

7  
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"IDENTIFICACION DE ELEMENTOS  
CONTAMINANTES EN LA ATMOSFERA DE LA  
CIUDAD DE MEXICO, UTILIZANDO EL  
METODO PIXE"

T E S I S  
PARA OBTENER EL TITULO DE  
F I S I C O  
P R E S E N T A  
RAUL VENANCIO DIAZ GODOY

ASESORES ININ.—M. EN C. FRANCISCA ALDAPE UGALDE  
UNAM.—DR. JORGE RICKARDS CAMPBELL

MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1990



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

### INTRODUCCION

#### CAPITULO I. - ORIGENES, ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE PIXE EN NUESTRO PAIS.

- 1.1. - ORIGENES DE LA TECNICA PIXE.
- 1.2. - ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA TECNICA PIXE EN NUESTRO PAIS.

#### CAPITULO II. - PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DEL ANALISIS ELEMENTAL DENOMINADO PIXE.

- 2.1. - PROCESO FUNDAMENTAL.
- 2.2. - ESPECTRO CARACTERISTICO.
- 2.3. - IDENTIFICACION DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN EL ESPECTRO.
  - 2.3.1. - RADIACION DE FONDO CONTINUO.
    - A). - BREMSSTRAHLUNG DEBIDO AL PROYECTIL.
    - B). - BREMSSTRAHLUNG DEBIDO A ELECTRONES SECUNDARIOS.
  - 2.3.2. - INTERFERENCIA DE LOS PICOS EN EL ESPECTRO DE RAYOS-X.
    - A). - PICOS DE ESCAPE.
    - B). - PICOS SUMA.
    - C). - SUPERPOSICION DE PICOS.
- 2.4. - METODOS USUALES DE ANALISIS.
  - 2.4.1. - METODO GRAFICO.
  - 2.4.2. - METODO TEORICO.

2.5. - MEDIDA DE LOS RAYOS-X PRODUCIDOS.

2.5.1. - MEDIDAS ABSOLUTAS.

2.5.2. - MEDIDAS RELATIVAS.

2.6. - SENSITIVIDAD DEL METODO.

CAPITULO III. - EQUIPO Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADA EN ESTE ESTUDIO.

3.1. - EQUIPO Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA EL MONITOREO DE AEROSOLAS AMBIENTALES.

3.2. - EQUIPO Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADA EN LA IRRADIACION DE LAS MUESTRAS.

CAPITULO IV. - DATOS EXPERIMENTALES.

CAPITULO V. - RESULTADOS, CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

BIBLIOGRAFIA.

## INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de la revolución industrial nuestro planeta ha registrado graves problemas de contaminación<sup>(1)</sup>. La atmósfera ha recibido una gran cantidad de gases nocivos que han sido emanados y lanzados por las fábricas; las mismas han arrojado también desechos tóxicos dentro de arroyos, ríos lagos y mares. Los automóviles han consumido combustible irrecuperable y viciado el ambiente con sus residuos. En nombre del progreso los bosques han sido devastados, los lagos envenenados con pesticidas y los acuíferos subterráneos agotados por bombeo. Por décadas los científicos han advertido de las posibles consecuencias de toda esta serie de descuidos que perjudican al planeta. Es pues imperativo invertir tiempo en estudiar la cantidad relativa o absoluta de elementos contaminantes que han sido emitidos a la biósfera. Estos estudios fueron comenzados desde hace algunos años en diversos países, en algunos de ellos para justificar la detección inmediata de las fuentes de contaminación y en algunos otros para ayudar a regularla o prevenirla.

En lo que a nuestro país concierne se observa contaminación a lo largo de las costas, en ríos, lagos y bosques, pero el problema más crítico se encuentra en la atmósfera de la ciudad de México. Además los datos de tipo científico para establecer la relación entre contaminantes ambientales y riesgos en la salud pública son insuficientes a nivel mundial y principalmente en

nuestro país. Por otra parte los patrones a la exposición de contaminantes se fijan sin bases científicas adecuadas. En consecuencia es necesario realizar trabajos que aporten datos veraces y científicamente confiables respecto de los contaminantes atmosféricos, con el propósito de sentar las bases para establecer niveles permisibles y de reglamentar el control sobre los mismos. El análisis elemental de muestras contaminantes del aire es un problema único. La cantidad total de materia es ordinariamente pequeña, pero la muestra contiene un gran número de elementos dentro de un amplio intervalo de números atómicos y en gran variedad de concentraciones. Las concentraciones máximas normalmente esperadas en muestras ambientales son del orden de unos cuantos cientos de microgramos por centímetro cúbico. De lo anterior se concluye que el esquema de análisis requerido debe tener las siguientes características: registrar muchos elementos de interés simultáneamente, tener una alta sensibilidad para asegurar y proporcionar resultados confiables para aquellos elementos de bajas concentraciones presentes en la muestra, aún en la presencia de cantidades abundantes de otros elementos.

Diversas técnicas han sido utilizadas para estudiar muestras de contaminantes atmosféricos provenientes del aire<sup>(2)</sup>. Sin embargo ninguna de ellas reúne por sí sola todas las exigencias del análisis requerido. En la actualidad debido al desarrollo de detectores de alta resolución de Si-Li una nueva técnica fue

propuesta<sup>(8)</sup> la cual consiste en irradiar con partículas cargadas (protones) una muestra e inducir la emisión de rayos-x en ella. Para el estudio de contaminantes atmosféricos la técnica se combina con un filtro integral o un impactor de cascada.

Este trabajo resume brevemente la historia de PIXE, menciona la infraestructura necesaria para la realización de la técnica, describe la determinación de algunos parámetros necesarios para enfocar la técnica en estudios de contaminantes atmosféricos, establece los principios fundamentales del análisis elemental utilizando PIXE, describe el sistema de colección, muestra los espectros encontrados para un periodo de tiempo y a partir de ellos determina los elementos presentes, relacionándolos de tal manera que permiten obtener cierta información a través de las gráficas.

## CAPITULO I. - ORIGENES, ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE PIXE EN NUESTRO PAIS.

### 1.1- EL ORIGEN DE LA TECNICA PIXE.

La más reciente de las técnicas basadas sobre la detección de rayos-x es el análisis PIXE(PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION). Se sabe que los rayos-x fueron descubiertos por ROENTGEN en 1895, quien a lo largo de un año las aplicó a radiografías médicas e industriales. Después de este hecho, las investigaciones por diferentes científicos continuaron en este aspecto, surgiendo nuevos descubrimientos e innovaciones. Algunos de los más relevantes son por ejemplo el descubrimiento de las orillas de absorción y de las líneas de emisión por BARKLA en 1911; MOSLEY descubrió una nueva ley que lleva su nombre, en 1912, la que relaciona la frecuencia de radiación característica con el número atómico del elemento emisor. Con ello se inicia la posibilidad de identificar un elemento químico a partir de su espectro de rayos-x. Esta técnica denominada fluorescencia de rayos-x (XRF) comienza a aplicarse a partir de 1920 estableciéndose comercialmente a mediados de 1950, utilizando detectores dispersivos (difracción de BRAGG en un cristal móvil y detectores proporcionales). En los 60's la industria electrónica da un gran paso al desarrollar detectores semiconductores de Si-Li de alta resolución y de electrónica de bajo ruido. En 1970 JOHANSSON<sup>(3)</sup>



sugirió y demostró que la combinación de protones en la región de energía de Mev para excitación, respaldada además por una alta sección transversal de choque producida por protones, con detectores de detección dispersiva en energía ya mencionados era capaz de detectar muchos elementos simultáneamente a nivel de  $10^{-12}$  gramos. Constituyéndose de ésta manera una poderosa técnica de análisis multielemental de alta sensibilidad aplicándose desde entonces a diversos campos para resolver problemas de carácter industrial, biológico, médico y recientemente a estudios de contaminación ambiental.

#### 1.2. - ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA TÉCNICA PIXE EN NUESTRO PAÍS.

En tanto que durante la década de los 70's se desarrollaba ampliamente la técnica PIXE en diversos países, en el nuestro se iniciaban los primeros experimentos<sup>(4-13)</sup> aplicando este importante método de análisis multielemental. Los primeros experimentos fueron encaminados a realizar estudios de factibilidad de la técnica, por ejemplo se realizaron pruebas, para investigar tipos de soportes, espesores de los mismos y sus características, con el objeto de optimizar los resultados<sup>(4,12,13)</sup>. Se hizo un estudio de evaluación de la sensibilidad del método para aceleradores de baja energía debido al bajo costo de mantenimiento y operación de estas máquinas<sup>(9)</sup>. Se estudió el proceso de preparación de la muestra

donde los sustratos de alta pureza son difíciles de obtener. Así se llegó a la conclusión de que la técnica puede introducirse no sólo en laboratorios nucleares donde se cuenta con TANDEMS VAN DE GRAAFFS que están siendo subutilizados por la comunidad nuclear, sino también en laboratorios que cuentan con aceleradores de baja energía dedicados a la investigación en física atómica y nuclear.

En el Centro Nuclear de México (CININ) los experimentos para desarrollar esta técnica se iniciaron en 1975 aprovechando que éste contaba con un acelerador TANDEM VAN DE GRAAFF de mayor energía que el del IFUNAM y que los estudios sobre factibilidad para introducir esta técnica en laboratorios como éste ya se habían realizado en aquél lugar.

Esto permitió complementar algunos de los estudios realizados en el INSTITUTO DE FISICA con los realizados en el Centro Nuclear y viceversa. Desde entonces la técnica ha sido aplicada para resolver diversos problemas. Se han estudiado muestras de agua, sangre, obsidiana<sup>(14)</sup>, problemas en superficies metálicas, obteniéndose en todos ellos resultados aceptables. Lo que ha permitido adquirir habilidad y experiencia en el manejo de la misma.

Desde hace algunos años se sabe que la técnica PIXE en combinación de sistemas adecuados de muestreo de aire, permite determinar la concentración, tamaño, forma y origen de los elementos que contaminan la atmósfera de una cierta región. Bajo

esta consideración en ~~1966~~ F. ALDAPE<sup>(16)</sup> orienta esta técnica al estudio de aerosoles atmosféricos con el objeto de usarla como una opción dentro de los métodos analíticos en estudios de contaminantes atmosféricos. Actualmente se realizan diversos experimentos sobre muestras ambientales para conocer la composición elemental, la concentración de cada elemento y el comportamiento de los contaminantes en un cierto periodo de tiempo. El presente trabajo forma parte del programa de estudios de contaminantes que se tiene en este proyecto.

## CAPITULO 11. - PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DEL ANÁLISIS ELEMENTAL DENOMINADO PIXE.

### 2.1. -PROCESO FUNDAMENTAL.

El principio de la espectroscopía de rayos-x consiste en la excitación del blanco por un haz de protones o partículas cargadas y subsecuentemente la detección de los rayos-x producidos en el blanco. El proceso físico de interacción se realiza cuando un blanco es bombardeado con protones o iones más pesados y estos interactúan con los electrones de las capas o subcapas de los átomos que lo forman; debido a este mecanismo se crean vacancias en las capas electrónicas más internas de los mismos. Este proceso es conocido como ionización o excitación del átomo. La vacancia creada en la estructura atómica será ocupada inmediatamente por otro electrón de alguna de las capas superiores. Al tomar lugar esta transición simultáneamente habrá una emisión de energía en forma de radiación electromagnética. Esta energía corresponde a la diferencia de energía entre los dos orbitales en cuestión. Este segundo y último proceso se llama emisión, ver FIGURA No.1.

Estos procesos dan lugar a transiciones, mismas que en la literatura<sup>(17)</sup> son representadas como se observa en la FIGURA No.2. En ésta se distinguen: la serie K que esta formada por la línea de rayos-x que resultan de transiciones a la capa K. La serie L que esta formada por aquellas que resultan de transiciones

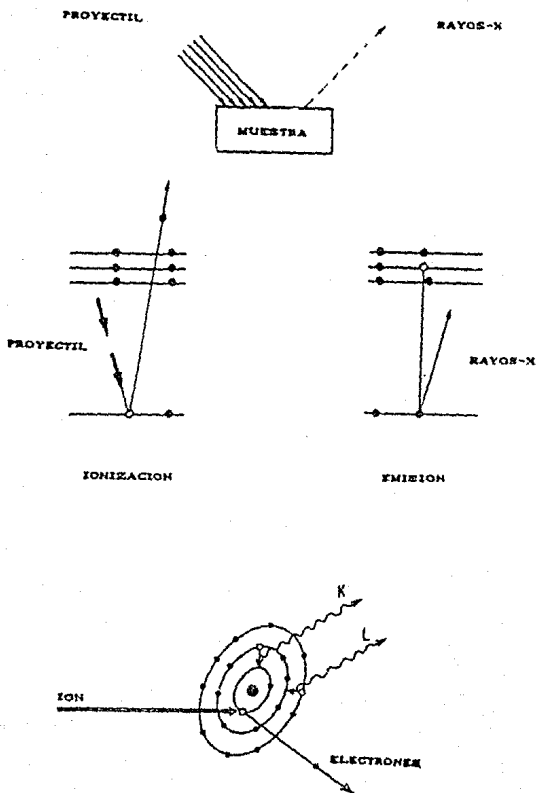


FIGURA No. 1.-PRODUCCION DE RAYOS-X, IONIZACION Y EMISION.

