



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO.**

FACULTAD DE QUÍMICA

*“ESTABLECIMIENTO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS EN EL
ANÁLISIS ELEMENTAL DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS,
USANDO UN ACELERADOR DE PARTÍCULAS”.*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A

JORGE MEINGUER LEDESMA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

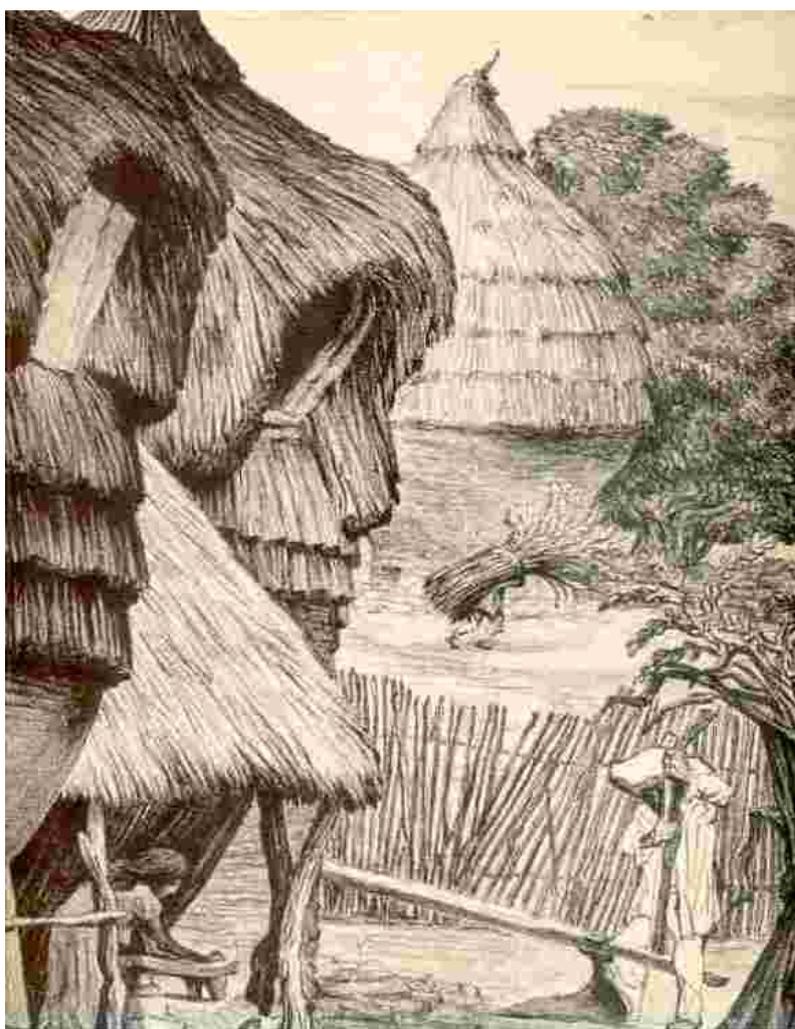
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

“En la fe el espíritu descansa; en la razón vive; en el amor goza; solo en el dolor adquiere conciencia. . . . Abre bien los ojos hijo y sigue al ave Pujuy, ya que su destino es como el nuestro: caminar para que otros no se pierdan.”

*Ermilio Abreu Gómez.
Canek*



*Trabajando.
Leopoldo Méndez.*

*A Mis Padres por su incondicional apoyo,
en todo momento.*

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof.	Benjamín Ruiz Loyola.
Vocal	Prof.	José Manuel Méndez Stivalet.
Secretario	Prof.	Javier Miranda Martín del Campo.
1er Suplente	Prof.	Mario Alberto Maldonado Tapia.
2do Suplente	Prof.	Juan Carlos Cheang Wong.

Sitio donde se desarrolló tema:

Departamento de Física Experimental, Instituto de Física, UNAM.

Asesor:

Javier Miranda Martín del Campo.

Sustentante:

Jorge Meinguer Ledesma.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco notablemente al Dr. Javier Miranda Martín del Campo por la formación y el apoyo brindado en estos caminos siempre tan atareados de la ciencia, así como el permitirme formar parte de su equipo durante estos cinco años.

De forma muy fraternal a la colaboración directa en este trabajo, del equipo de análisis de *Aerosoles Atmosféricos* del departamento de *Física Experimental* conformado por viejos camaradas: Valter A. Barrera, Alberto A. Espinosa y O. Sajid Galindo.

A la asistencia técnica de Karim López Guzmán y Francisco J. Jaimes Beristain, en la operación del acelerador *Peletrón 3 MeV*. A los Doctores Luís Rodríguez y J. Luís Ruvalcaba por su colaboración en el diseño y operación de la cámara de detección.

Al Personal del Laboratorio del acelerador *Van de Graff 0.6 MeV*, por el apoyo brindado, en especial, al Físico Juan Carlos Pineda y al Sr. Melitón Galindo.

A los profesores José Manuel Méndez Stivalet y Benjamín Ruiz Loyola por la supervisión y atención mostrada a este trabajo.

A la dirección general del personal académico, UNAM, por el apoyo económico del proyecto PAPIIT- IX108804.

Al CONACYT, por el apoyo brindado a través del proyecto 40122-F.

Al Colegio de Profesores de la Facultad de Química de la UNAM, por el financiamiento otorgado a través de la cátedra: "*Jacobo Gómez Lara*".

INDICE.

Introducción	1
Objetivos	2

Capítulo I: Técnicas Analíticas de Origen Nuclear.

1.1 Generalidades	3
1.2 Contexto histórico de la física nuclear	4
1.3 Emisión de Rayos X inducida por partículas: PIXE	5
1.3.1 Principios físicos	5
1.3.2 Sección de ionización y producción de rayos X	7
1.3.3 Poder de frenado	8
1.3.4 Atenuación de rayos X en la materia	11
1.3.5 Análisis cuantitativo	12
1.4 Retrodispersión de Rutherford: RBS	14
1.4.1 Principios Físicos	14
1.4.2 Factor cinemático de dispersión	15
1.4.3 Sección de dispersión elástica	16
1.4.4 Efecto del poder de frenado en RBS.	17
1.4.5 Fluctuaciones de energía	19
1.4.6 Análisis cuantitativo	20
1.5 Dispersión elástica de partículas: PESA	22
1.5.1 Principios físicos	22
1.5.2 Análisis cuantitativo	23
1.6 Detectores	24
1.6.1 Propiedades generales	24
1.6.2 Análisis espectral	25
1.6.3 Resolución de energía	25
1.6.4 Eficiencia de un detector	26
1.7 Otras técnicas analíticas en el estudio de aerosoles atmosféricos	27
1.7.1 Fluorescencia de rayos X	27
1.7.2 Espectroscopia de absorción atómica (AAS)	28
1.7.3 Espectroscopia de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	29
1.8 Bibliografía	30

Capítulo II: Aerosoles Atmosféricos

2.1 Definición	31
2.2 Principales tipos de aerosoles atmosféricos	32
2.3 Clasificación	34
2.4 Tiempo de residencia	35
2.5 Procesos de formación	36
2.5.1 Procesos internos	36
2.5.2 Procesos externos	37
2.6 Composición química	37
2.7 Importancia del estudio de aerosoles atmosféricos	38
2.8 Efectos en la salud humana	40
2.9 Partículas PM ₁₀ en la ZMVM.	42
2.10 Bibliografía	43

Capítulo III: Desarrollo Experimental e Instrumentación.

3.1 Colección de muestras de aerosoles atmosféricos	45
3.1.1 Equipos de muestreo	46
3.1.2 Preparación de los filtros	47
3.2 Instrumentación	50
3.2.1 Acelerador <i>Peletón 3 MeV</i>	50
3.2.2 Dispositivo experimental	51
3.2.3 Sistema de detección	52
3.3 Procesamiento de resultados	54
3.3.1 Análisis con PIXE	54
3.3.2 Análisis con RBS	57
3.3.3 Análisis con PESA	58
3.3.4 Evaluación de incertidumbres experimentales	60
3.4 Bibliografía	63

Capítulo IV: Resultados y Discusión

4.1 Análisis con PIXE	64
4.1.1 Calibración del sistema de detección	64
4.1.2 Análisis cualitativo	65
4.1.3 Análisis cuantitativo	68
4.1.4 Límites de detección	69
4.2 Análisis con RBS	71
4.2.1 Calibración de energía en los espectros	71
4.3 Análisis con PESA	73
4.3.1 Caracterización y cuantificación del material de depósito	73
4.3.2 Análisis cualitativo	73
4.3.3 Análisis cuantitativo	74
4.4 Tiempo de muestreo	76
4.5 Bibliografía	76

Conclusiones	77
---------------------	----

Apéndices	79
------------------	----

Apéndice A: Tablas De líneas K y L usadas en PIXE y XRF	80
---	----

Apéndice B: Toxicidad elemental	83
---------------------------------	----

Apéndice C: Principales fuentes de emisión de partículas suspendidas	86
--	----

Apéndice D: Normatividad oficial para contaminantes atmosféricos	87
--	----

INTRODUCCIÓN.

