curva analítica confiable se requiere al menos de 4 patrones. Sin embargo, si se tiene la seguridad de obtener linealidad de la curva para determinado elemento, bastaría con un solo patrón.

En general, se ha observado que la mayoría de las curvas analíticas son rectas entre 0 y 1.0% siempre y cuando se trabaje con I_N/I_C contra la concentración correspondiente.

Sin embargo, es conveniente tener curvas analíticas para el mayor número posible de elementos o en su caso tener la curva de eficiencia de la fuente.

Para un mejor manejo de las curvas analíticas es conveniente ajustar dichas curvas por mínimos cuadrados, es decir, si:

$$Y = mx + b$$



$$m = \frac{ExY - \frac{Ex}{n} EY}{Ex^2 - \frac{(Ex)^2}{n}}$$

n = No. de puntos en la curva

$$r^2 = \frac{(ExY - \frac{Ex}{n} EY)^2}{(Ex^2 - \frac{(Ex)^2}{n}) (EY^2 - \frac{(EY)^2}{n})}$$

$$b = \bar{Y} - m\bar{x}$$

Una curva analítica será confiable si r^2 tiende a 1, es decir $r^2 = 0.99$ por lo menos.

La curva de eficiencia de una fuente nos representa la eficiencia de excitación de dicha fuente para cada elemento y se obtiene de la siguiente manera:

- 1.- Preparar patrones al 1.0% de un número crecido de elementos, de tal forma que se cubra un amplio rango de Z (No. atómico).
- 2.- Obtener las intensidades relativas Compton respectivas.
- 3.- Graficar Z vs I_N/I_C respectivamente.

La gráfica que se obtiene es una curva exponencial y se observa que a un determinado No. atómico la medida I_N/I_C es tan baja que tiende a cero y por lo tanto, la fuente no será útil para Z menores que dicha Z. (Ver curva de eficiencia del Cd-109).

La utilidad principal de estas curvas de eficiencia consiste en la opción de efectuar análisis sin empleo de patrones, simplemente interpolando en la curva, ya que algunas veces es difícil conseguir o preparar patrones de algunos elementos.

5.3.2. Problemas en los Análisis.

Esposor infinito.- El esposor infinito nos representa al esposor o la cantidad de muestra que nos garantiza una medida óptima de la intensidad, lo cual significa que ya no hay pérdida de energía en el aire.

Es muy importante conocer dicho esposor para saber que cantidad mínima de muestra es necesaria para el análisis.

Dicho esposor infinito se puede obtener teóricamente y va a de-

pender de la densidad de la muestra y la energía de emisión.

$$I - I_0 e^{-\rho u x}$$

ρ = densidad de la muestra

$$x(\text{cm}) = \frac{\ln I/I_0}{\rho u}$$

u = coeficiente de absorción másico.

Este espesor también se puede obtener experimentalmente midiendo las intensidades de una línea característica con cantidades crecientes de muestra, hasta obtener una intensidad constante. En general dicho espesor solo representará algunas micras o décimas de mm, aunque para algunas líneas energéticas puede aumentar sobre todo en matrices ligeras. Se ha calculado que 5 g de muestra son suficientes para tener el espesor infinito, aunque con la fuente de Am-241 es preferible utilizar cantidades mayores para evitar la dispersión en las paredes del portamuestra.

Cuando se tiene muy poca cantidad de muestra problema, si la concentración del elemento por analizar lo permite, se puede diluir la muestra para aumentar el volumen de muestra y así evitar problemas por espesor infinito.

Si la baja concentración del elemento no permite una dilución o bien, si a pesar de la dilución no se llega al espesor o cantidad de muestra deseada, es necesario pesar la muestra y obtener la curva analítica para ese peso. Así, se pueden obte-

ner curvas analíticas para 1,2,3, etc. gramos de muestra.

Con curvas analíticas para pesos menores que 2 g pueden o se presentan errores por la indefinición del Compton debido a la dispersión en el portamuestra.