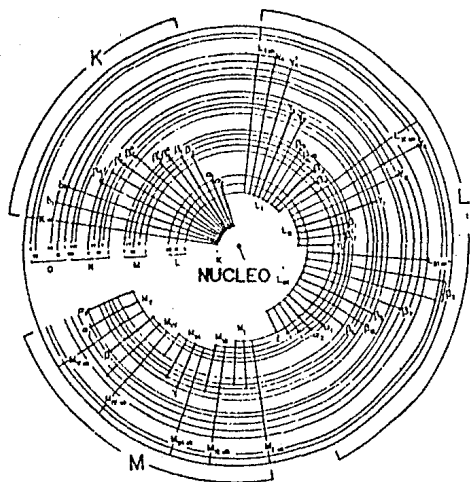


FIGURA No. 2.- MODELO ATOMICO DE LAS TRANSICIONES PERMITIDAS, CON SU NOTACION CONVENCIONAL.

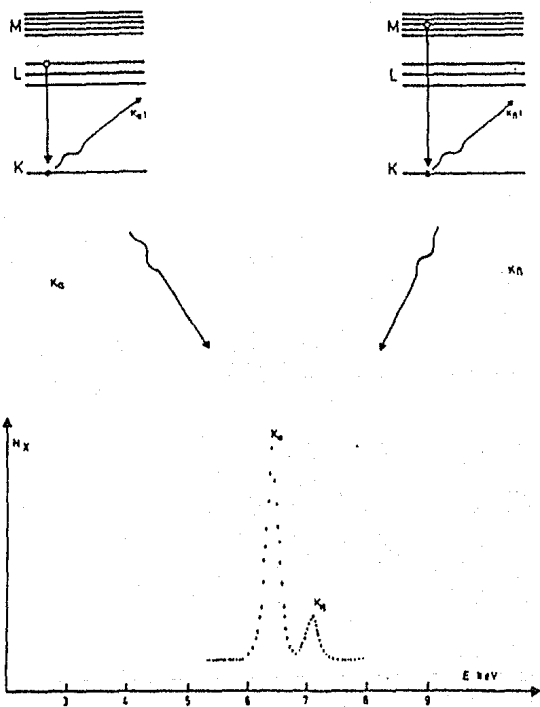


FIGURA No. 3.- ESTRUCTURA DE LAS TRANSICIONES.

a la capa L y la serie M que resulta de las transiciones a la capa M. Si la transición a la capa k es de la capa l, el correspondiente rayo-x será llamado  $K_{\alpha}$ , mientras que si proviene de la capa m será llamado  $K_{\beta}$  (ver FIGURA No. 3). Tanto la  $K_{\alpha}$  como la  $K_{\beta}$  tendrán una estructura fina, esto es,  $K_{\alpha}$  esta realmente compuesta de dos líneas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , ver FIGURA No. 2, cuya diferencia de energía es pequeña. Estas líneas de rayos-x son características de cada átomo. La detección de estos rayos-x es la base del análisis PIXE.

## 2.2. - ESPECTRO CARACTERÍSTICO.

Cuando un ion positivo interactúa con los átomos del blanco se producirán diferentes tipos de reacciones con la subsecuente emisión de sus productos. Existe una probabilidad relativamente alta<sup>(18)</sup> entre estos de obtener rayos-x; radiación en la cual estamos interesados.

Los rayos-x característicos emitidos por la muestra pueden ser medidos simultáneamente con un detector de Si(Li) dispersivo en energía. Los pulsos eléctricos generados en el detector debido a estas radiaciones serán, después de pasar por algunos módulos electrónicos (ver capítulo III), registrados en el multicanal (analizador de altura de pulsos), obteniéndose en éste una gráfica cuyos fotopicos son las líneas de rayos-x característicos de los elementos contenidos en la muestra, ver FIGURA No. 4; en ésta la



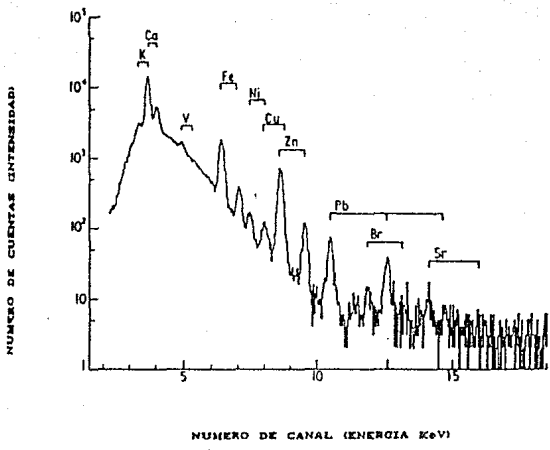


FIGURA No. 4.- ESPECTRO CARACTERISTICO DE RAYOS-X.

energía es representada en el eje horizontal mientras que la intensidad se representa en el eje vertical. Esta gráfica es conocida comúnmente como espectro.

La posición del pico en el eje horizontal define al elemento y el área bajo el pico (multiplicada por ciertos factores) la abundancia de éste.

### 2.3. - IDENTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN EL ESPECTRO.

En estos espectros las líneas pueden ser identificadas a partir de la simple verificación de su energía y su comparación con tablas apropiadas. Esto se consigue a través de la relación canal-energía, la cual puede ser determinada con una fuente radiactiva calibrada (americio 241) ubicada en el sitio donde serán colocados los blancos (muestra). Los grupos de partículas de la fuente con energías bien definidas permite asociar a cada canal una energía bien definida. Así una vez conseguida esta calibración en un espectro producido por una muestra desconocida podrá asociarse una energía a cada fotopico presente en él, de acuerdo a su posición y en consecuencia identificar el elemento.

Idealmente para conocer la abundancia del elemento basta calcular el área bajo la curva, sin embargo existen efectos que obstaculizan el cálculo de ésta en cada pico, estos mismos efectos dificultan también la identificación de los elementos.

energía es representada en el eje horizontal mientras que la intensidad se representa en el eje vertical. Esta gráfica es conocida comúnmente como espectro.

La posición del pico en el eje horizontal define al elemento y el área bajo el pico (multiplicada por ciertos factores) la abundancia de éste.

### 2.3.- IDENTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN EL ESPECTRO.

En estos espectros las líneas pueden ser identificadas a partir de la simple verificación de su energía y su comparación con tablas apropiadas. Esto se consigue a través de la relación canal-energía, la cual puede ser determinada con una fuente radiactiva calibrada (americio 241) ubicada en el sitio donde serán colocados los blancos (muestra). Los grupos de partículas de la fuente con energías bien definidas permite asociar a cada canal una energía bien definida. Así una vez conseguida esta calibración en un espectro producido por una muestra desconocida podrá asociarse una energía a cada fotopico presente en él, de acuerdo a su posición y en consecuencia identificar el elemento.

Idealmente para conocer la abundancia del elemento basta calcular el área bajo la curva, sin embargo existen efectos que obstaculizan el cálculo de ésta en cada pico, estos mismos efectos dificultan también la identificación de los elementos.

Los efectos mencionados son : La radiación de fondo continuo y la interferencia de otros picos del espectro.

#### 2.3.1. - RADIACIÓN DE FONDO CONTINUO.

La información total obtenida en un espectro incluye la que proviene de la matriz, que es el material en el cual se encuentra inmersa la sustancia sujeta a análisis. A esta información se le llama radiación de fondo continuo o BREMSSTRAHLUNG (ver FIGURA No.5) y se origina por:

A). - BREMSSTRAHLUNG DEBIDO A ELECTRONES SECUNDARIOS (REGIÓN I EN LA FIGURA No.5).

B). - BREMSSTRAHLUNG DEBIDO AL PROYECTIL (REGIÓN II FIGURA No.5).

A). - BREMSSTRAHLUNG DEBIDO A ELECTRONES SECUNDARIOS. - En la FIGURA No.5 se observa que la mayor contribución a la radiación de fondo continuo se debe a la deflexión ocasionada por el campo eléctrico del núcleo sobre los electrones secundarios que fueron producidos al interaccionar el proyectil con los átomos de la matriz, tal como se observa en la FIGURA No.4.

En este efecto la producción relativa de electrones secundarios es importante de considerar ya que estos determinan una mayor o menor contribución de BREMSSTRAHLUNG lo que hace necesario reducir la producción relativa de éstos, lo que se logra con un blanco extremadamente delgado, de tal manera que los electrones

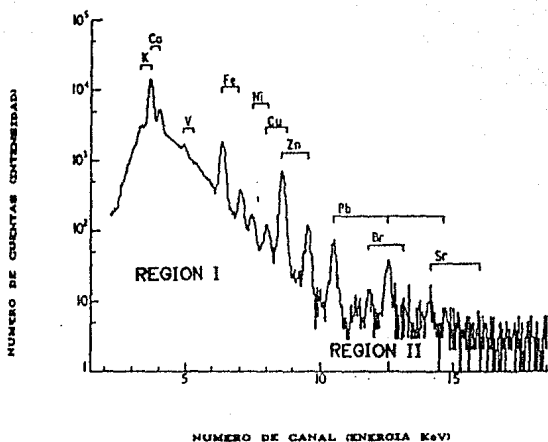
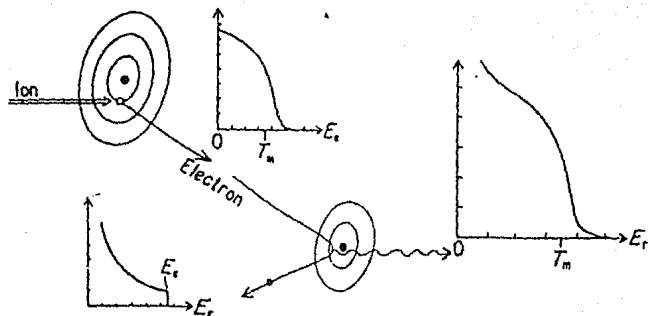


FIGURA No. 5.- ESPECTRO CARACTERISTICO DE LA RADIACION DE FONDO CONTINUO, MOSTRANDO LAS REGIONES FUNDAMENTALES.



$E_s$ .- ELECTRONES SECUNDARIOS CON ENERGIA  $E_s$ .  
 $E_r$ .- ENERGIA DE RADIACION.  
 $T_m$ .- MAXIMA ENERGIA TRANSFERIDA POR UN PROYECTIL  
 A UN ELECTRON.

FIGURA No. 6.- PRODUCCION DE BREMSSTRAHLUNG DEBIDO A ELECTRONES SECUNDARIOS.

tengan una alta probabilidad de salir del blanco sin producir BREMSSTRAHLUNG. Sin embargo el espesor ideal necesario, para reducir totalmente este efecto, es tan pequeño que sería extremadamente difícil de preparar y manejar<sup>(13)</sup>.

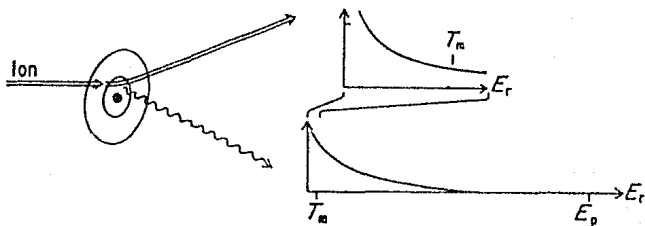
B). - BREMSSTRAHLUNG DEBIDO AL PROYECTIL.- Este fondo es el resultado de la desaceleración del proyectil al interaccionar con los átomos de la matriz<sup>(13)</sup>, tal como se observa en la FIGURA No. 7.

Experimentalmente la sección transversal para este proceso se representa como<sup>(10,20,21)</sup>:

$$\frac{d\sigma_r}{dE_r} = C \frac{Z^2 Z_1^2 A_1}{E E_r} \left[ \frac{Z}{A} - \frac{Z_1}{A_1} \right]^2 \quad (2.2)$$

donde:  $Z$ ,  $A$ ,  $E$  son la carga, masa y energía del proyectil y  $Z_1$ ,  $A_1$ , la carga y masa de los átomos de la matriz. Con  $E_r$  la energía de la radiación producida en este evento y  $C$  como factor variable<sup>(21)</sup>.

En esta relación se observa que la producción de BREMSSTRAHLUNG DEBIDO AL PROYECTIL crece cuando la energía del proyectil decrece, tal como se observa en la misma FIGURA No. 7. Por otra parte si en la relación 2.2 la razón  $Z/A$  es la misma tanto para el proyectil como para los átomos de la matriz este fondo desaparece.