El uso de aceleradores de partículas e intrínsecamente la aplicación de técnicas analíticas de origen nuclear, cuenta con un posicionamiento actual sólido e innovador en todos los niveles donde se genera investigación que tenga que ver con el análisis elemental de una muestra. Esto es resultado de la gran eficiencia que se puede obtener al establecer estas técnicas analíticas, ya que son métodos no destructivos, es decir, no provocan cambios considerables en la composición y estado de la muestra dentro del proceso analítico, tienen la capacidad de detectar y cuantificar simultáneamente varios elementos, además de presentar una alta sensibilidad y rapidez en el análisis.

La base general de estas técnicas es la incidencia de un haz de iones producido por un acelerador sobre un blanco y la emisión de algún tipo de radiación, que lleva la información sobre los elementos químicos que lo componen. Estos métodos permiten la caracterización de diversos tipos de blancos, cuyo origen es de interés en áreas del conocimiento tan variadas como las muestras.

En este trabajo se estableció un sistema de detección conjunto, que comprende la aplicación de tres técnicas analíticas, que actúan de manera simultánea, en el análisis elemental de aerosoles atmosféricos. Los métodos fueron: *PIXE (emisión de rayos X inducida por partículas)*, *RBS (Retrodispersión de Rutherford)* y *PESA (dispersión elástica de protones)*. La importancia de analizar los aerosoles atmosféricos radica en que muchas de estas partículas tienen dimensiones que las hacen respirables, por lo que pueden causar severas consecuencias en la salud humana y efectos climáticos a escala global, al dispersar o reflejar la radiación solar.

El fundamento de estas técnicas analíticas constituye un muy buen ejemplo de la interacción de dos disciplinas científicas básicas, como son la Química y la Física. En este caso, el uso de una herramienta tradicional de la Física Nuclear y, posteriormente, la Física Atómica, ha encontrado un campo muy fértil, con una repercusión impresionante en una variedad de disciplinas aparentemente distantes, tales como la ingeniería ambiental, la arqueometría, las ciencias de la tierra, la biología, la medicina y el arte.

Jorge Meinguer Ledesma.
Ciudad Universitaria, Julio del 2006.

OBJETIVO PRINCIPAL.

Establecer un método de análisis elemental de aerosoles atmosféricos, basado en el uso de aceleradores de partículas, que comprenda de manera simultánea la aplicación de tres técnicas analíticas: *PIXE (emisión de rayos X inducida por partículas)*, *RBS (retrodispersión de Rutherford)* y *PESA (dispersión elástica de protones)*; con la finalidad de hacer más eficiente y confiable este tipo de análisis.

Objetivos específicos.

- Efectuar un análisis elemental con la técnica analítica PIXE a muestras de aerosoles atmosféricos, con la finalidad de caracterizar los elementos presentes en ellas, dentro del intervalo elemental que va del Al al U.
- Utilizar dos detectores en la aplicación de la técnica PIXE, con el propósito de incrementar la sensibilidad en el estudio de metales pesados.
- Determinar y cuantificar la presencia de carbono y oxígeno en aerosoles atmosféricos, por medio de la técnica analítica RBS.
- Aplicar la técnica PESA, para estudiar la presencia de hidrógeno en aerosoles atmosféricos.
- Establecer un criterio de eficiencia del método de análisis elemental propuesto, tomando como ejes los siguientes parámetros: detección elemental, sensibilidad de detección y tiempo de duración.

CAPÍTULO I.

TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ORIGEN NUCLEAR.

1.1 Generalidades.

En este capítulo se abordarán de manera general los principios físicos que sustentan a estas técnicas, estos fundamentos están enraizados en el estudio de dos fenómenos físicos ampliamente establecidos: el primero de ellos corresponde a la dispersión elástica de partículas cuando hablamos de PESA y RBS, respectivamente, mientras que el segundo corresponde a la emisión de rayos X inducida por partículas, para el caso de PIXE.

Son muchas e importantes las ventajas que ofrece utilizar estas tipo de técnicas. Por citar algunas podemos decir que permiten realizar un análisis multielemental cuantitativo, son técnicas no destructivas, ofrecen gran sensibilidad y gran rapidez en el análisis. Debido a ello, no es difícil comprender como es que en el presente estas técnicas analíticas han encontrado un campo de aplicación muy fértil, compartiendo intereses con otras disciplinas afines y aparentemente lejanas a la física.

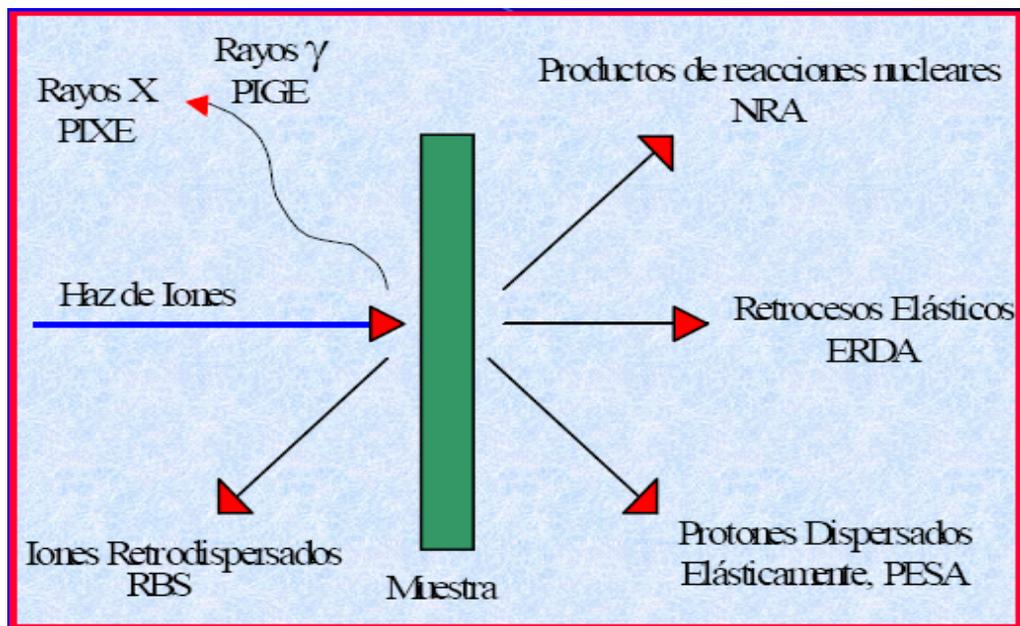


Figura 1.1. Técnicas analíticas de origen nuclear [1].

Estas técnicas se basan en el uso de aceleradores de partículas y son ideales en el estudio de aerosoles atmosféricos, pues además de su eficiencia no requieren la preparación de una muestra y es posible cuantificar nanogramos de un elemento por cada unidad de área en un filtro de depósito en un corto tiempo. El intervalo de los elementos detectables cubre la mayor parte de la tabla periódica y se hace de forma simultánea [2].

En general son cuatro las técnicas más utilizadas en el estudio analítico de aerosoles atmosféricos:

- 1.0 *PIXE: Emisión de rayos X inducida por partículas.* Se emplea para el análisis de elementos que se encuentran dentro del intervalo elemental que va del aluminio al uranio, con concentraciones superiores a ng/m^3 .
- 2.0 *PIGE: Emisión de rayos γ inducida por partículas.* Se utiliza en el análisis de elementos ligeros presentes en una muestra tales como: Li, Be, F, Na, Mg, Al y Si en concentraciones superiores a 50 ng/m^3 .
- 3.0 *PESA: Dispersión elástica de protones.* Es útil en el análisis de hidrógeno a muy bajas concentraciones, hasta unos cuantos ng/m^3 .
- 4.0 *RBS: retrodispersión de Rutherford.* Se usa en el análisis y caracterización de elementos muy ligeros tal es el caso del C, N y O el orden de concentración que se pueden detectar es superior a unos cuantos ng/m^3 .

1.2 Contexto histórico de la Física Nuclear

Los primeros experimentos de la física nuclear se efectuaron por medio de dos fuentes de partículas energéticas: las fuentes emisoras de partículas alfa (como el radio, el polonio, y el torio). Ernest Rutherford comenzó sus experimentos alrededor de 1907, con muchas limitantes, la más problemática era que estas fuentes tenían una emisión de partículas alfa muy pequeña; no obstante, se pudieron descubrir fenómenos fundamentales, como son el modelo nuclear del átomo, la primera transmutación artificial, la radioactividad artificial, el neutrón y la fisión nuclear.

A principios de los años treinta se empezaron a construir dispositivos que permitirían mejorar las condiciones experimentales para la investigación de la Física Nuclear, de esta manera aparecieron los primeros aceleradores en el siguiente orden: el acelerador lineal de Sloan y Lawrence (1931), el ciclotrón (1931), el acelerador de Cockroft-E. Walton (1932) y el acelerador Van de Graaff (1935).