Es posible hacer una corrección por peso de la muestra obteniendo el factor de corrección α .

$$I = I_0 e^{-\alpha (g_0 - g)}$$

g_0 = peso (o) = 5.0 g.

g = peso de la muestra.

Sin embargo, es laborioso calcular dicho factor α para cada caso y siempre es preferible una curva analítica para el caso concreto.

Interferencia de líneas.

Cuando en una muestra están presentes dos elementos que emiten sus líneas características a energías muy cercanas, siempre habrá una contribución mutua de intensidades. Por ejemplo si:

UL α = >13.613 KeV

RbK α = >13.394 KeV

Entonces, en el análisis del uranio en presencia de Rb debemos tener en cuenta la contribución del RbKa en la intensidad total medida de la línea La del uranio. Así:

$$I_N(UL\alpha)_R = I_N(UL\alpha)_M - \alpha_1 I_N(RbKa)_R$$

$$I_N(RbKa)_R = I_N(RbKa)_M - \alpha_2 I_N(UL\alpha)_R$$

entonces:

$$I_N(UL\alpha)_R = I_N(UL\alpha)_M - \alpha_1 (I_N(RbKa)_M - \alpha_2 I_N(UL\alpha)_R)$$

R = real

M = medida

α_1 y α_2 son los factores de corrección por interferencia del Rb en U y del U en el Rb respectivamente.

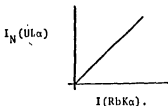
Estos factores pueden determinarse de la siguiente manera:

α_1 :

1.- Medir intensidades del RbKa y UL α con patrones de Rb al

1.0, 0.5, 0.2 y 0.14 libras del elemento uranio.

2.- Graficar $I_N(UL\alpha)$ vs $I_N(RbKa)$.



$$y = mx + b$$

$$\alpha = m + 0.18$$

Es decir que si $U_R = 0$

$$U_M = \alpha RbKa$$

o sea U_M es la contribución del Rb, entonces para todos los patrones

$$\alpha = \frac{I_N(U\text{La})}{I_N(\text{RbKa})}$$

y por lo tanto, dicho factor α es posible determinarlo con una o dos muestras del elemento interferente, siempre y cuando se tenga la seguridad de que se está en el rango de linealidad de las curvas analíticas y que esté libre del elemento interferido.

El factor α_2 se determina en forma similar.

Algunas veces para evitar la corrección de interferencia del Rb en uranio, se utiliza para el análisis cuantitativo de U su línea $L\beta_1$ y aún la línea $L\beta_2$, pero la línea $L\beta_1$, puede a su vez presentar interferencia de Mo.

En el análisis de Th en presencia de uranio o viceversa

$$\text{ThLa} = 12.966 \text{ KeV}$$

$$\text{ULa} = 13.613 \text{ KeV}$$

La diferencia en sus energías de emisión es de 0.647 keV y por lo tanto, no hay una interferencia apreciable entre estos elementos. Solo en el análisis de uno de ellos como traza

en minerales del otro sería necesario alguna corrección.
Lo mismo puede decirse de la interferencia del SrK α en ULa.

Efecto de refuerzo.- Este efecto se presenta cuando en una misma muestra están presentes dos elementos y la energía de emisión de la línea característica de uno de ellos es capaz de excitar la línea característica del otro elemento.

Ejemplo, sí:

$$\begin{aligned} \text{MoK}\alpha &= 17.443 \text{ KeV} \\ \text{ULl}\alpha &= 17.163 \text{ KeV} \end{aligned}$$

y si alguna muestra contiene estos dos elementos, entonces la energía del MoK α puede excitar la línea La del uranio, dada su arista de absorción.

Por lo tanto, en minerales de U asociados con minerales de Mo (caso frecuente en Chihuahua) se presenta este problema y para un análisis confiable de uranio, es necesario efectuar una corrección por el refuerzo del Mo en la línea ULa.