$E_e$ . - ELECTRONES SECUNDARIOS CON ENERGIA  $E_e$ .  
 $E_r$ . - ENERGIA DE RADIACION.  
 $T_m$ . - MAXIMA ENERGIA TRANSFERIDA POR UN PROYECTIL  
 A UN ELECTRON.

FIGURA No. 7.- BREMSSTRAHLUNG DEBIDO AL PROYECTIL.



### 2.9.2. - INTERFERENCIA DE LOS PICOS EN EL ESPECTRO.

Otro efecto que debe ser tomado en cuenta en el análisis de los espectros característicos de rayos-x, es la interferencia de los picos, distinguiéndose en ésta los picos de escape, picos suma y la superposición de líneas.

A). - PICOS DE ESCAPE.- Los picos de escape son importantes de considerar ya que aparecen en el espectro de rayos-x, dando lugar a confusiones en la identificación de los rayos-x característicos presentes en el blanco. Los picos de escape aparecen cuando los rayos-x provenientes de la muestra llegan a la zona sensible (Si) del detector existiendo la probabilidad de no ser absorbidos para producir fluorescencia en ella, escapando de ésta. La probabilidad de escape aumenta cuando la energía de los rayos-x característicos es mayor que la energía de la orilla de absorción K del silicio (1.038 keV). Por lo que si la energía del rayo-x característico es  $E$  la energía del pico de escape será  $(E - 1.038 \text{ keV})$  <sup>(17,22,40)</sup>.

B). - PICOS SUMA .- Cuando en el detector los rayos-x característicos depositan su energía en un tiempo menor al tiempo de respuesta y resolución del detector y electrónica asociada, se suceden los picos suma; es decir si dos fotones son detectados simultáneamente se forma un pico suma con ellos, apareciendo el

pico en el espectro con una energía que es la suma de los dos. Este efecto sucede comúnmente para una razón de conteo de los rayos-x mayor de 5000<sup>(21)</sup> cuentas por segundo, evitándose al trabajar con una razón de conteo menor.

C). - SUPERPOSICIÓN DE LINEAS. - La superposición de líneas ocurre cuando se detectan líneas de rayos-x característicos de elementos diferentes con energía semejante. Los casos más frecuentes en PIXE son las interferencias  $K_{\beta}$  (z) con las líneas  $K_{\alpha}(z+1)$  para los elementos con  $18 < z < 30$ . Otras superposiciones de líneas menos frecuentes ocurren cuando una línea L de un elemento pesado coincide en energía con los rayos-x K de un elemento ligero. Al realizar el análisis cuantitativo estos tipos de interferencias tienen que ser eliminadas y esto se facilita cuando el traslape entre los picos permite al menos identificar los máximos así que la separación pueda hacerse mediante un método gráfico<sup>(23)</sup>.

#### 2.4. - METODOS USUALES DE ANÁLISIS.

Para realizar un análisis cuantitativo preciso, además de tomar en cuenta conceptos como son las diferentes clases de fondo e interferencia de los picos deben de manejarse métodos de deconvolución y sustracción del fondo, que nos permita identificar los picos característicos de los diferentes elementos presentes en el espectro de rayos-x de la muestra en estudio. Los métodos más comunmente usados son EL METODO GRÁFICO Y EL METODO TEÓRICO.

##### 2.4.1. -EL METODO GRÁFICO.

Este método es el más simple para analizar espectros compuestos. Consiste en gráficarlos manualmente y separar los picos presentes en él. Requiriendo de un conjunto de espectros patrón formado por aquellos elementos que interesen. Estos espectros patrón se obtienen de fuentes radiactivas calibradas, la energía de cuyas líneas sea conocida con precisión. También puede obtenerse este conjunto de espectros construyendo blancos de soluciones patrón e irradiando con un flujo de partículas bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas al irradiar la muestra desconocida. Los espectros patrón son modelos que se utilizan en el proceso de deconvolución gráfica en el análisis de espectros compuestos. El proceso consiste en superponer el espectro patrón de un elemento sobre su correspondiente en el espectro compuesto. Utilizando la relación canal-energía y utilizando un factor de normalización se sustrae la contribución de dicho elemento ( $K\alpha, K\beta$ )

de derecha a izquierda; éste proceso se repelirá sucesivamente. Este método es conocido como "STRIPPING".

Debido a que el método es realmente rústico presenta dos desventajas considerables:

- 1a. - El criterio adoptado en la normalización de los picos al ser sustraldos no es necesariamente invariable ya que la normalización es determinada visualmente.
- 2a. - El tiempo necesario para analizar un espectro complejo es demasiado largo, por lo que para un análisis de rutina resulta inconveniente el empleo de este método.

#### 2.4.2. - METODO TEÓRICO.

La literatura<sup>(3,24,25,26)</sup> describe ampliamente la descomposición de espectros a través de una descripción teórica de las curvas de los picos presentes en él. Ello permite el uso de computadoras con lo que se espera que la descomposición de los espectros sea reproducible y además que el tiempo de análisis disminuya.

Como las formas de los picos son difíciles de expresar analíticamente, en realidad solo son descritas curvas que representan aproximadamente las formas de los mismos.

El procedimiento general de análisis de espectros de rayos-x usado en programas de computación consiste en cuatro pasos secuenciales. Primero. - Se hace un SUAVIZADO de los datos para

eliminar tanto como sea posible el ruido estadístico. Esto ayuda en la localización de los picos cuando la pendiente de los datos no varía violentamente sobre pequeñas regiones. Segundo.- la distribución del fondo es estimada y eliminada del espectro tal que el ajuste de los picos involucre únicamente gaussianas, esto se conoce como SUSTRACCIÓN DE FONDO. TERCERO.- LOCALIZACIÓN DE LOS PICOS. CUARTO.- IDENTIFICACIÓN DE LOS PICOS. Las proporciones relativas de los elementos presentes de la muestra son encontradas examinando las intensidades de los picos.

La excesiva complejidad de los espectros de rayos-x representa una gran desventaja para la descripción de la forma de los picos.

## 2.5.- MEDIDA DE LOS RAYOS-X PRODUCIDOS.

Esta medida puede ser de dos maneras: MEDIDA ABSOLUTA Y MEDIDA RELATIVA.

### 2.5.1.- MEDIDA ABSOLUTA.

Una vez identificado cada pico característico del espectro con el elemento correspondiente se puede obtener la medida absoluta de la abundancia de cada elemento presente en la muestra.

Para blanco grueso, definiéndose como tal aquel en el cual el haz de protones pierde energía al interaccionar con él y los rayos-x producidos son atenuados, la expresión más general que permite realizar medidas absolutas en PIXE es:

$$dN_{RX} = \frac{\Omega}{4\pi} \frac{d\sigma_x(E)}{dE} \rho \cdot F(x,y) \eta(x,y,z) e^{-\mu t} dx dy dz dE \quad (2.9)$$

donde:

$dN_{RX}$  .- Fracción de rayos-x emitidos por los átomos presentes en un elemento de volumen de la muestra en estudio.

$\Omega$  .- Ángulo Sólido del Detector, que determina cuantos rayos-x le están llegando.

$\epsilon$  .- Eficiencia del Detector, ésta nos cuantifica cuantos de los rayos-x que llegaron fueron medidos.

$e^{-\mu t}$  .- Probabilidad de que los fotones sean absorbidos por la muestra.

$\mu$  .- Coeficiente de Absorción Lineal.

$l$  .- Distancia recorrida en la muestra.

$\eta(x,y,z)$  .- Número de Átomos por unidad de volumen en la muestra.

$\sigma_x$  .- Sección Transversal de choque para la producción de rayos-x por protones con energía  $E$ . Es decir la medida de la probabilidad de interacción del proyectil con los átomos del blanco.

$P(x,y)$  .- Distribución Espacial donde incide un haz de partículas (PROTONES).

$dx dy dz$  .- Diferencial de volumen de la muestra.

Con el fin de obtener a partir de la relación 2.3. el número total de rayos-x producidos se tiene:

$$N_{RX} = \frac{\Omega c}{4\pi} \int \int \int P(x,y) \frac{d\sigma_x(E)}{dE} \eta(x,y,z) e^{-\mu l} dx dy dz dE \quad (2.4)$$

Como la sección transversal de choque depende de la posición del elemento de volumen considerado permanece dentro de la integral. Por otra parte si consideramos que la muestra irradiada es suficientemente delgada, es decir blanco delgado, entendiéndose como tal aquel en el cual el haz de protones NO sufre pérdida de energía al interactuar con él y los rayos-x producidos NO los atenúa, entonces es posible despreciar el efecto de autoabsorción

de fotones por la muestra, así como la pérdida de energía de los mismos al penetrar en el blanco, por lo que 2.4 puede escribirse como:

$$N_{RX} = \frac{\Omega \epsilon}{4\pi} \sigma_x(E_0) \int_V P(x,y) \eta(x,y,z) dx dy dz \quad (2.5)$$

Además como se desea una relación entre el número de rayos-x detectados ( $N_{RX}$ ) y el número total de átomos  $\eta(x,y,z)$  del elemento presente en la muestra en estudio, se considera entonces:

$N = \eta(x,y,z) dx dy dz$  como el número total de átomos en la muestra. Y si el flujo de partículas tiene una distribución uniforme se tiene:

$$P(x,y) = \frac{p}{s}$$

donde  $p$  es el número total de protones incidentes en el blanco y  $s$  el área del haz de protones definida por el colimador. Por lo que  $N_{RX}$  se puede escribir como:

$$N_{RX} = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon \sigma_x(E_0) \frac{p}{s} N \quad (2.6)$$

donde:

$\Omega$  .- ÁNGULO SÓLIDO DEL DETECTOR.

$\epsilon$  .- EFICIENCIA DEL DETECTOR.

$p$  .- NÚMERO TOTAL DE PROTONES INCIDENTES EN EL BLANCO.

$s$  .- ÁREA DEL HAZ DEFINIDA POR EL COLIMADOR.



$\sigma_x$  - SECCIÓN TRANSVERSAL DE CHOQUE.

N - NÚMERO TOTAL DE ÁTOMOS EN LA MUESTRA.

$N_{RX}$  - NÚMERO DE RAYOS-X DETECTADOS.

Relación que permite determinar el número de átomos y consecuentemente la masa en función del número de rayos-x característicos detectados en una muestra delgada irradiada con un flujo constante.

#### 2.5.2. - MEDIDAS RELATIVAS.

Frecuentemente son consideradas medidas relativas al desearse una relación porcentual de los elementos en cuestión. Generalmente se busca una razón de peso con respecto a un elemento que es tomado como patrón, tal es el caso del fierro<sup>(30,31,32)</sup>, cinc, vanadio, etc.. Esto se observa por ejemplo cuando la composición de los aerosoles ambientales es comparada<sup>(30)</sup> con la composición elemental de los diferentes tipos de rocas, con el fin de estudiar la contribución de estas a los aerosoles. De la misma manera en medicina es importante conocer los elementos presentes en la sangre obteniendo la razón de peso con respecto a un elemento considerado toxicológicamente importante.

Si consideramos la relación z.s. para dos elementos que se desean comparar de una muestra dada resulta:

$$N_{RX1} = (\Omega/4\pi) \epsilon \sigma_x (E_0) P/s N_1 \quad \dots (2.7)$$

y

$$N_{RX2} = (\Omega/4\pi) \epsilon \sigma_x (E_0) P/s N_2 \quad (2.8)$$

si se considera al elemento 2 como el elemento de referencia, dividiendo la ecuación. 2.7 entre 2.8, se obtiene:

$$\frac{N_{RX1}}{N_{RX2}} = \frac{N_1 \sigma_{X1} (E_0)}{N_2 \sigma_{X2} (E_0)} \quad (2.9)$$

En donde resulta que no es necesario determinar los valores del flujo total de protones incidentes sobre la muestra, el ángulo sólido del detector y su eficiencia, bastando incluso que sean conocidas las relaciones entre las secciones de choque para producción de rayos-x de los diversos elementos, para obtener los resultados del análisis. Por lo que en ocasiones es recomendable trabajar con medidas relativas.

## 2.6 - SENSITIVIDAD DE LA TÉCNICA PIXE.

Entre las ventajas de la técnica PIXE una de las más importantes es la sensibilidad. La sensibilidad ha sido definida de muchas maneras en la literatura<sup>(9,30,31,32)</sup>. La definición adoptada generalmente se da como la cantidad más baja de concentración de los elementos de interés que pueden ser detectados. La sensibilidad puede ser expresada en función del número de cuentas en el pico por arriba del fondo ( $N$ ) y del número de cuentas del fondo bajo el pico ( $N_b$ ), como:

$$N = 3 (N_b)^{1/2} \quad (2.10)$$

En esta relación se observa la dependencia de la radiación de fondo continuo (bremsstrahlung debido a electrones secundarios, al proyectil, etc.), por esta razón es importante realizar estudios experimentales de la sección transversal de este fondo para diversas energías. Los resultados obtenidos en la literatura<sup>(9,32,33)</sup> para este fin son mostrados en las gráficas de la FIGURA No. 8. Por otra parte, se han realizado estudios de la concentración mínima detectable como función del número atómico para protones de 1 y 3 MeV, ver FIGURA No. 9. Se encontró también<sup>(9,22,20)</sup> que el número atómico óptimo del proyectil utilizado en la experimentación es tal como se observa en la FIGURA No. 10, ya que con ésta se logra una sensibilidad máxima.