El fundamento de estos aceleradores consistía en utilizar un multiplicador de tensión basado en una unidad transformador-rectificador-capacitor, logrando acelerar protones con energías entre 100 y 500 keV [3]. La evolución de los aceleradores de partículas a lo largo del tiempo indica una tendencia hacia energías cada vez más altas. Desde los años setenta las energías se han ido superando desde algo menos de 1 MeV (1×10^6 eV) hasta cerca de 1 TeV (1×10^{12} eV). El incremento de energía ha sido estimulado por investigaciones cada vez más profundas en la estructura de la materia.

1.3 EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDA POR PARTÍCULAS (PIXE).

1.3.1 Principios Físicos.

La técnica nuclear PIXE (emisión de rayos X inducida por partículas) fue introducida por S.A.E. Johansson en los años 70's; desde entonces su uso ha sido muy amplio y efectivo en diversas disciplinas. En la actualidad su instrumentación no ha dejado de ser objeto de investigación y de innovación constante.

Esta técnica analítica tiene su fundamento físico en la ionización de capas internas de un átomo blanco por la incidencia de un ion positivo, y la subsiguiente desexcitación del átomo por el decaimiento de un electrón desde una capa superior, para cubrir dicha vacante, con la emisión de un fotón de rayos X para eliminar el exceso de energía en el átomo (figura 2). El proceso puede originar alternativamente la emisión de un electrón llamado Auger y un fotón de rayos X (efecto Auger radiativo) [3]. La energía que tiene el fotón emitido es característica del elemento en cuestión. Así con la medición de la energía de los fotones emitidos, es posible caracterizar varios elementos.

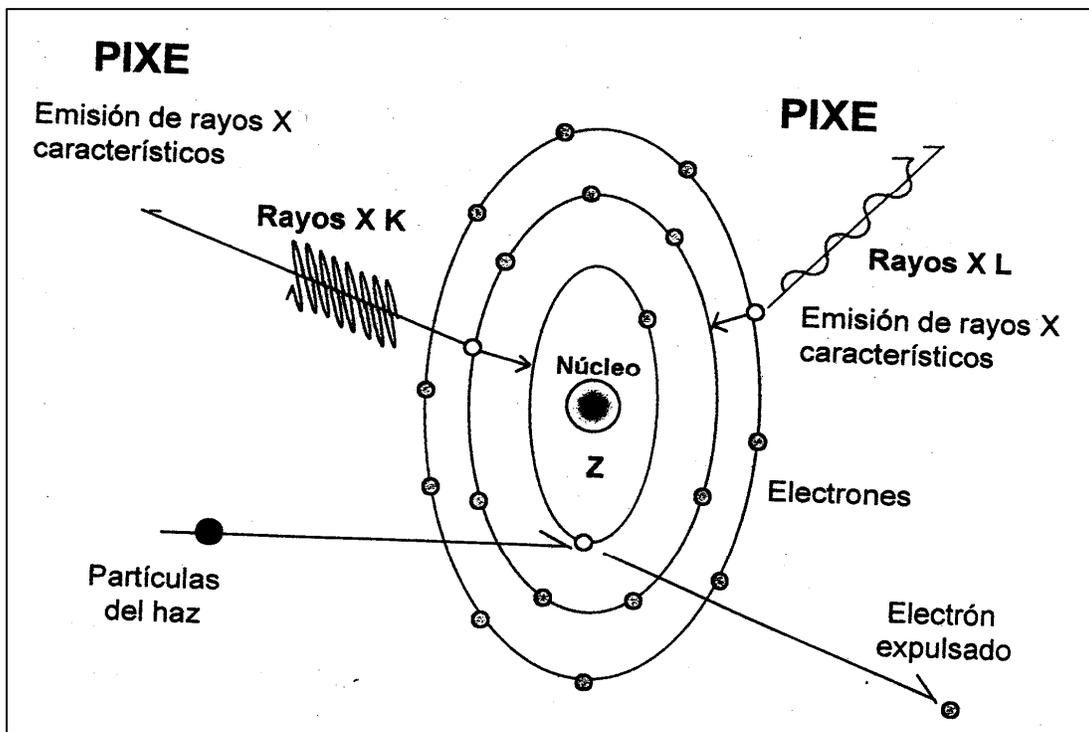


Figura 1.3.1. Fundamento físico de la técnica analítica PIXE.

A los rayos X o a los electrones Auger producidos se les identifica en términos de la capa de la cual se removió el electrón original. De esta forma, si la transición ocurre hacia una capa K (número cuántico principal $n=1$) se llama línea K, si el electrón que ocupa el lugar proviene de la capa L, la transición es K_{α} , y si proviene de M es K_{β} . Además, si la transición es en una capa L (número cuántico principal $n=2$) será una línea L y así sucesivamente [3].

De acuerdo con la mecánica cuántica y bajo la descripción de un átomo en la aproximación de partícula independiente se considera que cada electrón se mueve en el potencial coulombiano del núcleo y en el campo electrostático promedio, generado por los demás electrones, el cual se supone también es esféricamente simétrico. Es esta la aproximación teórica que permite, como se menciona en el párrafo anterior, asignar a un electrón un orbital o nivel, caracterizado por un número cuántico principal n y números cuánticos: j, l, s, m_l y m_s .

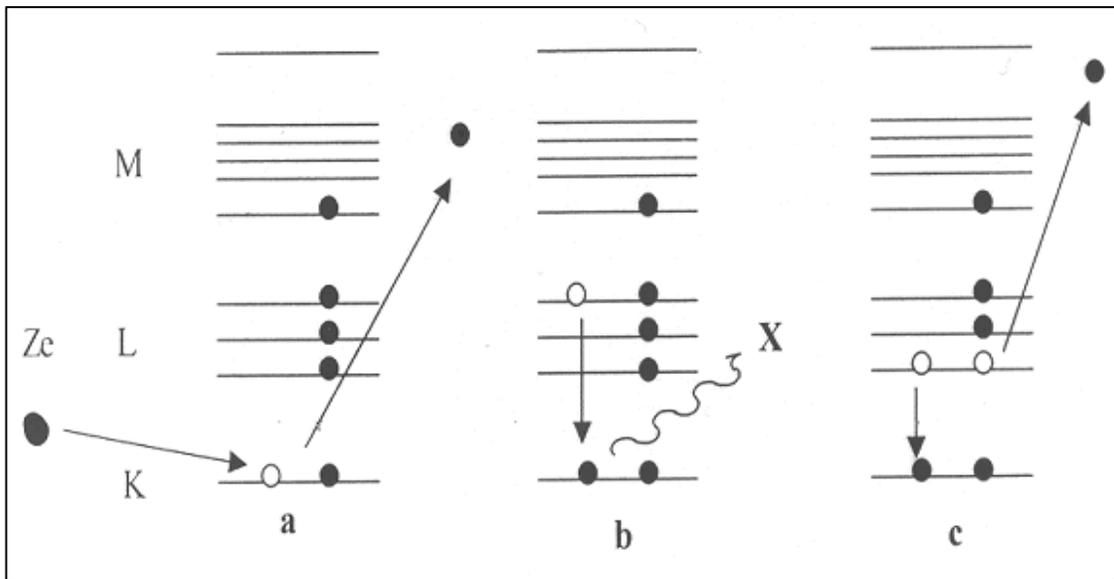


Figura 1.3.2 Proceso de generación de rayos X y emisión de electrones Auger. a) generación de una vacante en la capa K por incidencia de un ion, b) emisión de rayos X por una transición de un electrón a la vacante y c) emisión de un electrón Auger por una transición electrónica a la capa K [4].