Así, el contenido real de U se va a ver aumentado por el refuerzo del Mo, entonces:

$$\% R(\text{U}_3\text{O}_8) = \% \text{ Calc } (\text{U}_3\text{O}_8) (1 - K I_{\text{Mo}})$$

$$I(\text{U})R = I(\text{U})M (1 - K I_{\text{Mo}})$$

R = real; M = medido; Calc = calculado.

Por lo tanto, para un análisis preciso de uranio es necesario calcular el factor de refuerzo del Mo en U.

Cálculo de K.- El factor K puede ser obtenido mediante una serie de muestras con Mo y U. Por ejemplo se puede utilizar la siguiente serie:

1.0% U_3O_8	+	0.5 % Mo
1.0% U_3O_8	+	1.0 % Mo
1.0% U_3O_8	+	2.0 % Mo
1.0% U_3O_8	+	3.0 % Mo
1.0% U_3O_8	+	4.0 % Mo

Se miden las intensidades $U\alpha$ y $MoK\alpha$ en cada patrón.

Se determina la I_N , I_N/I_C tanto del $U\alpha$ como del $MoK\alpha$.

A la intensidad del $MoK\alpha$ se le resta como fondo la intensidad que da una muestra al 1.0% libre de Mo, ya que la línea $MoK\alpha$ está interferida por la línea $L\beta$, del U.

Con la I_N/I_C del uranio se calcula el contenido aparente de U_3O_8 en dichos patrones.

Si

$$\% R(U) = \% Calc (U) (1-K I_N/I_C(Mo))$$

se puede calcular K

$$K = \frac{\% R(U) / \% Calc(U) - 1}{I_N/I_C (Mo)}.$$

Sin embargo, al graficar $\frac{R}{\text{Calc.}}$ con la $I_N/I_C(\text{Mo})$ se obtiene una curva exponencial y el uso de la curva tendría que ser gráfico. Para facilitar su uso, se puede graficar:

$\frac{R(\text{U}_3\text{O}_8)}{\text{Calc.}(\text{U}_3\text{O}_8)}$ contra $\ln I_N/I_C(\text{Mo})$ para obtener en este caso una recta. La pendiente de esa curva nos dará el valor de K.

Sin tomar en cuenta el último punto, $K = -0.107614$.

Corrección del efecto de refuerzo

Si:

$$\frac{R(\text{U}_3\text{O}_8)}{\text{Calc.}(\text{U}_3\text{O}_8)} = \frac{R}{\text{Calc.}} (1 - 0.1076 \ln I_N/I_C(\text{Mo}))$$

$$\frac{R}{\text{Real}} = ?$$

$$\frac{R}{\text{Calculado}} = 1.24288$$

$$I_N/I_C(\text{Mo}) = 6.0998$$

$$\ln I_N/I_C(\text{Mo}) = 1.8083$$

$$\frac{R}{\text{Real}} = 1.24288 (1 - 0.1076 \times 1.8083)$$

$$\frac{R}{\text{Real}} = 1.24288 \times 0.8054 = 1.001$$

Utilizando estas correcciones se calcularon las concentraciones de Uranio y Molibdeno a diversas profundidades en 2 barrenos de la mina "Las Margaritas" en el estado de Chihuahua, así como también las concentraciones de Fe, V y Zn, en el caso de estos últimos no hubo necesidad de efectuar correcciones por interferencias.

T A B L A No. 15

RESULTADOS DEL ANALISIS POR RAYOS X DE FLUORESCENCIA
MINA: LAS MARGARITAS, ESTADO DE CHIHUAHUA.