Por lo tanto de las gráficas se puede concluir que irradiando muestras ambientales con protones entre 1 y 3 MeV se

tiene una mejor sensibilidad.

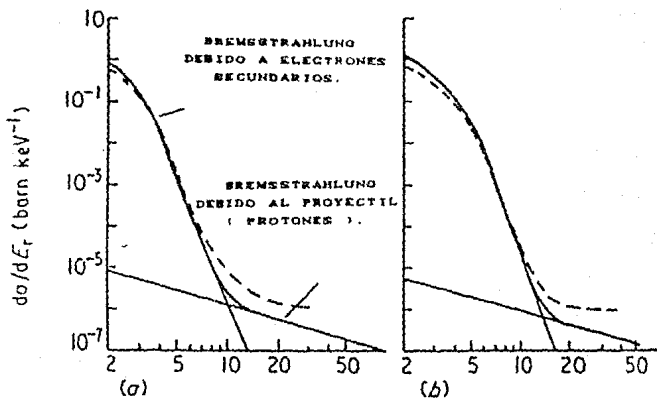


FIGURA No. 8.- SECCION TRANSVERSAL DE LA RADIACION DE FONDO PARA 2 Y 3 MeV RESPECTIVAMENTE.

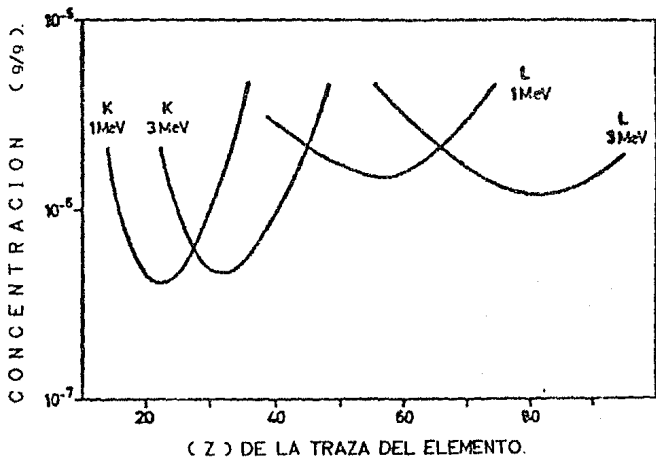
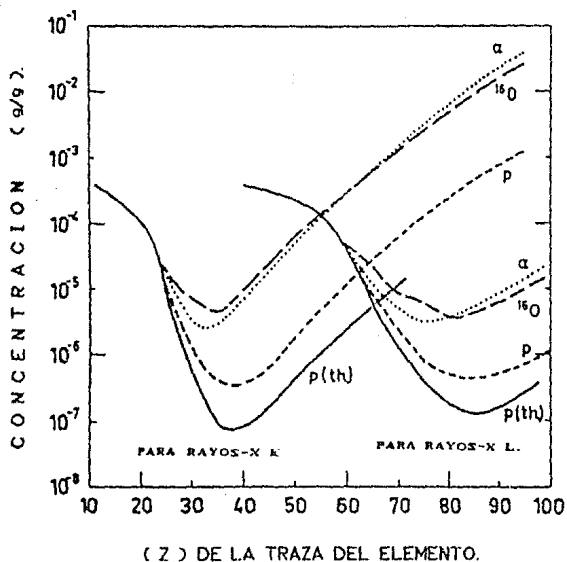


FIGURA No. 9.- CONCENTRACION COMO FUNCION DE Z PARA 1 Y 3 MEV.



$\alpha$  = ALFAS.    O = OXIGENO.    P = PROTONES.

P (th) = CURVA TEORICA

FIGURA No.10.- CONCENTRACION COMO FUNCION DEL NUMERO ATOMICO DEL PROYECTIL PARA 1 Y 3 MeV.

CAPITULO III.- EQUIPO Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADA EN ESTE ESTUDIO.

3.1.- EQUIPO Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA EL MONITOREO DE AEROSOLES AMBIENTALES.

En el estudio de contaminantes atmosféricos se utilizan diversos tipos de muestreadores, aquellos que separan a las partículas por su tamaño llamados<sup>(36,37,38)</sup> impactores diferenciales y aquellos donde se colectan todas las partículas que existen en el aire. Los últimos son utilizados cuando en la investigación se requiere sólo del valor de la concentración total del contaminante sin importar su tamaño y se conocen como muestreadores integrales o filtros integrales. En este trabajo se utilizó este tipo.

En la FIGURA No.11 se muestra el arreglo experimental del muestreador integral y el equipo auxiliar utilizado en el monitoreo de aerosoles ambientales, en ella se observan:

En un filtro integral el cual es un sistema abierto de muestreo de aire y demás gases<sup>(38)</sup>, se coloca el papel nuclepore a través del cual el aire es obligado a circular. Enseguida se observa un manómetro cuyo objetivo es medir la caída de presión producida en el filtro integral. A continuación una válvula de paso regula el flujo de aire a través del filtro nuclepore. Una bomba de vacío se encarga de succionar el aire haciéndolo pasar a

## FILTRO INTEGRAL

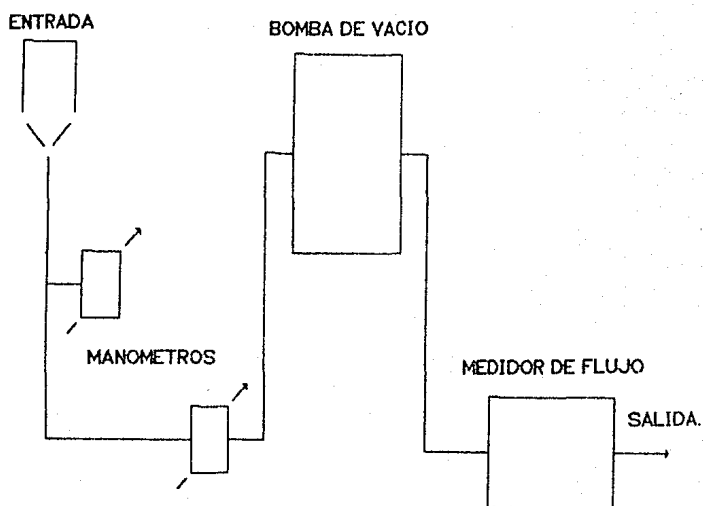


FIGURA No.11- DIAGRAMA DEL ARREGLO EXPERIMENTAL UTILIZADO EN EL MONITOREO DE AEROSOLES AMBIENTALES.



través del filtro nuclepore. La cantidad de aire muestreado se mide con un medidor de flujo en metros cúbicos por hora.

En la colección de contaminantes atmosféricos se utilizó como soporte un filtro de alta pureza química de policarbonato (nuclepore), suficientemente delgado para reducir el *bremssstrahlung* ( $\text{img/cm}^2$ ) cuyo diámetro de poro es de  $0.4 \mu\text{m}$  y  $10^8$  ( $\text{poros/cm}^2$ ). El tamaño de poro permite la retención de materia fraccionada en el intervalo tanto fino como grueso. El nuclepore soporta corrientes hasta de  $1 \text{ nA/mm}^2$  para protones de 2 MeV. La FIGURA No. 12 presenta un espectro típico de nuclepore puro donde se puede observar el contaminante BRONCO y FIERRO que normalmente aparecen en el bajo el análisis PIXE. En la FIGURA No. 13 se muestra cómo preparar los blancos utilizando nuclepore.

El monitoreo atmosférico para el presente trabajo se realizó en dos zonas distintas del Distrito Federal, zona suroeste (Ixtapalapa) de la delegación Alvaro Obregón, los días del 17 al 20 de diciembre de 1987 y en la zona noroeste (Acapulco de Juárez) de la delegación Azcapotzalco los días del 26 al 31 de diciembre de 1987 y del 10. al 3 de enero de 1988, en el mapa de la FIGURA No. 14 se muestran estas zonas.

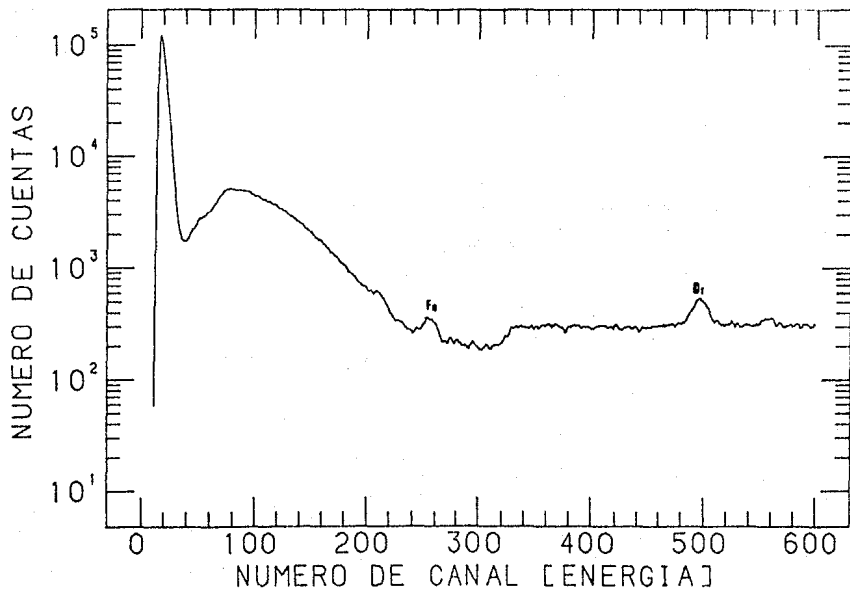


FIGURA No.12.- ESPECTRO TIPICO DEL NUCLEPORE PURO.

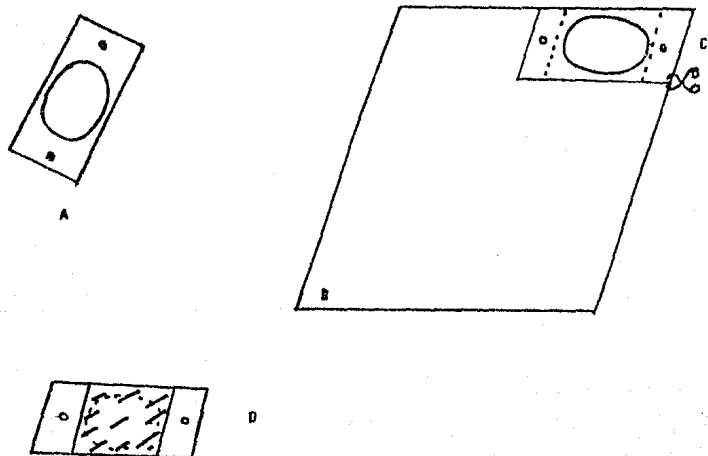


FIGURA No.13.- PREPARACION DE BLANCOS :

- A) LAMINA DE ALUMINIO.
- B) HOJA DE NUCLEPORE.
- C) LA LAMINA CON PEGAMENTO ADECUADO SE COLOCA SOBRE EL NUCLEPORE Y SE RECORTA.
- D) BLANCO LISTO PARA USARSE.

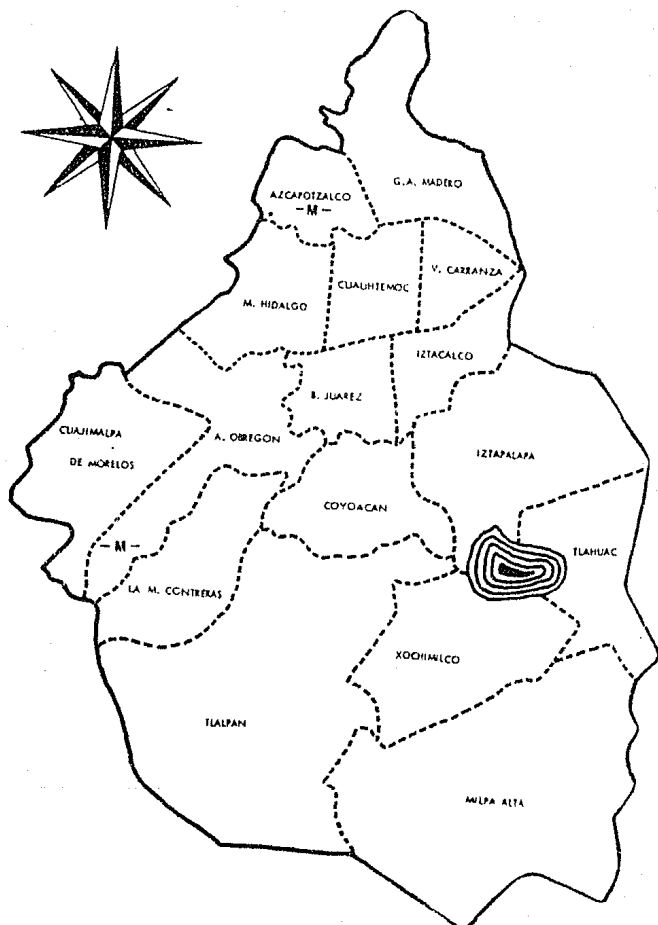


FIGURA No.14.- MAPA DEL DISTRITO FEDERAL MOSTRANDO LAS ZONAS DE MONITOREO AMBIENTAL (- M - ).