El electrón que llena la capa puede provenir de un gran número de subcapas, limitado solamente por las reglas de selección en transiciones atómicas. Esto hace que aparezca una cierta cantidad de líneas K, de línea L, etc., que deben ser identificarse. Dicha identificación se hace con base en la intensidad relativa que cada una de estas líneas tiene dentro de su grupo. De esta forma, la línea K más intensa será la línea K_{α} y la siguiente es la K_{β} . Cada línea puede a su vez, estar compuesta por cierto número de transiciones que se reconocen por un subíndice (1, 2, 3,...), existiendo así líneas $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, L_{\beta 1}, L_{\beta 2}, \dots$

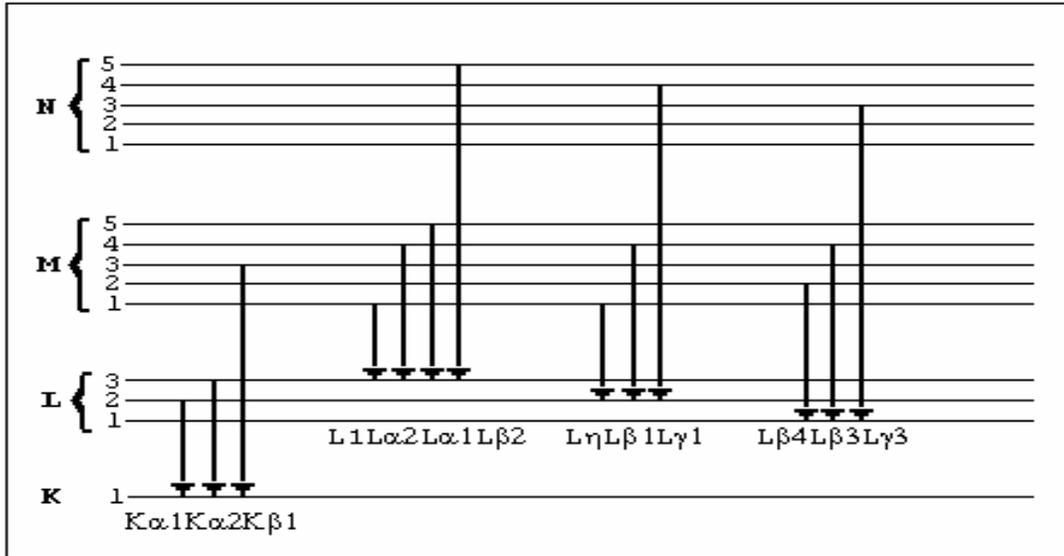


Figura 1.3.3. Niveles de energías atómicas y transiciones atómicas que dan origen a rayos X [3]

Como se puede observar, cada grupo de rayos X K ó L está compuesto por una serie de diferentes líneas. La intensidad de rayos X de una misma serie depende de la probabilidad de que ocurra esa transición entre todas. Generalmente la energía de los rayos X aumenta con el número atómico [5].

1.3.2 Sección de Ionización y producción de rayos X.

La probabilidad de producir los fotones de rayos X de una línea en particular, o *sección transversal de producción de rayos X*, es una magnitud física que depende de varios factores, como son el proyectil, su energía de incidencia, y el átomo en particular. Para líneas K se relaciona con la probabilidad de ionizar el átomo, o *sección transversal de ionización*, a través de la ecuación

$$\sigma_{x,i} = \sigma_{I,K} \omega_K P_i \tag{1.3.1}$$

donde $\sigma_{x,i}$ es la sección de producción de rayos X, $\sigma_{I,K}$ es la sección de ionización, ω_K es la producción de fluorescencia (*fluorescence yield*) y P_i es la intensidad relativa de todas las posibles transiciones que producen radiación en la línea i . La producción de fluorescencia, es el cociente del número total de fotones X emitidos entre el número total de vacantes en la capa K. Esta sección eficaz depende de qué átomo se trate y de cómo se produzca la ionización, ya que además de iones también pueden inducirse fotones (efecto fotoeléctrico) o electrones. En el caso de PIXE la excitación se produce generalmente con protones y en ocasiones, con otros iones más pesados. En la figura 1.3.4 se esquematizan las secciones eficaces de ionización en las capas K y L en función de la energía de incidencia y de los átomos irradiados en general se observa, una disminución en la sección eficaz de ionización cuando se incrementa el número atómico Z.

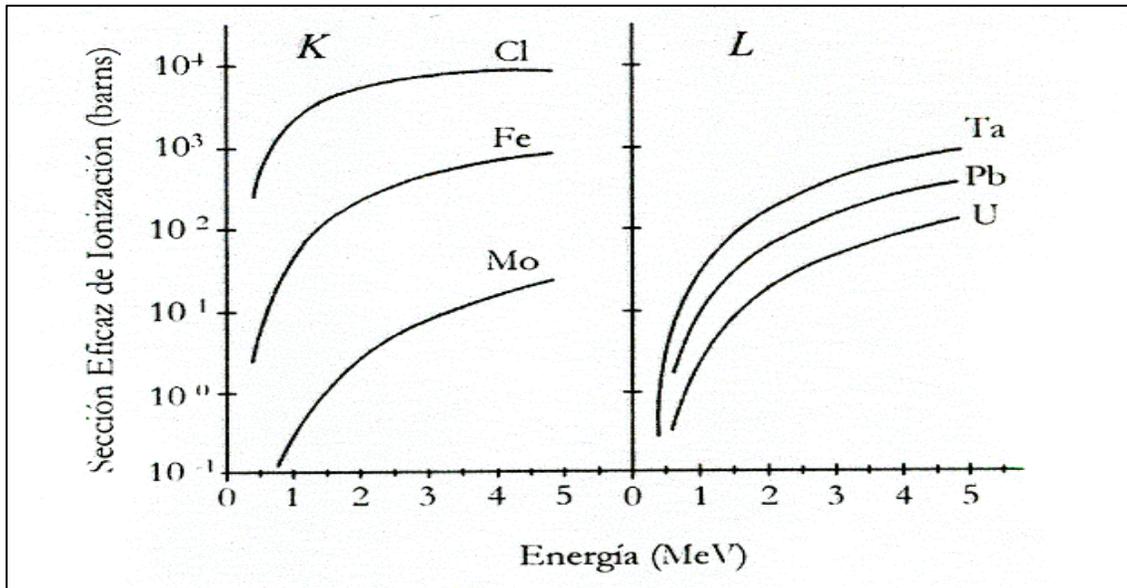


Figura 1.3.4. Secciones eficaces de ionización de las capas K y L para protones en función de su energía de incidencia y del número atómico del átomo irradiado [3]

No todas las ionizaciones conducen a la emisión de rayos X, ya que existen fenómenos competitivos como la emisión de electrones *Auger* y las transiciones de *Coster-Kroinig* que ocurren en las capas superiores a la K, donde una vacante pasa a una subcapa inferior sin emitir radiación. El conocimiento preciso de las secciones eficaces de ionización y producción de rayos X es indispensable para efectuar y comprender un análisis multielemental cuantitativo con PIXE.

1.3.3 Poder de Frenado.

El poder de frenado es una magnitud que requiere conocerse para entender cómo pierden su energía los iones del haz dentro del material. Su importancia radica en que la profundidad alcanzada en cualquier análisis depende directamente de este fenómeno. También es importante conocer la pérdida de energía por unidad de distancia atravesada dE/dx de los iones para determinar la energía del ion junto con otras cantidades importantes para poder realizar una cuantificación.

Las partículas cargadas de un haz de iones pierden energía dentro de un material, principalmente mediante su interacción con los electrones y los núcleos atómicos. Al primero se le conoce como frenado electrónico, mientras que al segundo se le conoce como frenado nuclear. La relevancia de estas interacciones en el frenado de una partícula del haz depende de manera importante de su velocidad [6].

Si la velocidad del ion v es menor que la velocidad de Bohr v_0 de los electrones atómicos, que está definida como:

$$v_0 \equiv e^2 / \eta = 2.2 \times 10^8 \text{ cm/s} \quad (1.3.2)$$

la interacción dominante es el frenado nuclear, es decir, la pérdida de energía de la partícula se debe principalmente a las colisiones con los núcleos. Además el ion tiende a capturar a los electrones atómicos y los neutraliza a medida de que la velocidad de cada partícula incidente aumenta. El frenado nuclear disminuye de manera proporcional a $1/E$, donde E es la energía del ion. El frenado electrónico se convierte en la interacción dominante.

Cabe mencionar que la pérdida de energía es proporcional al número atómico del ion de manera que entre más pesado sea mayor será su energía. Además mientras mayor sea su energía y, por lo tanto, su velocidad, menor será la pérdida de energía, pues es inversamente proporcional a v^2 .

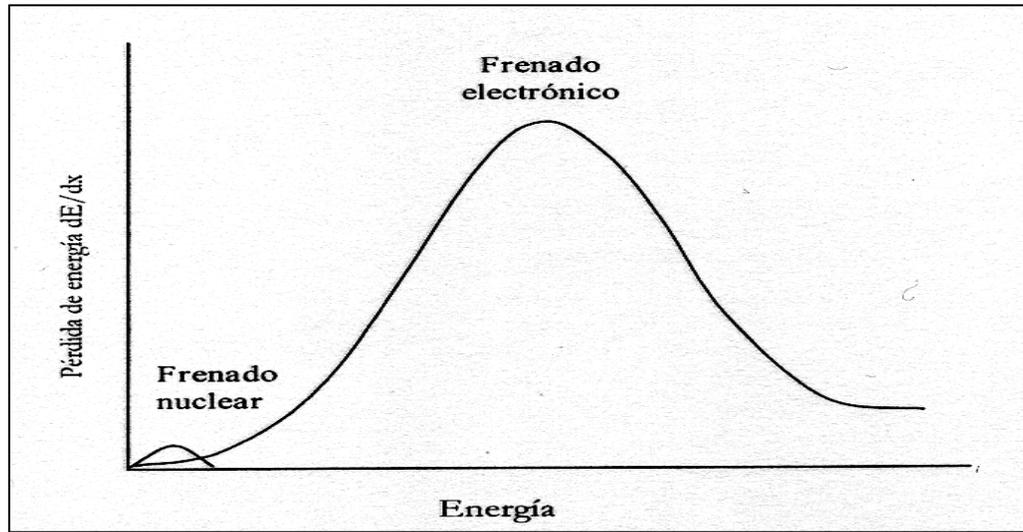


Figura 1.3.5. Contribuciones a la pérdida de energía como función de la energía de la partícula incidente.