Muestra No.	Barreno No. 9 Profundidad en mts.	U %	Mo %	Fe %	V %	Zn %
1.	43-44	0.024	0.37	1.55	0.006	0
2.	44-45	0.077	3.08	1.90	0.011	0
3.	45-46	0.048	3.68	0.72	0.003	0.03
4.	46-47	0.039	1.47	0.43	0.005	0.03
5.	47-48	0.031	0.79	0.33	0.004	0.01
6.	48-49	0.033	1.69	0.33	0.004	0.02
7.	49-50	0.023	0.58	0.61	0.007	0.46
8.	50-51	0.024	0.230	0.33	0.006	1.08
9.	51-52	0.032	0.003	0.24	0.006	1.21
10.	52-53	0.009	0.004	0.23	0.003	0.16
11.	93.5-94.5	0.005	1.08	2.15	0.014	0.91
12.	94.5-95.5	0.036	1.54	0.57	0.008	4.45
13.	95.5-96.5	0.029	0.005	0.41	0.003	0.73
14.	96.5-97.5		0.57	0.30	0.005	0.47
15.	97.5-98.5		0.009	0.56	0.005	0.32
16.	98.5-99.5		0.009	7.5	0.016	0.22

Muestra No.	Barreno No. 11	U %	Mo %	Fe %	V %	Zn %
17.	69-70	0.033	0.007	0.44	0.014	0
18.	70-71	0.130	0.031	1.37	0.031	0
19.	71-72	0.11	0.056	4.00	0.022	0
20.	72-73	0.092	0.31	3.78	0.017	0.01
21.	73-74	0.22	0.52	3.30	0.021	0
22.	74-75	0.42	0.51	2.09	0.021	0
23.	75-76	0.23	1.09	3.47	0.031	0
24.	76-77	0.37	0.92	1.16	0.036	0
25.	99-100	0.098	0.012	0.73	0.007	0.02
26.	100-101	0.083	0.026	1.13	0.010	0.40
27.	102-103	0.11	0.014	0.64	0.005	1.04

6.- CONCLUSIONES.

La técnica de análisis de contaminantes metálicos por Rayos-X de Fluorescencia es una técnica efectiva para detectar bajas concentraciones en agua y partículas suspendidas en aire e impurezas en minerales de Uranio.

Su exactitud es absoluta puesto que es un método en el que se calibra con patrones cualitativa y cuantitativa-mente. La precisión que se puede esperar es de: $\sim \pm 10\%$ en cantidades ~ 1 ppm.

La rapidez del análisis y la sencillez de preparación la hacen adecuada para el análisis de gran cantidad de muestras lo cual puede ser de gran ayuda tanto en los análisis de monitoreo rutinarios como en los estudios epidemiológicos de investigación y métodos de control en minerales.

BIBLIOGRAFIA

1. Bertin, E.P. "Principles and Practice of X-Ray Spectrometry Analysis" Ed. 2. Plenum Press, N.Y. 1975.
Bonner, N.A., Bazan F., Camp D.C., Lawrence Livermore Laboratory Chemical Instrumentation, 6(1)p. 1-36 1975.
2. Botello Alfonso V. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. UNAM. "La Contaminación en el Mar". Ciencia y Desarrollo No. 43 año VIII, 1982.
3. Cano C. Octavio, Pastrana de R. Laura. Instituto de Física, UNAM. Revista Mexicana de Física Vol. XI, 2.3. 1968 p. 80-95.
4. Ehlers Víctor M., Steel Ernest W. "Saneamiento Urbano y Rural". Editorial Interamericana. 6a. Ed. 1966.
5. Florkowski T., Hlynska B., Prorek S. "X-Ray Fluorescence Techniques in Analysis of Environmental Pollutants". Measurement, Detection and Control of Environmental Pollutants. Proceedings of an international symposium on the development of nuclear based techniques for the measurement, detection and control of environmental pollutants held, by IAEA in Vienna 15-19 March 1976.
6. Frankel Richard S. "Nondispersive X-Ray spectrometers. American Laboratory. May. 1969.
7. Geldiary R., Uysal H "Accumulation and distribution of trace metals and radionuclides in Marine Organisms in the Izmir bay Area, Tirkey" Trace contaminants of Agriculture, and food in developing countries. IAEA, Vienna 1976.
8. Gray A.L. "Automatic X-Ray analytical instrument for the chemical laboratory" Advan. X-Ray Anal. 1972, 15, 135-96.
9. Guizerix J., Margarita R., Gaillard B., Calmels P., Carompt P., Beaudouin G., Radioisotope Applications Section Nuclear Research Centre. Grenoble. "Recent Developments in the use of tracer techniques for environmental protection". IAEA-CN-401 101 p. 90-92.
10. Hebbert K., Y. Lav, Henry A. Droll. P. Lot. "Ammonium 1-Pyrrolidine D. Thio-Carbamate as Reagent for isismuth. Anal. Chem. 56 1971. p. 7-16.
11. Hiroshi Tominaga, Japan Atomic Energy Research Institute. "Rapid Determination of Multi-Elements in thin specimens by X-Ray Spectrometry. Nuclear Instruments and Methods 114 1974, p. 65.

12. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, "Radiation Techniques for Watter use Efficiency Studies" Results of a five year coordinated research programe of the joint DAO/IAEA. Division of Atomic Energy in Food Agriculture.
13. International Atomic Energy Agency, Vienna Austria. Joint FAO/IAEA. Div. of Atomic Energy in food and Agriculture "Radioisotope Studies of some effects and interactions of trace contaminants". Report of a meeting on isotropic tracer-aided studies of the biological did effects of forcing chemical residues in food and agriculture. Held in Vienna, 5-9 April 1976.
14. James, Gerard W., "Uranium Analysis X-Ray Spectrometry" Analytical Chemistry Vol. 49, N° 7 June 1977 pág. 967-968.
15. Jenkins Ron "An introduction to X-Ray Spectrometry" Heyden and Sons Ltd. 1974.
16. Jenkins Ron, Gould R.W., Gedeke D. "Quantitative X-Ray Spectrometry". Marcel Kodkev Inc. New York 1981.
17. Jenkins Ron. DeVries J.L., "Practical X-Ray Spectrometry" Philips Technical Library 1973.
18. Jenkins Ron, De Uries, J.L., "Worked examples in X-Ray Spectrometry" Philips Technical Library. 1978.
19. Kevex Corporation "Analytical Methods for Energy Dispersion X-Ray Spectrometry" Analytical Applications Laboratory Kevex Corporation. Burlingame, Cal. Ed. 2 Nov. 1969.
20. Kikkert J.N. Philips Gloeilampentabrieken, The Netherlands 21 March 1980. Philips Mexicana S.A. de C.V., Div. Sistemas Profesionales.
21. Kiss I., Koltay E., Szabó G.Y. Mézzavos A., Laszló S., Godeny S. "Proton induced X-Ray Emission as a tool for analysing biological and atmospheric samples. Atomki Közlemények 22 1980, 321, 333.
22. Kneip Theo. J. Laurer Gerard R. New York University Medical Centre. "Isotope Exited X-Ray Fluorescence" Analytical Chemistry. Vol. 44 No. 14. Dec. 1972.
23. La Brecque John. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas "An Improves Sample Preparation and Analysis's Technique for the Determination of Minor Elements in Catalytic Materials by Radioisotope Induced X-Ray Fluorescence Advances in X-Ray Analysis Vol. 24 p. 393-395.