### 3.2. - EQUIPO Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADO EN LA IRRADIACION DE LAS MUESTRAS.

En la FIGURA No. 15 se muestra el arreglo experimental utilizado para este trabajo en el estudio de aerosoles atmosféricos mediante la técnica PIXE, en esta se observan:

#### A) EL ACELERADOR.

El haz de partículas utilizado para la inducción de rayos-x es producido por un acelerador horizontal de partículas VAN DE GRAFF modelo EN, capaz de acelerar iones positivos como protones, deuterones y tritones hasta una energía de 12 MeV. Entre sus características<sup>(20)</sup> se tiene que es del tipo cinturón, electrostático, de potencial constante, generador de alto voltaje. El haz que acelera es homogéneo, intenso, de energía conocida, con dirección y dimensión estable y controlable sobre un amplio rango de energía. En la FIGURA No. 16 se observa un esquema del acelerador, su sala de control y de bombardeo.

#### B) CÁMARA DE IRRADIACIÓN PIXE.

En este estudio de aerosoles atmosféricos es utilizada la cámara de irradiación PIXE, ésta es un dispositivo diseñado para el microanálisis basado en la técnica de producción de rayos-x inducidos por partícula cargada (PIXE).

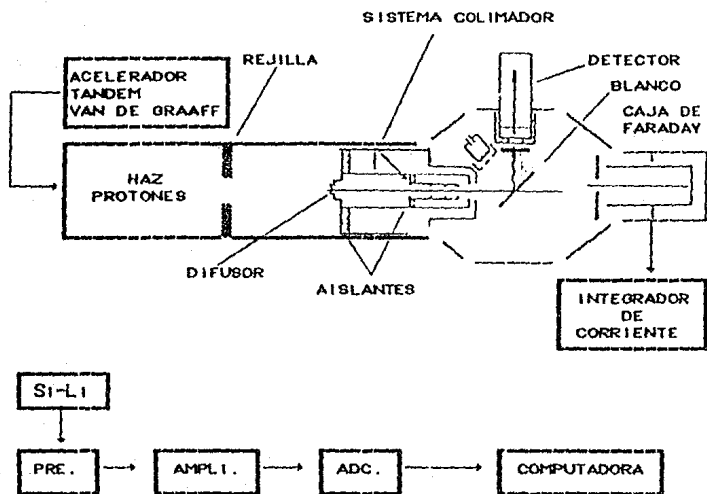


FIGURA No.15.- DIAGRAMA DEL ARREGLO EXPERIMENTAL UTILIZADO EN LA IRRADIACION DE LAS MUESTRAS.



En la FIGURA No. 17 se distinguen primordialmente dos compartimientos de aluminio, en los cuales se encuentran los componentes fundamentales de la cámara. El haz acelerado en el VAN DE GRAAFF pasa al primer compartimiento a través de la línea de transmisión, en este compartimiento el haz puede ser observado externamente al hacerse incidir sobre una placa de cuarzo y también puede ser dispersado con la ayuda de una lámina difusora con el fin de homogenizarlo. Es importante que el haz que llega a interaccionar con las muestras de aerosoles ambientales, que son consideradas como homogéneas, sea homogéneo por si existieran irregularidades en las mismas, asegurando con ello evitar posibles errores que den como resultado mediciones imprecisas.

En este mismo compartimiento es utilizado un sistema colimador que se encarga de definir la sección transversal del haz, con el fin de delimitar las zonas de la muestra bajo estudio.

Para ser estudiadas las muestras son colocadas en el segundo compartimiento utilizando una regleta vertical en las que caben simultáneamente 10 muestras, lo que permite el análisis de las mismas sin tener que romper el vacío de la cámara (aprox.  $10^{-4}$  mm Hg). La regleta puede desplazarse verticalmente por medio de un tornillo sinfin, colocando la muestra a irradiar frente a la salida del haz. La regleta y por consiguiente la muestra están a  $45^\circ$  con respecto a la perpendicular del haz. Generalmente al



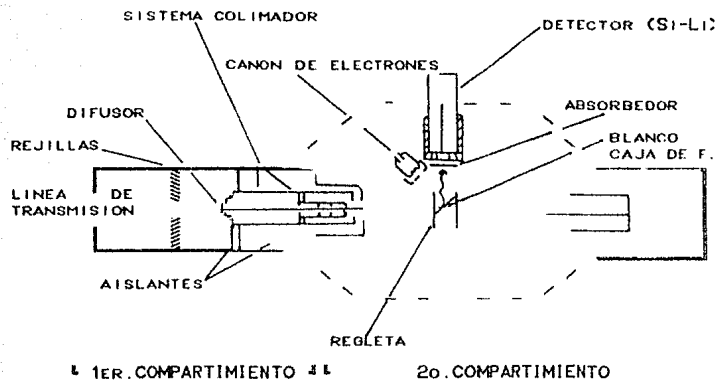


FIGURA No. 17 .- DIAGRAMA DE LA CAMARA DE IRRADIACION PIXE.

irradiar una muestra no conductora con el haz de partículas cargadas, se deposita carga eléctrica en ella; para neutralizar esta carga se utiliza un filamento (cátodo) dentro de una capucha cilíndrica metálica (ánodo) que se encarga de emitir un haz de electrones, por lo que es llamado cañón de electrones<sup>(40)</sup>.

En el análisis de los espectros obtenidos en este tipo de estudios suelen aparecer fotopicos en la región de baja energía que junto con el bremsstrahlung de esta región "apantallan" a los fotopicos inmediatos a ella dificultando así su análisis. Para corregir esta dificultad es utilizado un absorbedor móvil de aluminio que corta los fotopicos de baja energía.

Los rayos-x producidos en la cámara de irradiación son registrados utilizando un detector de Si-Li dispersivo en energía colocado a  $90^\circ$  con respecto al haz y  $45^\circ$  con respecto a la muestra.

### C) DETECTOR.

El instrumento que registra los rayos-x, producidos al incidir un haz monoenergético de partículas (protones) sobre la muestra en estudio, es un detector semiconductor de Si-Li dispersivo en energía. El diseño de la cámara de irradiación permite que el detector se encuentre muy próximo a la zona de producción de rayos-x, que es donde interacciona el haz con la muestra, logrando con ello reducir la distancia entre el detector

y la fuente con lo que se aumenta el ángulo sólido<sup>(47)</sup> y consecuentemente se mejora la eficiencia geométrica<sup>(48)</sup>. Excluyendo además, casi totalmente la absorción de rayos-x en la capa de aire entre el detector y la ventana de la cámara.

El detector sostiene en su criostato horizontal<sup>(42)</sup> a la ventana de  $\text{Mg}$ , a la zona sensible y al preamplificador de bajo ruido. El criostato se encuentra conectado a un recipiente que contiene nitrógeno líquido utilizado para mantener fría la parte sensible del detector ( $77^\circ \text{K}$  o  $320^\circ \text{F}$ ), con el fin de lograr una espectroscopia de alta resolución al evitarse la generación térmica de cargas en esta zona.

Los detectores de Si-Li dispersivos en energía son fabricados utilizando material semiconductor, es decir material muy pobre conductor de carga eléctrica. En la literatura sobre materiales semiconductores se definen<sup>(49,48)</sup> materiales del tipo p (aceptores) y del tipo n (donadores), aprovechando éstos y el hecho de que los iones de los mismos pueden ser desplazados utilizando campos eléctricos, se puede construir la región sensible del detector difundiendo litio (impureza donadora) por simple calentamiento ( $100-400^\circ \text{C}$ ) en un cristal tipo p (silicio) y aplicando un voltaje de polarización inversa al enfriarse a temperatura ambiente. Es en esta zona donde se realiza la absorción de la radiación con la respectiva ionización, creación

par electrón-hueco, haciéndolo momentáneamente conductor, al crear una cantidad de carga libre la cual idealmente es proporcional a la energía depositada<sup>(49,44)</sup> por la partícula incidente. Esta carga es arrastrada hacia afuera por el potencial aplicado, como un pulso de carga, el cual forma las bases para la detección cualitativa del evento, así como el de efectuar una medida de la energía de la partícula absorbida. Por consiguiente la proporcionalidad entre carga y energía depositada es la clave para la espectroscopia de la energía por la cual un sistema permite medir el espectro.

Entre las propiedades de los detectores de Si-Li destacan su resolución y eficiencia.

#### D) ELECTRÓNICA ASOCIADA.

La información del fenómeno de producción de rayos-x en forma de pulsos de carga que es registrada en el detector, es integrada y convertida en señales de voltaje, que mantienen la proporcionalidad de la energía depositada, por medio de un preamplificador sensitivo a la carga. Éste actúa como acoplador de impedancias entre el detector y el amplificador, minimiza el ruido electrónico y optimiza las capacitancias  $C_{de}$  entrada del preamplificador y la de los alambres conectores entre el detector y el preamplificador). Lo primero se consigue gracias a la baja

impedancia de salida del preamplificador ya que el detector presenta una impedancia de salida alta ; lo segundo colocando el preamplificador lo más próximo al detector, esto es, en el mismo creóstato de este último; lo tercero se consigue utilizando un transistor de efecto de campo (FET) en los circuitos del preamplificador.

La información útil en la señal de salida del preamplificador está incluida en el tiempo de subida y en la amplitud de cada pulso. Estas señales analógicas de voltaje son muy pequeñas (del orden de milivolts ) por lo que requieren ser amplificadas hacia un rango que permita ser observadas fácilmente, lográndose por lo tanto medir con mayor precisión, lo que se logra con un amplificador lineal. El uso de éste requiere que el sistema retenga todas las propiedades cuantitativas importantes de la señal y proporcione un óptimo funcionamiento en términos de los parámetros analíticos para una sensibilidad específica.

Este amplificador lineal sensitivo a la carga forma y amplifica el pulso. En el presente trabajo se utilizó un amplificador 572 (ortec) que utiliza la forma de la distribución GAUSSIANA para formar el pulso<sup>(45)</sup>.

La información contenida en esta señal analógica llega entonces al analizador multicanal donde es analizada. Este analizador multicanal<sup>(46,47,48)</sup> consiste de un convertidor

análogo digital (ADC), una memoria que puede ser de ferrita o un circuito como el usado por las computadoras y por una pantalla como la de los osciloscopios.

Los pulsos analógicos son aceptados por los ADC en un rango de 0-10 volts. Este convierte la señal analógica en digital cargando un capacitor con una cantidad de carga proporcional a la amplitud del pulso, descargándose después en forma de corriente, lo que permite que el tiempo de descarga, que es registrado con un reloj pulsador, sea proporcional a la carga total. Enseguida la información digitalizada selecciona un sitio de la memoria o un número de canal proporcional al voltaje de la señal de entrada, obteniéndose entonces en pantalla un espectro que es el número de pulsos vs voltaje como resultado de sumarse cuentas a un apropiado sitio en la memoria cuando cada pulso de entrada es digitalizado. Con lo que se tiene un histograma de la frecuencia de la distribución de las alturas de una secuencia de pulsos de entrada. En la FIGURA No. 15 se observa el diagrama de bloques correspondiente a la electrónica asociada.

#### E) METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En resumen la metodología experimental seguida en la irradiación de las muestras es la siguiente: Un haz de protones generado y acelerado en el acelerador de partículas TANDEM con una

energía de 3 MeV y corriente de haz de 2 a 6 nA, pasa a una cámara de irradiación donde es homogenizado para llegar después al blanco en estudio, donde al interaccionar con los átomos de ésta se producen rayos-x característicos. El haz cruza el blanco y se descarga en la caja de Faraday conectada a su vez a un integrador de corriente. Los rayos-x producidos en la muestra cruzan una ventana delgada de la cámara para ser recogidos por un detector de Si-Li donde son generados pulsos eléctricos que son, después de pasar por algunos módulos electrónicos, acumulados en el multicanal o analizador de altura de pulsos, donde se obtiene el espectro característico de rayos-x a partir del cual se efectúa el análisis de los elementos presentes en la muestra y con ello de los elementos presentes, metales pesados, en una región de la Ciudad de México.