Suponiendo que el material que se analiza es monoelemental, la pérdida de energía es producida por las interacciones entre los iones incidentes y los átomos del material. Por lo tanto es proporcional a su densidad atómica N . La función que determina la proporcionalidad entre ambas se llama sección eficaz de frenado ϵ y se define como:

$$\epsilon(E) = (1/N)dE/dx \quad (1.3.3)$$

Sus unidades tradicionalmente son $eV\text{cm}^2/10^{15}$ átomos. La sección eficaz de frenado es una propiedad atómica que no depende de la densidad del material. El poder de frenado se define como:

$$S(E) = (1/\rho)dE/dx \quad (1.3.4)$$

en la que ρ es la densidad del material, por lo que las unidades del poder de frenado son: $eV\text{cm}^2/\text{g}$. La sección eficaz de frenado y el poder de frenado son proporcionales y la relación entre ellas es:

$$S(E) = (N_0/A)\varepsilon \quad (1.3.5)$$

donde N_0 es el número de Avogadro y A es la masa atómica del elemento. Considerando que la interacción entre cada ion con un átomo del blanco es independiente de los átomos vecinos, se puede aplicar la aditividad lineal de secciones eficaces de frenado para materiales compuestos por más de un elemento. La sección eficaz de la matriz sería entonces para un material compuesto de i elementos:

$$\varepsilon_M(E) = \sum w_i \varepsilon_i(E) \quad (1.3.6)$$

De esta manera w_i es la concentración pésimo elemento y ε_i es la sección eficaz de frenado correspondiente. La máxima profundidad que se puede analizar con un haz de iones a una energía de incidencia E_0 , generalmente es menor que el alcance de los iones.

Para efectos de estudiar una muestra compuesta por n átomos, es posible utilizar la *ley de Bragg*, que se caracteriza por la aditividad de las secciones eficaces de frenado de los componentes. La ley de Bragg es útil tanto en la escala atómica como molecular:

$$\varepsilon^{A_mB_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (1.3.7)$$

en la que A_mB_n es la forma molecular de un compuesto formado de m átomos de A y n de B , siendo m y n enteros. Es muy útil también para una mezcla, donde ahora n y m representan las concentraciones atómicas fraccionarias de los elementos A y B . Incluso experimentalmente se ha encontrado influencia el frenado de partículas correspondiente a la presencia a compuestos químicos.

1.3.4. Atenuación de rayos X en la materia.

Un factor muy importante que también debe tomarse en cuenta en un análisis con PIXE es la atenuación de los rayos X al salir del material en el cual se producen y en el caso del análisis a la atmósfera la atenuación en ésta, lo cual no será relevante en este trabajo ya que el dispositivo experimental empleado cuenta con un sistema de alto vacío, que permite no considerar dicha interacción.

Los fotones (rayos X o γ) interactúan con la materia por absorción y por dispersión. La absorción ocurre cuando el fotón cede toda su energía al medio y desaparece en una única interacción (efecto fotoeléctrico). En la dispersión, el fotón cede una parte de su energía a los electrones del medio por lo que después de la interacción la energía del fotón es menor y cambia su dirección (efecto Compton). Cuando un haz monoenergético de rayos X atraviesa un material monoelemental, su intensidad I disminuye de manera exponencial con la distancia atravesada, denotada como x , como lo muestra la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.3.8)$$

donde I_0 es la intensidad inicial de los rayos X y μ es el coeficiente de atenuación lineal del elemento, sus unidades son cm^{-1} . Los rayos X transmitidos en un medio de espesor x serán:

$$T = (I / I_0) = e^{-\mu x} \quad (1.3.9)$$

El coeficiente de atenuación lineal μ expresa la probabilidad de interacción por unidad de longitud de los fotones en el medio y se relaciona con las secciones eficaces de efecto fotoeléctrico σ_F , efecto Compton σ_C y producción de pares σ_P mediante la siguiente expresión:

$$\mu = (\sigma_F + \sigma_C + \sigma_P) \rho \left(\frac{N_0}{A} \right) \quad (1.3.10)$$

La constante de proporcionalidad involucra a la densidad del material ρ , al número de Avogadro N_0 , y a la masa atómica del elemento A expresada en gramos (g). La importancia de cada uno de los procesos mencionados anteriormente depende de la energía del fotón. Para PIXE el fenómeno predominante es el efecto fotoeléctrico. Como las secciones eficaces dependen de la energía del fotón, el coeficiente de atenuación lineal μ también es una función de dicha energía.

El coeficiente de atenuación másica se define como μ/ρ y no depende del estado físico o químico del material. Cuando se emplea el coeficiente de atenuación másica, la ley de la atenuación de los rayos X en la materia se expresa de la siguiente forma:

$$I = I_0 e^{(\mu/\rho)\rho x} \quad (1.3.11)$$

Si se trata de un material homogéneo compuesto por diferentes elementos, se puede emplear la aditividad lineal de los coeficientes de atenuación másica:

$$\mu/\rho = \sum C_i (\mu_i/\rho_i) \quad (1.3.12)$$

donde C_i es la concentración en masa del elemento i . Es importante mencionar que en la regla de aditividad anterior se ignoran los efectos moleculares, químicos o cristalinos del material. Los coeficientes de atenuación tanto teóricos como experimentales pueden consultarse en diversas publicaciones [7].

1.3.5 Análisis Cuantitativo

Al llevar a cabo análisis cuantitativos con PIXE se presentan tres tipos de blancos, principalmente: el delgado, el intermedio y el grueso. La diferencia entre cada uno se debe a la pérdida de energía de los iones en el blanco y la atenuación que los fotones de rayos X puedan sufrir dentro del mismo blanco. Las muestras de aerosoles atmosféricos analizados son consideradas blanco delgado, por lo que se describirá brevemente cómo llevar a cabo el análisis cuantitativo en blanco delgado.

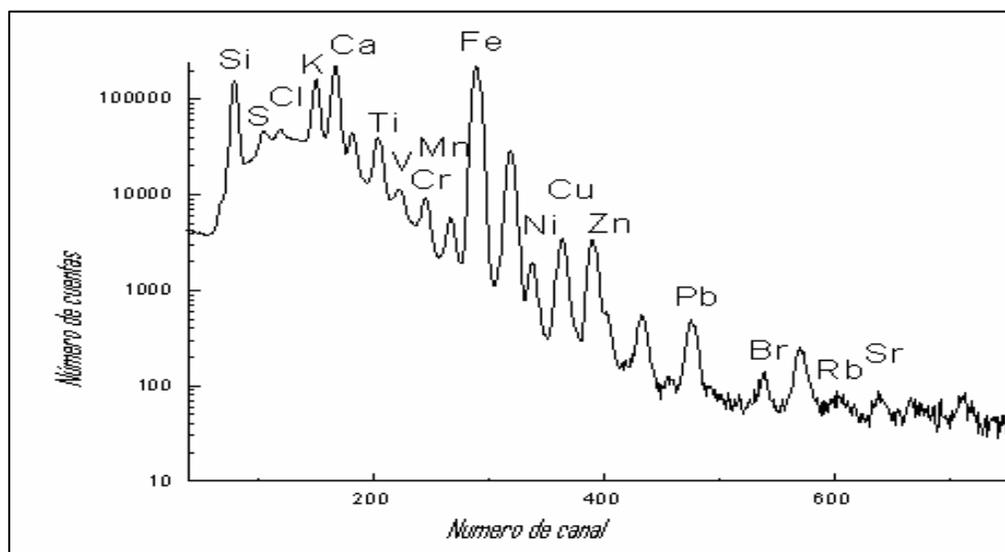


Figura 1.3.6 Aspecto de un espectro con PIXE, en el análisis de aerosoles atmosféricos [8].

En este caso es posible ignorar los dos fenómenos descritos en las secciones anteriores, pues la pérdida de energía del proyectil al atravesar la muestra es mínima, al igual que la atenuación de los rayos X emitidos por el blanco [3].