24. Mamuro Tetsuo. Radiation Center of Osaka Prefecture. Sakai. Japan. "Multi-element analysis of airborne dust by X-Ray Fluorescence spectrometry" X-Sen Bouseki no Shinpo. Jan. 1979 No. 10, p. 67-69.
25. Mills John C., Turner K.C., Roller P.W., Bethcer, C.B. "Energy Dispersive Analysis Uranium Ores". X-Ray Spectrometry 10, 3 (1981) pp. 131-137.
26. Ong. P.S. Lund P.K., Littou C.E. Itchell B. A. University of Texas. M.D. Anderson Hospital "An energy dispersive system for the analysis of trace elements in human blood serum". Advances in X-Ray Analysis. Vol. 16. p. 124.
27. Ortec. "Tube excited X-Ray Fluorescence Analysis of Phosphate Rock. Teta analysis Summary. April 11, 1975.
28. Pérez Novara Ana María, ININ, Análisis de Contaminantes Atmosféricos por Rayos-X de Fluorescencia. Informe Técnico Interno A II - 82 - 36, marzo 1982.
29. Pérez Novara Ana María, ININ. Técnica de Preparación de Patrones de Calibración para Análisis de Contaminantes Atmosféricos por Rayos-X de Fluorescencia. Informe Técnico Interno AII - 82 - 5, Febrero de 1982.
30. Pérez Novara Ana María, ININ. Preparación de Muestras para Análisis de Aguas por Rayos-X de Fluorescencia. Reporte Técnico Interno AII-82-6, Febrero de 1982.
31. Pérez Novara Ana María, ININ. Análisis de Contaminantes en Agua por Rayos-X de Fluorescencia. Informe Técnico Interno. AII-82-42, Marzo de 1982.
32. Pérez Novara Ana María, ININ. Análisis de Contaminantes en Plantas. Revisión Bibliográfica. Informe Técnico Interno. GST-001-85, Enero de 1985.
33. Pérez Novara Ana María, ININ. Análisis de Contaminantes Metálicos por Rayos-X de Fluorescencia. Preparación de Muestras. Informe Técnico Interno. GSTN-002-85, abril de 1985.
34. Pérez Zapata Aura Judith. Laboratorio de Biología Celular de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. "La Contaminación por Plomo en Contzacoalcos, Ver." Ciencia y Desarrollo, Septiembre-Octubre 1983 Año IX p. 80.
35. Philips Mexicana, S.A. de C.V. Division sistemas Profesionales "Application Laboratory for X-Ray and Nuclear Analysis. 1970.
36. Piorek S. Institute of Physics and Nuclear Techniques. Krakow, Poland. "Solving of some environmental pollution problems by X-Ray Fluorescence analysis". J. Radioanal. Chem. V. 58 (1-2) p. 373-380 (1980).

37. Pradzynsky A.M., Henry R.E., Dropper Jr. E.L. "Determination of ppb concentrations of Uranium Thorium and Molybdenum in water using APDC preconcentration and radioisotope excited Energy Dispersive X-Ray Emission spectrometry. Proceedings ERDA X and Gamma Ray Symposium. Ann. Arbor. Mi., May 19-26 1976.
38. Pradzynsky A.M., Henry R.F., Stewart J.S. "Determination of ppb concentrations of transition metals by Radioisotopes-Excited Energy-Dispersive X-Ray Emission Spectrometry". Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 32 (1976) 219-228.
39. Radcliffe Dennis. Department of Geology. University of Georgia, Analytical Letters. 3 (11), 573-578 (1979).
40. Rhodes J.R. Radioisotope X-Ray Spectrometry. The Analyst 91 (1966) p. 683.
41. Rhodes J.R. "Energy Dispersive X-Ray Spectrometry for multi-elemental Pollution Analysis" American Laboratory July 1973.
42. Van Espen P., Adams F. Department of Chemistry. University of Antwerpen (UIA). Analysis of Size-fractionated air particulate matter by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Bull. Soc. Chim. Belg. Vol. 90 N° 4. 1981.
43. Van Grieken R., Robberocht H., Shani J., Van Duck P. and Vos L. "Energy Dispersive X-Ray Fluorescence for Direct Trace analysis of biomedical and environmental samples". Dept. of Chem. University of Antwerp (UIA) Belgique. X Ray Fluorescence (XRF and PIXE) in Medicine. Field Educational Italia 1982 159-178.
44. Van Grieken R., Van de Velde R., Robberacht H., "Water Samples preparation A. Review". Anal. Chim. Acta, 111, 137-143.
45. Valković V. "Trace Element Analysis". Taylor and Francis LTD. 1975.
46. Valkovic V. Samples Preparation Techniques in trace Elemental Analysis by X-Ray Emission spectroscopy International Atomic Energy Agency, Vienna 1983.
47. Woldseth R., "All you ever wanted to know about X-Ray Energy Spectrometry". KeveX Corporation. Burlingame. California. 1973.
48. Wood Warren G. "X-Ray Spectroscopy Reborn". Industrial Research. Oct. 1972, p. 38-40.