## CAPITULO IV. -DATOS EXPERIMENTALES.

### 4.1. - MONITOREO AMBIENTAL.

#### DIAS DE MONITOREO:

ZONA SUROESTE DEL 17 AL 25 DE DICIEMBRE DE 1987.

ZONA NOROESTE DEL 26 AL 31 DE DICIEMBRE DE 1987 Y

DEL 10. AL 3 DE ENERO DE 1988.

#### TIEMPO DE MONITOREO:

2 HORAS.

### 4.2. -IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS.

ENERGÍA DEL HAZ: 3 MeV.

CORRIENTE DEL HAZ: DE 2 A 6 nA.

VACÍO EN EL SISTEMA:  $10^{-6}$  mm Hg

DETECTOR KEVEX:

(VOLTAJE DE POLARIZACIÓN): -950 VOLTS.

ÁREA :  $10 \text{ mm}^2$ .

VENTANA Be : 0.025 mm.



#### 4.3. - MEDIDA DE PARAMETROS EXPERIMENTALES.

##### A) RESOLUCIÓN DEL DETECTOR DE SI-Li (KEVEX).

Utilizando el arreglo experimental descrito en la sección 3.2 se colocaron en la regleta de la cámara de irradiación varias fuentes radiactivas ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ), obteniéndose sus respectivos espectros y con ello su FWHM (RESOLUCIÓN) de los fotopicos característicos de cada elemento. De la misma manera se obtuvo el FWHM para algunos de los fotopicos presentes en el espectro de rayos-x obtenido al irradiar una muestra de aerosoles ambientales (aer. 60) correspondiente al monitoreo efectuado el día 18 de diciembre del 87. En la TABLA No.1 se muestran estos resultados y se comparan con los encontrados teóricamente al utilizar la relación<sup>(30,47)</sup>:

$$FWHM(\text{eV}) = \left\{ (FWHM)_{\text{RUIDO}}^2 + [2.35 \cdot (F \cdot \epsilon \cdot E)^{1/2}]^2 \right\}^{1/2}$$

Donde: E = C la energía del fotopico correspondiente).

$(FWHM)_{\text{RUIDO}}$  = 178 eV. (siendo éste el ruido electrónico).

F = 0.1 (factor de Fano).

$\epsilon$  = 3.6 eV (la energía promedio requerida para crear un par electrón-hueco en el silicio a temperatura del nitrógeno líquido).

VER FIGURA No. 12.

TABLA No. 1. - FWHM COMPARACION TEORICO-EXPERIMENTAL.  
DE LA RESOLUCION DEL DETECTOR DE Si-Li  
(KEVEX).

ELEMENTO	ENERGIA	FWHM (eV)		
		(FIXE)	(FUENTES)	(TEORICO)
Si	1740.00 eV	210.60		185.40
S	2307.00 eV			188.60
Mn(54)	5410.12 eV		204.10	
Co(57)	6907.84 eV		205.72	
Fe	6403.00 eV	245.70		210.00
Br	11922.00 eV	268.20		237.20
AM(241)	15050.00 eV		292.15	

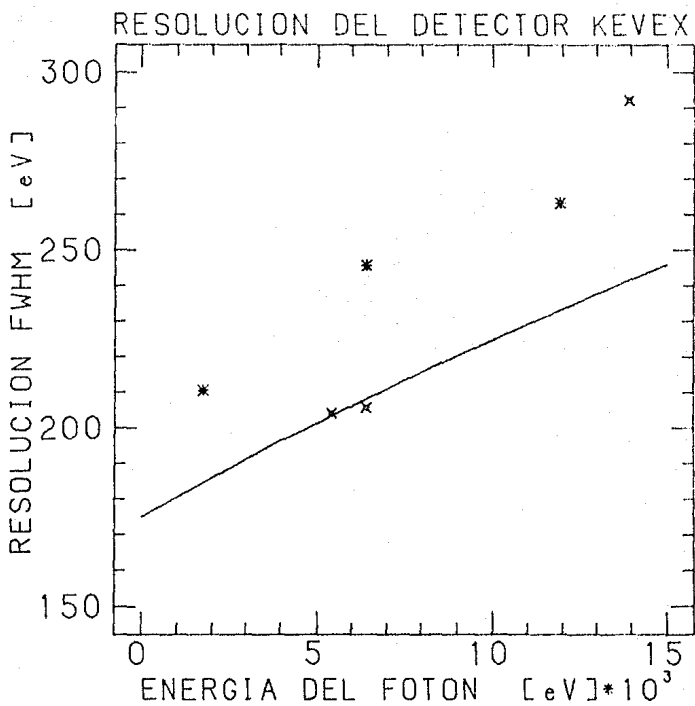


FIGURA No.18.- COMPARACION TEORICO-EXPERIMENTAL DE LA RESOLUCION DEL DETECTOR KEVEX.

( \* PIXE , + FUENTES , — TEORICO )

## B) UNIFORMIDAD DEL HAZ.

Es importante conocer que tan homogéneo es el haz debido a que de no serlo el blanco quedaría expuesto a corrientes diferentes en regiones diferentes del mismo. Si en estas condiciones el blanco es o no uniforme la información obtenida para diferentes regiones sería diferente. En la colección de contaminantes atmosféricos éstos se depositan uniformemente debido al diseño de construcción del colector por lo que no es necesario uniformizar la corriente de protones. Sin embargo con el objeto de evitar errores en caso de eventuales inhomogeneidades en el blanco se colocó el difusor de aluminio para homogenizar el haz antes de irradiar los blancos. En general cuando se tiene un haz uniforme y/o un blanco uniforme el problema prácticamente desaparece.

Para observar la uniformidad del haz alcanzada después de haber colocado el dispersor de aluminio, se realizó el siguiente experimento:

Se construyó un blanco, una de cuyas características principales consistió en insertar un punto de cobre de aproximadamente 1 mm en el centro de una laminilla de aluminio. El procedimiento para observar la uniformidad del haz consistió en ir desplazando el punto de cobre perpendicularmente al haz. Al ir desplazando el blanco y antes de que el punto penetrara en la región del haz, únicamente se observó en la pantalla el pico

debido al aluminio. En el instante en que el punto de cobre penetra en la región del haz se observó además del pico del aluminio el del cobre. Esta posición fue adoptada como el origen y el número de cuentas acumulado para este elemento en esa posición y las subsiguientes fue de 20 000. El punto de cobre se desplazó cada 0,5 mm dentro de la región del haz. Cuando al irse desplazando este punto su espectro desapareció de la pantalla se tuvo la certeza de que la región del haz se había barrido totalmente y con ello concluyó el experimento.

En cada una de las posiciones donde el punto de cobre fue irradiado se obtuvo un espectro y de cada uno de ellos se midió el área bajo el pico. Con estas variables, posición y área, se construyó la gráfica de número de cuentas bajo el pico con respecto a la posición. De ella se deduce que dentro de un 80 % el haz es uniforme. Otra información que se obtiene de esta gráfica es que el diámetro de su sección transversal, bajo esas condiciones experimentales, es de aproximadamente 2 mm, ver FIGURA No. 19.

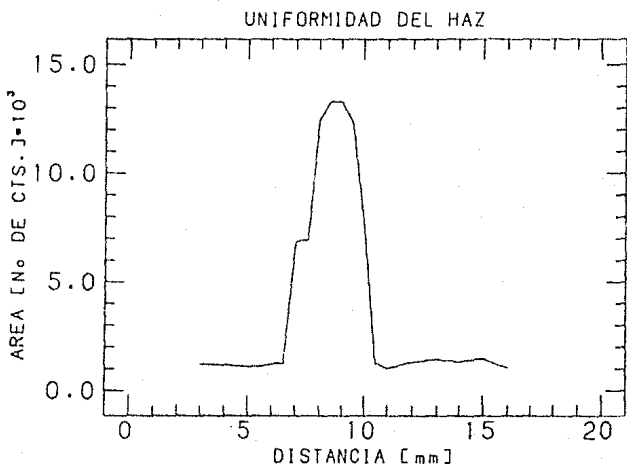


FIGURA No.19.- GRAFICA DE LA UNIFORMIDAD DEL HAZ.

## CAPITULO V. - RESULTADOS, CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

Las gráficas de la FIGURA No.20 son ejemplos de los espectros de rayos-x característicos obtenidos al irradiar las muestras de las zonas de la ciudad ya mencionadas. Estos espectros fueron suavizados para tener mejor estadística en las gráficas, de las cuales se obtuvieron:

- a) Los elementos presentes considerando la calibración canal-energía, estos fueron: BROMO, PLOMO, COBRE, FIERRO, CINC, TITANIO, VANADIO, CALCIO, POTASIO, AZUFRE Y SILICIO.
- b) El número de cuentas para cada elemento, sumando el número de cuentas para cada canal que lo forman y restando de éstas el número de cuentas debidas al fondo.
- c) El fondo, para el cual se sumaron el número de cuentas de esa región, región que fué determinada manualmente marcandose sobre dichas gráficas.

En la TABLA No.2 y 2A se muestran los elementos presentes y su respectivo número de cuentas normalizado con respecto a la carga de cada corrida, considerando además su variación con respecto a los días monitoreados. Así mismo en las gráficas de las FIGURAS DE LA 22 A LA 29 se representan estos resultados. En cada una de esta gráficas las variaciones del día 17 al 25 de diciembre corresponden a la zona suroeste y las de los días del 26 de diciembre al 2 de enero a la zona noroeste. En forma general todos

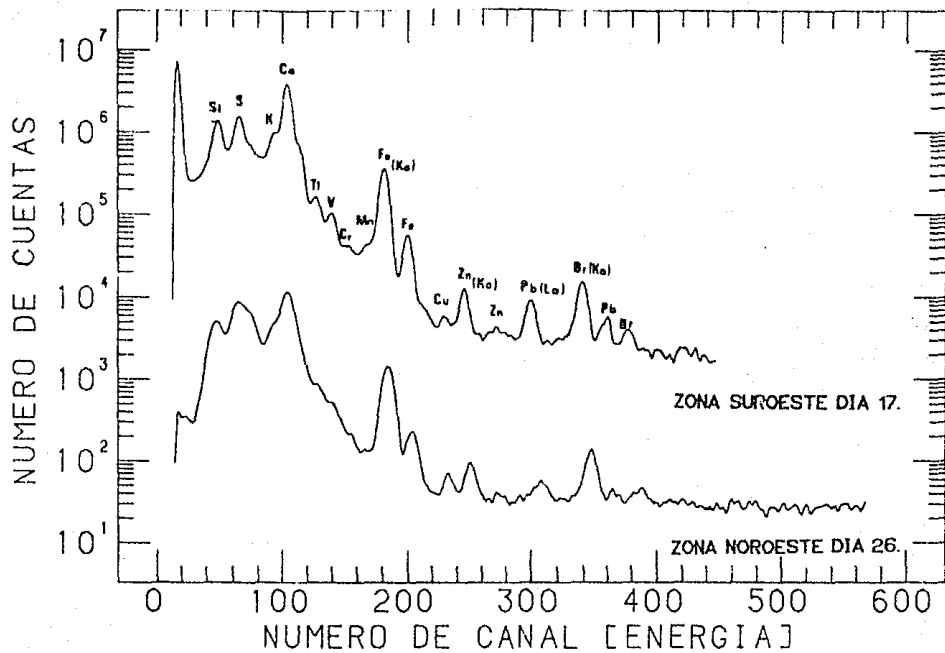


FIGURA No.20.- GRAFICAS REPRESENTATIVAS DE LOS ESPECTROS  
OBTENIDOS EN ESTE ESTUDIO :



TABLA NO. 2. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

TAG. No.	MONITOREO		CARGA (g)
	(CORRIDA)	LUGAR	FECHA
94	SUROESTE	17 DIC. 87	14.77
96	SUROESTE	18 DIC. 87	14.76
98	SUROESTE	19 DIC. 87	7.20
100	SUROESTE	20 DIC. 87	7.24
105	SUROESTE	21 DIC. 87	7.20
109	SUROESTE	22 DIC. 87	7.20
109	SUROESTE	22 DIC. 87	7.20
109	SUROESTE	22 DIC. 87	7.20
111	SUROESTE	24 DIC. 87	7.20
112	SUROESTE	25 DIC. 87	7.20
115	NOROESTE	26 DIC. 87	7.43
118	NOROESTE	27 DIC. 87	7.20
120	NOROESTE	28 DIC. 87	7.20
141	NOROESTE	29 DIC. 87	6.00
122	NOROESTE	30 DIC. 87	7.20
124	NOROESTE	31 DIC. 87	6.00
126	NOROESTE	10. ENE. 88	6.00
148	NOROESTE	2 ENE. 88	6.00
128	NOROESTE	3 ENE. 88	6.00

TABLA NO. 3A. - DATOS EXPERIMENTALES.