En esta aproximación, el número de fotones de rayos X denotado como γ_0 para una línea determinada de un elemento con número atómico Z , es:

$$\gamma_0(Z) = \left(\frac{N_p M(Z)}{S} \right) \left(\frac{\sigma_Z(E_0) \omega_z b_z^\alpha \varepsilon_Z N_0}{A_Z} \right) \quad (1.3.13)$$

en donde N_p es el número de proyectiles que incidieron sobre la muestra, $M(Z)$ es la masa del elemento Z , A_Z es la masa atómica del elemento, ω_z es la producción de fluorescencia de los rayos X (K ó L), b_z es la fracción de rayos X K ó L totales que aparecen como $K\alpha$ ó $L\alpha$, ε_Z es la eficiencia absoluta del sistema de detección para la línea en cuestión, N_0 el número de Avogadro, $\sigma_Z(E_0)$ es la sección eficaz de ionización a la energía de incidencia de los proyectiles E_0 , y S es la sección eficaz de ionización a la energía de incidencia de los proyectiles E_0 , y S es la sección transversal del haz, que se supone una distribución de carga uniforme.

Usualmente en el caso del blanco delgado, se define *la sensibilidad para blanco delgado*, $k(Z)$, de la siguiente forma:

$$k(Z) = \left(\frac{\sigma_Z(E_0) \omega_z b_z^\alpha \varepsilon_Z N_0}{A_Z} \right) \quad (1.3.14)$$

Y de esta manera la ecuación (1.3.13) se convierte en

$$\gamma_0 = k(Z) N_p M_a(Z) \quad (1.3.15)$$

ecuación donde :

$$M_a(Z) = \frac{M(Z)}{S} \quad (1.3.16)$$

$M_a(Z)$ es la densidad superficial de masa del elemento analizado [3]

1.4. RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD (R B S).

Ernest Rutherford fue uno de los primeros y más importantes investigadores en lo que actualmente se conoce como física nuclear. Poco después del descubrimiento de la radiactividad en 1896 por el físico francés Antoine Henri Becquerel, Rutherford identificó los tres componentes principales de la radiación y los denominó rayos alfa, beta y gamma. También demostró que las partículas alfa son núcleos de helio. Su estudio de la radiación le llevó a formular una teoría de la estructura atómica que fue la primera en describir el átomo como un núcleo denso alrededor del cual giran los electrones. Es, pues, Rutherford el primer físico en introducir el concepto de núcleo atómico y de desarrollar los fundamentos que darían pie al desarrollo de técnicas de dispersión y retrodispersión nuclear, hoy inseparables herramientas de la física experimental. Es por ello que una de las técnicas más importantes cuyo principio fundamental son las colisiones nucleares, lleva las siglas inglesas RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), en castellano conocida como retrodispersión de Rutherford.

1.4.1 Principios Físicos.

La técnica analítica RBS es un método muy eficaz en el análisis de la materia, el cual consiste en bombardear un blanco con iones ligeros como protones ó partículas alfa, y analizar básicamente las energías de los iones incidentes que fueron retrodispersados, por efecto de las colisiones nucleares con los átomos que componen el blanco, como si rebotaran. La ventaja que ofrece utilizar esta técnica consiste en que su descripción puede hacerse con modelos de la física clásica. Su aplicación en este trabajo está dada en la caracterización y cuantificación de elementos ligeros, como es el caso de carbono, nitrógeno y oxígeno.

Las colisiones con la muestra no implican formalmente un contacto directo entre el ion incidente y los núcleos de los átomos de la muestra. El intercambio de energía ocurre debido a las fuerzas de Coulomb presentes entre los núcleos en la proximidad cercana el uno del otro. Sin embargo, la interacción se puede modelar exactamente como colisión elástica usando la física clásica, de tal forma que la energía de retrodispersión de una partícula se mide para un ángulo θ generalmente en el intervalo $150-170^\circ$, entre el blanco irradiado y el detector [1], tomando como base cuatro conceptos físicos clásicos:

1. Factor cinemático de dispersión.
2. Sección eficaz de dispersión.
3. Poder de frenado
4. Fluctuaciones estadísticas de energía de átomos en movimiento a través de un medio denso [9].

1.4.2 Factor Cinemático de Dispersión.

Como se mencionó antes al efectuarse colisiones elásticas entre iones incidentes y un blanco a una energía seleccionada con un acelerador de partículas, los iones retrodispersados provenientes del blanco se registran y analizan. Para los iones que son dispersados por la superficie de la muestra se tendrá la siguiente expresión de la energía E :

$$E = K E_0 \quad (1.4.1)$$

donde E_0 es la energía de incidencia del ion y K es el llamado *factor cinemático de dispersión*, que nos informa acerca de la energía transferida de un proyectil a un núcleo blanco en una colisión [3]. Es importante señalar que K es único para cada núcleo atómico.

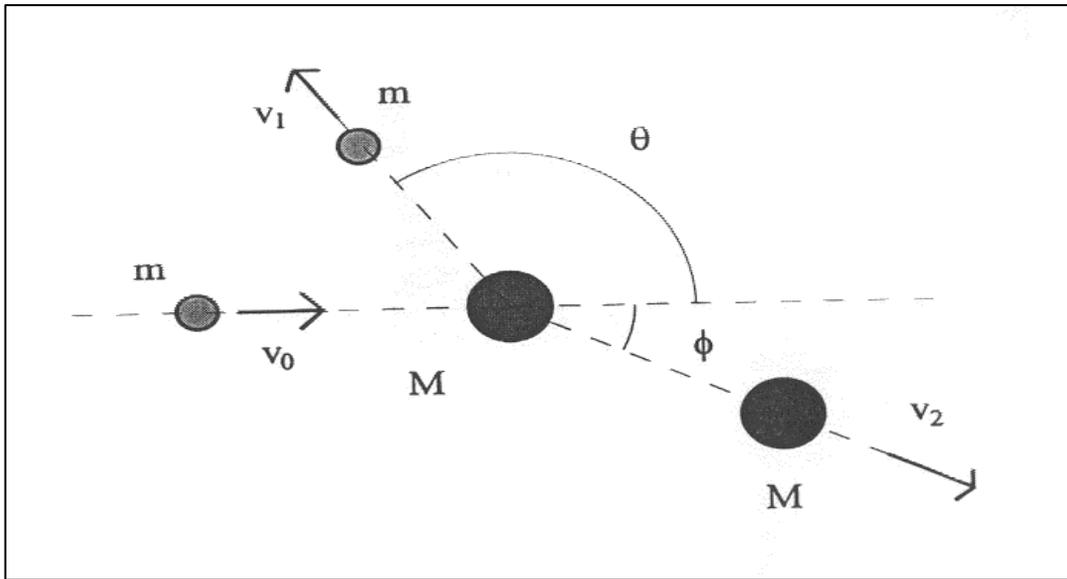


Figura 1.4.1. Diagrama de una colisión elástica entre partícula-núcleo

El factor cinemático de dispersión K puede calcularse si se considera la conservación de la energía y el momento lineal, de acuerdo en la situación mostrada en la figura 1.4.1. En esta una partícula de masa m y velocidad v_0 , choca elásticamente con otra de masa M que se halla en reposo. Así, puede calcularse K para un ángulo θ de dispersión a partir de:

$$K = \left(\frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{m + M} \right)^2 \quad (1.4.2)$$

De la ecuación (1.4.2) se deduce que para átomos blanco pesados los iones pierden poca energía, mientras que los átomos ligeros absorben mucho la energía incidente. Del mismo modo para iones más pesados la pérdida es más significativa, al igual que si se aumentan los ángulos [9].

1.4.3 Sección de Dispersión Elástica.

Del total de las partículas que inciden en el material Q , sólo una fracción será dispersada (dQ) y detectada en un ángulo θ . A la probabilidad de que suceda la dispersión a un ángulo θ , se le ha llamado *sección de dispersión* y sus unidades son de área. Este parámetro está dado por el número total de partículas que inciden en el material Q ; de la densidad superficial atómica del material Nt y de la fracción dispersada dQ al ángulo θ en el que se detectan, en una fracción de ángulo sólido $d\Omega$ centrado en θ , es decir :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{NtQ} \left(\frac{dQ}{d\Omega} \right) \quad (1.4.3)$$

Esta definición supone un espesor t pequeño y que la pérdida de energía es similar a cualquier profundidad del material.