DIA	BROMO	PLOMO	CINC	COBRE
	No. CTS. / $\mu$ C	No. CTS. / $\mu$ C	No. CTS. / $\mu$ C	No. CTS. / $\mu$ C
17	79.42	47.53	42.99	2.44
18	79.06	12.67	29.18	5.56
19	148.89	63.89	30.28	6.25
20	125.00	5.80	36.19	5.39
21	105.56	8.06	41.58	2.64
22	101.08	7.96	19.16	0.
23	112.64	0.	0.	0.
24	70.83	2.22	5.97	0.
25	89.86	0.	0.	3.69
26	86.42	29.61	152.36	0.
27	150.14	65.83	77.64	22.36
28	138.47	60.69	110.28	21.67
29	130.67	49.50	106.32	21.17
30	127.00	84.17	620.67	60.42
31	176.38	64.17	109.33	64.33
10.	150.00	41.33	89.50	0.
2	136.17	45.67	148.33	0.
3	166.50	67.33	212.17	0.

TABLA No. 2A. - CONTINUACION.

	FIERRO	VANADIO	TITANIO	CALCIO
DIA	No. CTS. / $\mu$ C	No. CTS. / $\mu$ C	No. CTS. / $\mu$ C	No. CTS. / $\mu$ C
17	2028.10	211.71	263.91	21894.66
18	1289.02	22.22	137.60	10670.94
19	1651.67	0.	234.86	10681.39
20	977.21	0.	107.04	9411.00
21	776.81	0.	58.33	7442.78
22	589.20	36.57	87.85	7637.79
23	400.67	0.	24.17	2426.58
24	1218.47	0.	234.86	7089.17
25	212.50	0.	0.	1004.31
26	768.24	0.	63.26	6720.19
27	2103.75	0.	0.	15727.22
28	3524.44	0.	0.	22663.14
29	1837.67	169.00	0.	24313.67
30	4247.67	213.50	0.	33178.17
31	2158.17	0.	0.	12424.00
10.	1610.88	0.	0.	9689.83
2	1161.00	203.00	0.	15346.83
3	1236.50	673.67	0.	15146.17
	POTASIO	CLORO	AZUFRE	SILICIO
DIA	No. CTS. / $\mu$ C	No. CTS. / $\mu$ C	No. CTS. / $\mu$ C	No. CTS. / $\mu$ C
17	2416.79	0.	6182.13	4045.36
18	1442.14	873.58	1819.92	2856.50
19	1626.67	1593.14	2108.89	3792.64
20	1282.18	1550.00	2120.44	1930.80
21	1927.86	679.17	2911.25	1517.08
22	884.55	396.00	3123.37	1127.67
23	408.75	578.47	1723.75	627.92
24	1390.14	172.64	2446.25	2841.53
25	237.64	185.69	706.53	879.44
26	1356.80	2751.1	2064.20	1206.86
27	2904.03	0.	12432.92	2018.19
28	1516.89	1254.72	7277.78	4208.69
29	2588.00	0.	9200.17	1838.33
30	1967.17	0.	16098.67	4058.33
31	1885.00	0.	23249.00	2722.33
10.	2722.50	0.	9855.67	1503.50
2	816.88	0.	7023.33	659.67
3	1920.67	0.	18842.83	547.33

# CONTAMINANTES

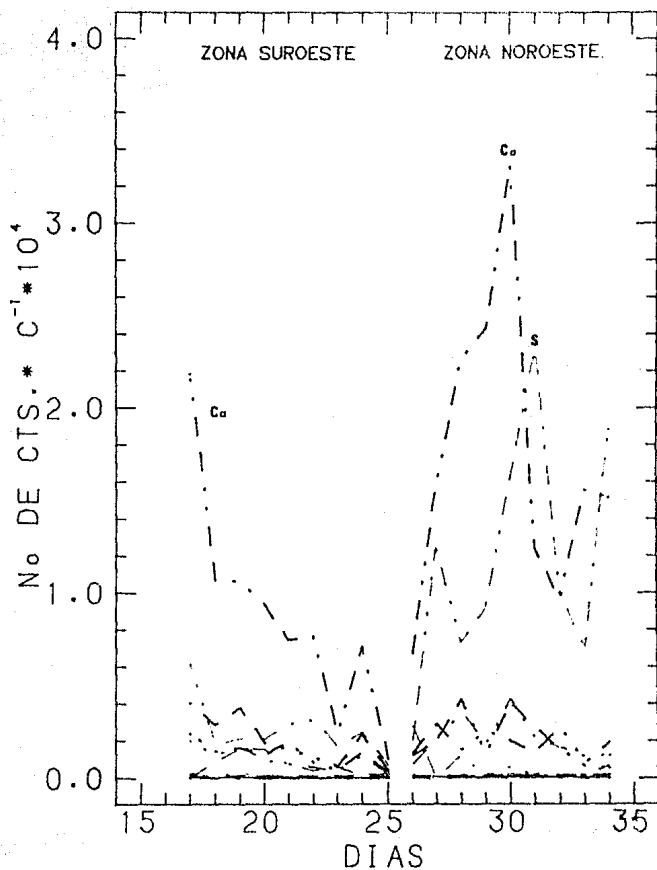


FIGURA No.21- GRAFICAS DE LOS CONTAMINANTES ENCONTRADOS EN AMBAS ZONAS.

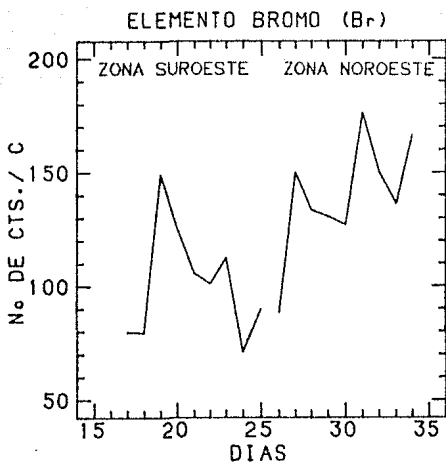


FIGURA No.22.- GRAFICAS DEL BROMO (Br).

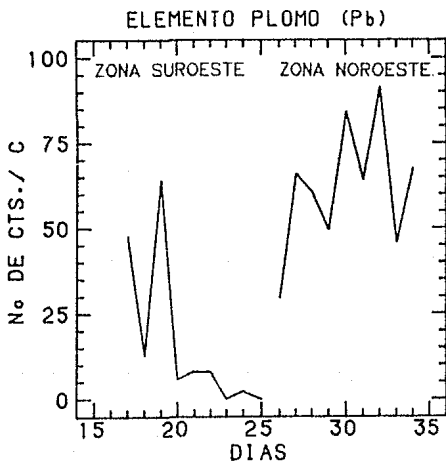


FIGURA No.23.- GRAFICAS DEL PLOMO (Pb).

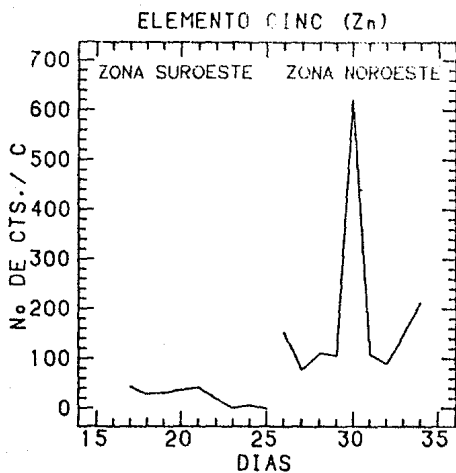


FIGURA No.24.- GRAFICAS DEL CINC (Zn).

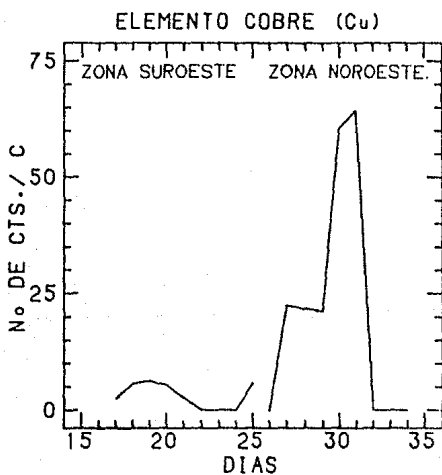


FIGURA No.25.- GRAFICAS DEL COBRE (Cu).

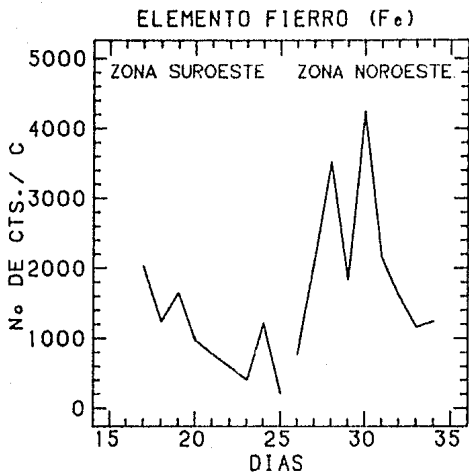


FIGURA No.26.- GRAFICAS DEL FIERRO (Fe).

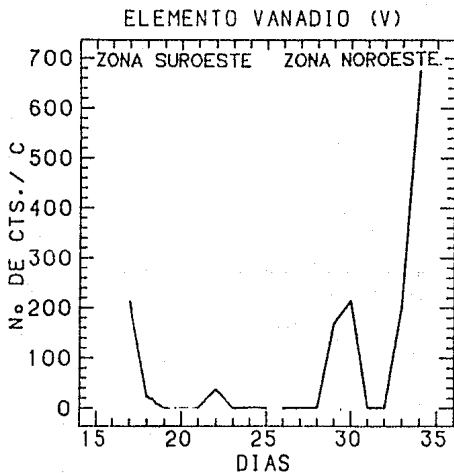


FIGURA No.27.- GRAFICAS DEL VANADIO (V).

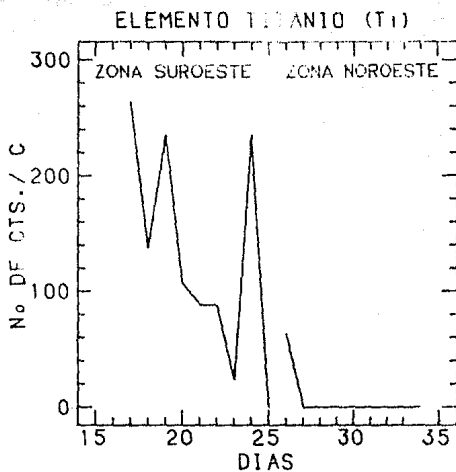


FIGURA No.28.- GRAFICAS DEL TITANIO (Ti).

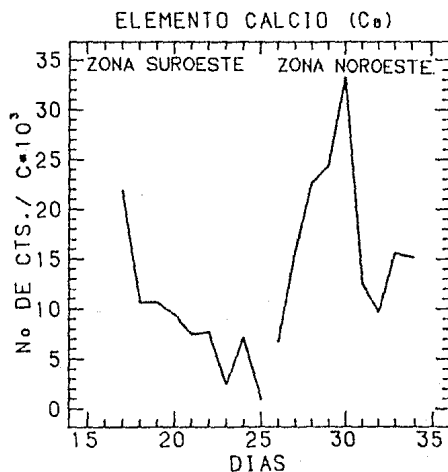


FIGURA No.29.- GRAFICAS DEL CALCIO (Ca).

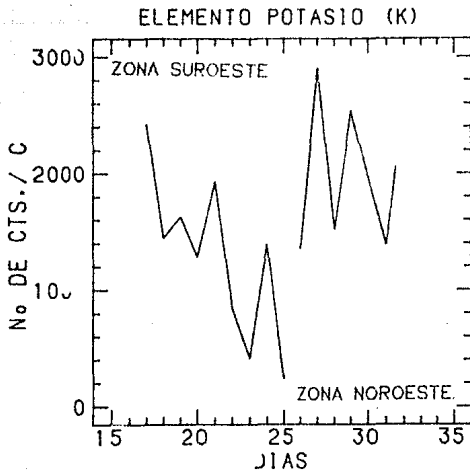


FIGURA No.30.- GRAFICAS DEL POTASIO (K).

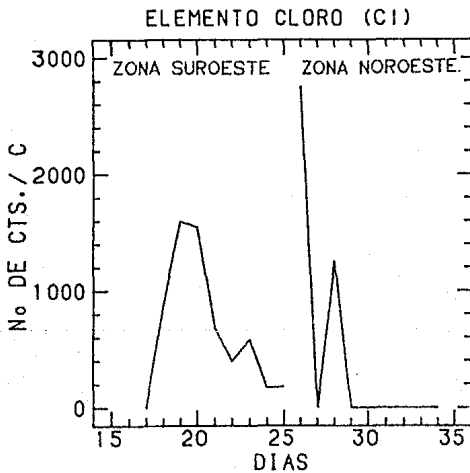


FIGURA No.31- GRAFICAS DEL CLORO (Cl).