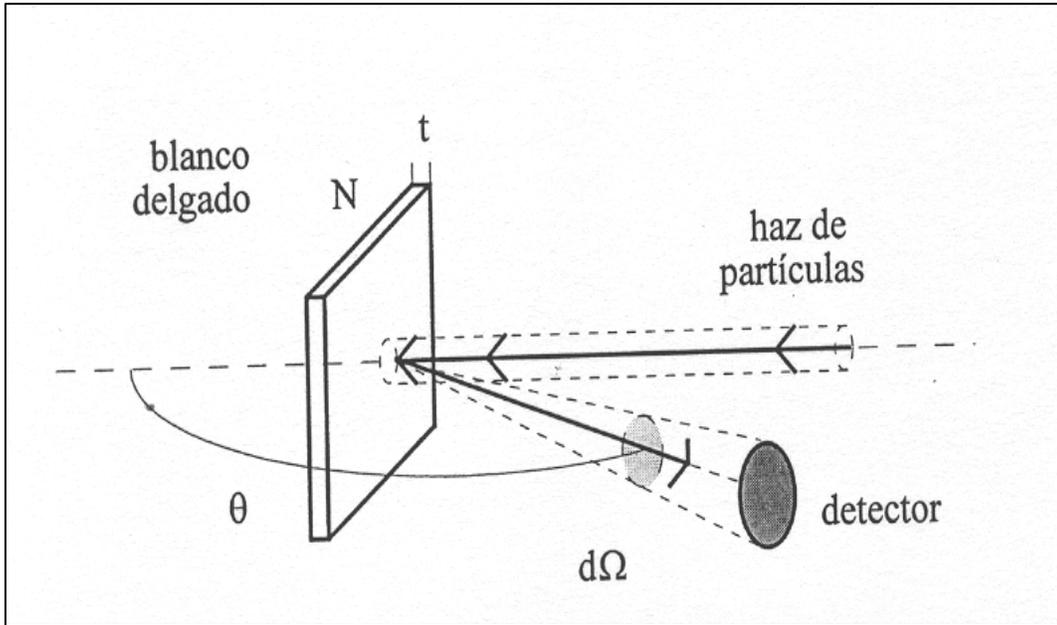


Figura 1.4.2. Retrodispersión de partículas a un ángulo θ en un ángulo sólido $d\Omega$

Si para describir la dispersión de las partículas por los núcleos se considera además de una colisión elástica entre la partícula incidente y el núcleo, una repulsión coulombiana entre Z_1 el número atómico del proyectil y Z_2 el número atómico del blanco; la sección estará dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right]^2 \frac{(\cos \theta + [1 - ((m/M) \sin \theta)^2]^{1/2})^2}{(1 - [(m/M) \sin \theta]^2)^{1/2}} \quad (1.4.4)$$

en la que e es la carga del electrón, θ es el ángulo de dispersión, y E_0 es la energía del proyectil antes de la dispersión[3].

De esta forma, la probabilidad de la dispersión es inversamente proporcional al ángulo de dispersión y a la energía de la partícula, pero directamente proporcional a la carga de las partículas y los núcleos. Esto conlleva que a menores ángulos de dispersión θ y a energías menores la probabilidad de la dispersión de las partículas es mayor; que las partículas de mayor carga y más pesadas sean mejores dispersores que los átomos pequeños. Gráficamente podemos observar este comportamiento en la figura 1.4.3.

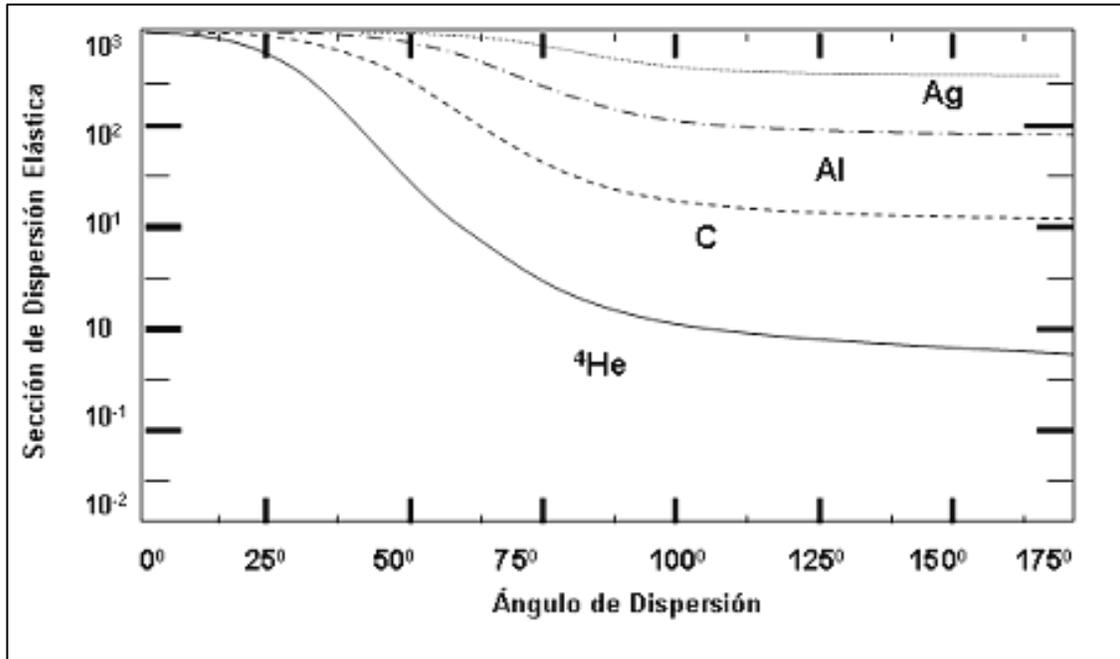


Figura 1.4.3 Correlación de la sección de dispersión elástica con el ángulo de dispersión y la masa de los núcleos.

1.4.4. Efecto del Poder de Frenado en RBS.

Este parámetro fue revisado en la sección anterior correspondiente a la técnica PIXE, la razón de volver a retomar este tema consiste en que en RBS este parámetro tiene implicaciones adicionales y específicas que se fundamentan en la retrodispersión de partículas.

Como se dijo antes, cuando partículas incidentes penetran la capa de un blanco, se produce una interacción con sus electrones, aportándoles aleatoriamente parte de su energía. De esta manera después de atravesar una distancia dx dentro del material, los iones incidentes pierden energía dE . Si consideramos que el espesor de la capa tiende a reducirse de tal forma que ($dx \rightarrow 0$), se puede llegar a un límite, así *el poder de frenado*, puede ser definido de la siguiente forma:

$$S(E) = \frac{dE}{dx} \quad (1.4.5)$$

Debido a la reducción de energía de los iones al irradiar el blanco, la energía de los iones retrodispersados será más pequeña. La diferencia de energía ΔE constituye la pérdida de energía de las partículas incidentes al entrar y salir del material. De esta forma puede establecerse una relación directa entre el espesor del blanco y la diferencia de energía ΔE

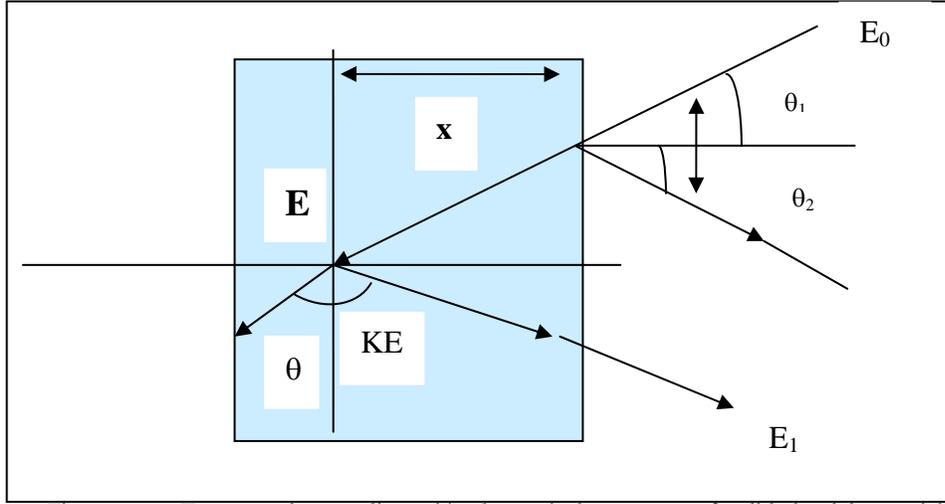


Figura 1.4.4. Esquema de retrodispersión de partículas a una profundidad x del material

Esta expresión se desprende de la figura 1.4.4, considerando coplanaridad entre todos los ángulos involucrados y queda definida por la ecuación (1.4.6) [3].

$$\Delta E = KE_0 - E \quad , \quad (1.4.6)$$

que puede reescribirse como:

$$\Delta E = [S] \chi \quad , \quad (1.4.7)$$

donde $[S]$, el factor de pérdida de energía de retrodispersión, que queda definido como:

$$[S] \equiv \frac{K}{|\cos \theta_1|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE} \quad . \quad (1.4.8)$$

Esta aproximación es válida, para espesores muy pequeños, donde el primer término corresponde al frenado de las partículas al penetrar la profundidad dx en el material y el segundo corresponde al frenado de las partículas al salir del material [3].