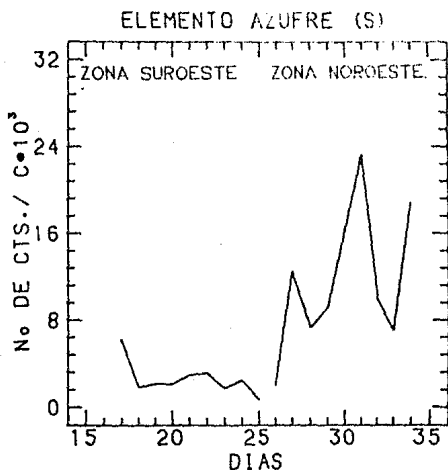


FIGURA No.32.- GRAFICAS DEL AZUFRE (S).

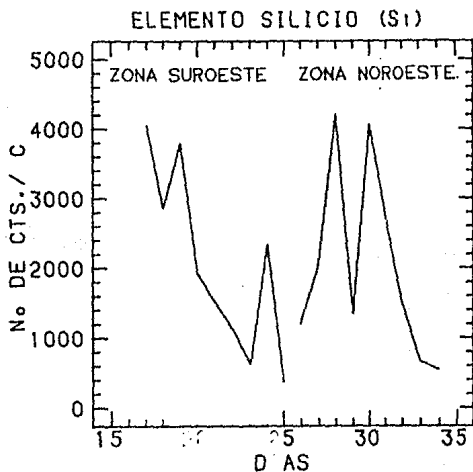


FIGURA No.33.- GRAFICAS DEL SILICIO (Si).

los elementos presentes y su variación con respecto a los días monitoreados en cada zona pueden ser observados en la gráfica de la FIGURA No. 21.

A partir de las gráficas mencionadas se puede concluir en forma general que la contribución en la mayoría de los elementos presentes en estas zonas es mucho mayor en la zona de Accapozalco. Para algunos otros como el CINC, COBRE Y AZUFRE su contribución en la zona suroeste es bastante baja en comparación con la del noroeste. La contribución del TITANIO es nula en el noroeste. Para algunos otros elementos como el PLOMO, FIERRO, VANADIO, CALCIO, POTASIO, SILICIO Y AZUFRE su contribución al medio ambiente decrece en la zona suroeste.

En la gráfica de la FIGURA No. 21 en la que son representados todos los elementos para las dos zonas, sobresalen para el suroeste el CALCIO y para el noroeste el CALCIO Y EL AZUFRE.

Que la contribución de los elementos sea mayor en la zona noroeste es justificable ya que contiene un gran número de posibles fuentes emisoras de estos productos como lo son la refinería, fábricas de diversos tipos, enorme concentración vehicular, etc. Sin embargo para la zona del suroeste se esperaría una contribución de estos elementos todavía menor o nula por ser una zona únicamente habitacional rodeada de un extenso bosque y no muy transitada vehicularmente, sin embargo se sabe<sup>(40)</sup> que existen

corrientes de vientos que van de la zona noroeste hasta el centro del Distrito Federal donde da un giro completo para después dirigirse hacia la zona del Ajusco, es entendible entonces que estas corrientes arrastren partículas y demás tipos de desechos provenientes de las distintas fuentes de contaminación ya mencionadas, detectándose por consiguiente en este estudio elementos inesperados en la zona suroeste.

Por otra parte el decrecimiento de las contribuciones observadas en las gráficas de la zona suroeste puede en principio justificarse correctamente si se considera que el 17 de diciembre se iniciaron las vacaciones de fin de año y que conforme transcurrían los días la actividad vehicular disminuía, si consideramos además a los contaminantes arrastrados por los vientos hasta esta zona, puede deducirse así mismo que tanto la actividad industrial como la vehicular de la zona donde se originan los contaminantes decrece al transcurrir los días y por consiguiente la cantidad arrastrada fue baja.

Para la zona noroeste el comportamiento observado es irregular, no siguiendo aparentemente un patrón de conducta.

En resumen, la aplicación de esta técnica de análisis multielemental no destructiva al estudio de aerosoles ambientales ha dado en diversos países un enorme apoyo a los sectores ecológicos, por lo que siendo el Distrito Federal, según los

expertos, la ciudad más contaminada del mundo y sobre todo por que en la actualidad en esta ciudad son pocos los estudios científicamente serios en este campo, que tengan como finalidad realizar un análisis del problema, se considera entonces a este método como aquel que puede contribuir en la búsqueda de soluciones de una manera confiable.

La técnica PIXE, en comparación con otras técnicas de análisis usadas en nuestro país, presenta enormes ventajas, como son: el analizar en una sola corrida hasta 20 elementos de la tabla periódica, que la cantidad de materia contenida en la muestra para su estudio puede ser bastante pequeña, del orden de  $\mu\text{g}$ , siendo posible a este nivel detectar trazas de elementos. Además una vez establecida la técnica y un método sistemático adecuado de monitoreo ambiental, el análisis de cada muestra resultaría económico y relativamente rápido, lográndose obtener resultados en unos cuantos minutos. Por ello este tipo de trabajos resulta importante en el sentido de presentar a PIXE como una buena alternativa en el estudio de aerosoles ambientales.

La necesidad de obtener resultados absolutos radica en que de esta manera la información de los contaminantes se tiene en partes por millón o en nanogramos por metro cúbico, información que presentada así puede ser utilizada por la SECRETARÍA DE DESARROLLO URBANO Y ECOLOGÍA (SEDEUE), que es la institución

oficial en nuestro país encargada de regular estos estudios, transformándola en el índice de contaminación que ellos mismos han establecido de acuerdo a las normas de calidad del aire y que sirve para regular en un momento dado las actividades tanto industriales, vehiculares así como de todo aquello capaz de generar contaminación ambiental. Por consiguiente de acuerdo al nivel alcanzado por el índice, regular o no ciertas actividades de sus habitantes. Por lo que es conveniente cubrir los requisitos experimentales indispensables tendientes a obtener mediciones absolutas así como contar con el equipo de monitoreo ambiental capaz de cubrir simultáneamente diferentes puntos del Distrito Federal y área periférica logrando con ello sondear la mayor parte de la ciudad y hacer de esta manera un estudio más representativo.

## BIBLIOGRAFIA

1. - PLANET OF THE YEAR. WHAT ON EARTH ARE WE DOING, TIME JANUARY 2 1989.
2. - J.V. GILFRICH, P.G. BURKHALTER, AND L.S. BIRKS, ANAL. CHEM., 45, 12(1973).
3. -T.B. JOHANSSON, R. AKELSSON AND S.A.E. JOHANSSON. NIM 94(1970)141.
4. - E. ANDRADE, J. DORANTES Y A. JAIDAR. IFUNAH, COMUNICACION INTERNA (1984).
5. - J. RICKARDS AND J.F. ZIEGLER. APP. PHYS. LETT. 27(12)(1975)707.
6. - CRUZ TAPIA, Ma. DE LA LUZ. TESIS PROFESIONAL. UNAM (1976).
7. - HIRIARTE Y VALENCIA, PEDRO. TESIS PROFESIONAL. UNAM (1978).
8. - E. ANDRADE, DORANTES Y A. JAIDAR. XX CONGRESO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN EN FISICA. VOL. No.4(1977) 124. REV. SOC. MEX. DE FISICA, NOV.
9. - J. RICKARDS. THE EFFECT OF OXIDES ON PIXE MEASUREMENT. (1985).
10. -A. OLIVER. IFUNAH, COMUNICACIÓN INTERNA. (1985).
11. -F. ALDAPE U. I SIMPOSIO SOBRE QUIMICA NUCLEAR, RADIOQUIMICA Y QUIMICA DE RADIACIONES. (1976).
12. -S. ROMERO H., J. ASPIAZU F., F. ALDAPE U., R. POLICRONIADES R. Y J. CALVILLO. XX CONGRESO NAL. DE INVESTIGACIONES EN FISICA VOL.No.4 (1977) 122. REV. SOC. MEX. DE FISICA. NOV.14-18.

- 13.-F. ALDAPE U., R. POLICRONIADES R. , S. ROMERO H., J. CALVILLO  
Y SILVIA BULBULIAN. II SIMPOSIO SOBRE QUIMICA NUCLEAR,  
RADIOQUIMICA  
Y QUIMICA DE RADIACIONES. (1978).
- 14.-R. POLICRONIADES, S. ROMERO, F. ALDAPE Y J. ASPIAZU. XX  
CONGRESO NACIONAL DE INVESTIGACION EN FISICA. NOV. 14-18.
- 15.-F. ALDAPE. INFORME TECNICO OCT. 1986. ACEL-8615.
- 16.-V. VALKOVIC, CONTEMP. PHYS. 1973, VOL. No. 14, No. 5, 415-438.
- 17.-ROLF WOLDSETH, PH. D. X-RAY ENERGY SPECTROMETRY, 1ST EDITION,  
JUNE 1973, BURLINGAME CALIFORNIA.
- 18.-ROBERT. B. LEIGHTON, PRINCIPLES OF MODERN PHYSICS, Mc  
GRAW-HILL BOOK COMPANY INC. (1959), P. 206.
- 19.-F. FOLKHANN, NIM 116 (1974) 487-499.
- 20.-K. A. BOHR, T. NUUS, B. MOTTELSON AND A. WINTHER, REV. MOD.  
PHYS. 28(1956) 432.
- 21.-FINN FOLKHANN, J. PHYS. E. 8 (1875).
- 22.-W. MARGULIS, TESIS MAESTRIA (1977), DPTO. DE FISICA PONTIFICIA  
UNIVERSIDAD CATOLICA DO RIO DE JANEIRO.
- 23.-MANFREDO HARRI TABACNIKIS, PUBLICACIONES INTERNAS, INST. DE  
FISICA UNIVERSIDAD DE SAO PAULO BRASIL, IFUSP P-567.
- 24.-L. A. Mc NELLS AND J. L. CAMPBELL, NIM 127(1975) 73-81.
- 25.-S. K. BASU, A. P. PATRO, NIM 126(1975) 115-123.
- 26.-J. T. ROUTTI, S. G. PRUSSIN , NIM 72(1964) 125-142.
- 27.-JHON W. WICHESTER, NIM 142(1977) 85-90.

- 28.-I. BORBELY-KISS, L. HASZPRA, E.KOLTAY. PHYSICA SCRIPTA. VOL. 36 000 600, 1987.
- 29.-R.L. WALTER, R.D. WILLIS. NIM 142(1977) 181-197.
- 30.-KEITH M. BARFOOT, PH. D. THESIS UNIVERSITY OF SURREY (1980).
- 31.-VALKOVICK, CONTEMP. PHYS., 1973, VOL. 14 No.5 , 439-462.
- 32.-G. DECONNINCK, G. DEMORTIER, ATOMIC ENERGY REVIEW, 13-2(1975) 367.
- 33.-F. FOLKMAN, J. BORGGRENN, A. KJELDGAARD, NIM 119(1974) 117-123. 18(1975)288.
- 34.-R.L.WATSON , C.J.McNEAL, F.E. JENSON, ADVAN. X-RAY ANAL. 18(1975) 288.
- 35.-J.D. GARCIA, PHYSICAL REVIEW, VOL.1 NUMBER 2, FEBRERO (1970).
- 36.-R.I. MITCHELL, J.M. PILCHER, ATMOSPHERIC ENVIRONMENT, VOL.51, No.9, SEP. 1959.
- 37.-VIRGIL A. HARPLE, KLAUS WILLEKE. ATMOSPHERIC ENVIRONHENV, VOL.10, PP.891- 896.
- 38.-F. ALDAPE U. , INFORME TECNICO, ACEL-B901, ENERO 1989.
- 39.- MANUAL CAHARA PIXE, INSTITUTE FOR NUCLEAR RESEARCH HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, 1987.
- 40.-F. ALDAPE U. , TESIS DE GRADO, 1986.
- 41.-MANUAL DETECTOR EGE & ORTEC , MOD. SLP- 10180-S.
- 42.-ANTONIO GONZALEZ GUZHAN, TESIS PROFESIONAL(1988), FACULTAD DE CIENCIAS UNAM.



- 43.-ROBERT D. GUAUQUE, FRED S. GOOLDING, JOSEPH M. JAKLEVIC, AND  
RICHARD H. PEHL, ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 45, ABRIL 1973, 671.
- 44.-MANUAL AMPLIFICADOR EGE & ORTEC, MOD 572.
- 45.-MANUAL EGE & ORTEC, RADIATION DETECTION MEASUREMENT,  
ANALYSIS, 1983-1984.
- 46.-MANUAL CANBERRA 1987-1988.
- 47.-G. F. KNOLL, RADIATION DETECTION AND MEASUREMENT, JHON  
WILEY(1979).
- 48.-H. I. ISRAEL, D.W. LIER, E. STORM, NIM 91(1971) 141-157.
- 49.-JORGE L. TAMAYO, GEOGRAFIA FISICA DE LA CIUDAD DE MEXICO,  
INSTITUTO NACIONAL DE GEOGRAFIA E INFORMÁTICA.