La profundidad también puede expresarse además de x , en unidades de longitud como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \rho t \text{ (g/cm}^2\text{)} &= \text{masa por unidad de área;} \\ Nt \text{ (átomos/cm}^2\text{)} &= \text{Número de átomos por unidad de área.} \end{aligned}$$

Aquí ρ y N son las densidades volumétricas de masa y de átomos y se encuentran relacionadas a través del número de Avogadro: N_0 , y el peso molecular del blanco: M , como se muestra a continuación:

$$N = \frac{N_0 \rho}{M} \tag{1.4.9}$$

tomando en consideración la ecuación anterior, la pérdida de energía se puede expresar como $dE/N dx$ y la sección eficaz de frenado por átomo, ϵ , queda definida como:

$$\epsilon \equiv \frac{1}{N} \frac{dE}{dX} \tag{1.4.10}$$

1.4.5. Fluctuaciones de Energía.

Es congruente pensar que cuando un haz de iones atraviesa la capa de un blanco, no todos sufrirán las mismas interacciones con el material, lo cual provocará que la energía con la que emergen del blanco después de la dispersión esté sujeta a fluctuaciones. A este fenómeno se le llama: Fluctuación, dispersión o esparcimiento de energía por su traducción del inglés (*straggling*).

Debido a estas fluctuaciones de energía, la identificación de los elementos que componen el material se dificulta para elementos con factores cinemáticos similares, pues el factor cinemático se modifica y la forma de los frentes de un espectro se ven afectados. La varianza de la distribución de energía por el *straggling* para la incidencia normal de partículas está dada, en una primera aproximación, por la ecuación:

$$\Omega_B^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 NZ_2 \Delta x \tag{1.4.11}$$

donde Z_1 y Z_2 son los números atómicos del proyectil y del blanco, N es la densidad atómica y Ω_B^2 se le denomina valor de Bohr. Debe de especificarse que la varianza depende únicamente del producto $NZ_2 \Delta X$, es decir, de la densidad superficial de los electrones.

Por último es importante mencionar que estas variaciones de energía restringirán la resolución del método para cuantificar masas y profundidades. El modelo anteriormente descrito permitirá delinear este problema, pero desafortunadamente son escasas las mediciones experimentales que permitan corroborar lo trazado, especialmente para el análisis de blancos con varios elementos.

1.4.6. Análisis Cuantitativo.

La información que proporciona la técnica RBS, se fundamenta en la energía de los iones retrodispersados. El análisis de esta energía consiste en cuantificar el número de partículas retrodispersadas que tengan energías dentro de intervalos conocidos y estandarizados específicamente para determinados elementos. Es una técnica ideal para el estudio de películas delgadas y preferentemente para la cuantificación de elementos ligeros como C, N y O.

Las señales obtenidas se procesan en un analizador multicanal (que básicamente puede definirse como un procesador de secuencias y alturas de pulso), donde por la relación que tiene con el espectro, cada intervalo de energía se denomina número de canal y al conteo del número de eventos o señales asociadas a estos intervalos de energía se le conoce como número de cuentas, siendo así la altura del canal (H). La forma y la altura del espectro proporcionan el total de la información cuantitativa de un blanco con esta técnica. Existen varias aproximaciones para la obtención de esta información; se explicará la más adecuada para los fines que persigue este trabajo.

Si se considera un material de composición múltiple, supóngase de n elementos diferentes, se obtendrá el espectro como el resultado de la superposición de las señales generadas por los elementos que componen el material, como ocurre en la figura 1.4.5.

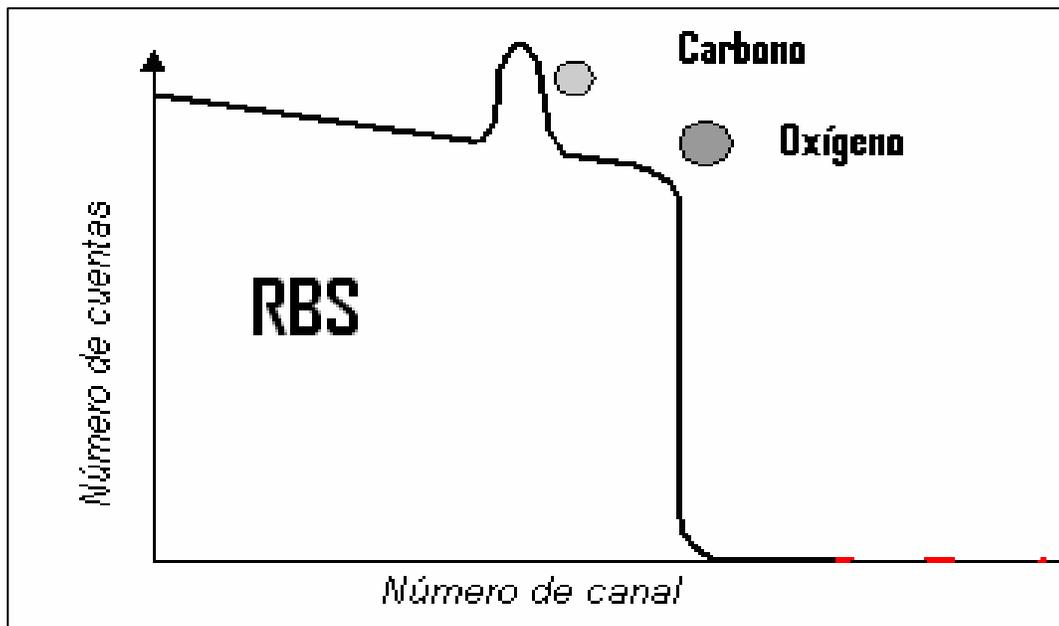


Figura 1.4.5 Espectro típico de RBS en el estudio de elementos ligeros.

Las diferencias en altura en el espectro estarán determinadas por los factores cinemáticos de dispersión de los elementos, de tal forma que las n alturas se localizan en el canal correspondiente a las energías $K_i E_0$ con $i = 1, 2, 3, \dots, n$. Las alturas del espectro están dadas por la suma de las alturas individuales de cada elemento, como se muestra a continuación:

$$H(\bar{E}_1) = \sum_{i=1}^n H_i(\bar{E}_1) = \sum n_i(\bar{E}_1) \quad (1.4.12)$$

donde la altura $H_i(E_1)$ está dada por la siguiente ecuación:

$$H(\bar{E}_1) = K(\bar{E}_1) \quad (1.4.13)$$

De esta forma K es una constante, puesto que, como se mencionó anteriormente, $n(E)$ depende directamente de la sección eficaz de frenado y ésta depende inversamente de la energía (ecuación 1.4.4). Así, conforme la partícula atraviesa un blanco y su energía disminuye, el número de partículas dispersadas será mayor y por lo tanto la altura de la señal del canal H se incrementará en la dirección de los canales de energías bajas.



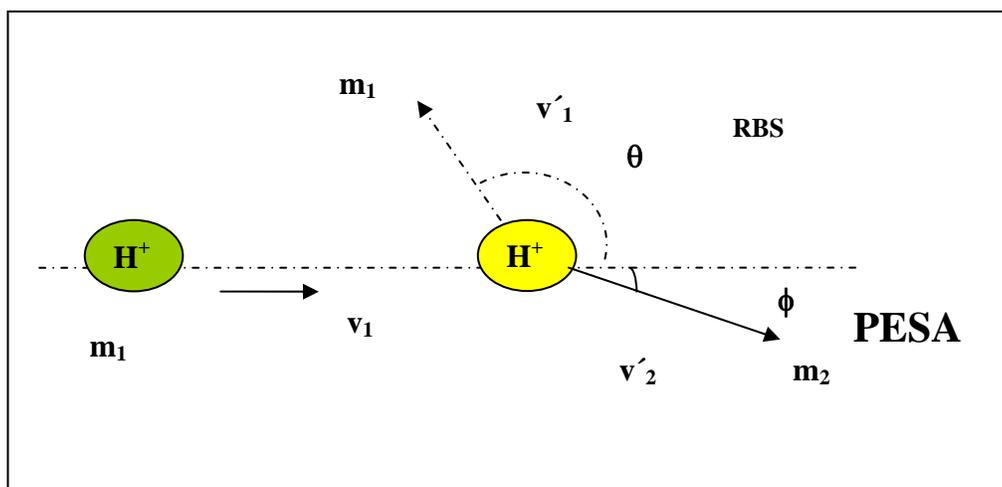
Figura 1.4.6 Fotografía del laboratorio del acelerador *Peletrón 3 MeV*.
Instituto de Física de la UNAM.

1.5. DISPERSIÓN ELÁSTICA DE PROTONES (PESA).

1.5.1 Principios Físicos.

Dentro de las técnicas analíticas de origen nuclear, la dispersión elástica de partículas PESA, constituye un método muy eficaz para la detección y cuantificación de hidrógeno. Su fundamento, como su nombre lo indica, consiste en estudiar la energía de los protones dispersados en una muestra, como consecuencia de colisiones nucleares elásticas, con una fuente de partículas similares. Generalmente se usa un haz de protones alrededor de 2.5 MeV.

PESA se puede modelar de la misma forma de cómo se hizo con RBS, debido a que son las colisiones elásticas la esencia de la misma, sólo que cabe precisar que el ángulo de referencia en este caso corresponderá a ϕ , el cual convencionalmente es aproximado a 30° entre la posición donde la muestra es irradiada y el detector utilizado para esta técnica. Es un ángulo menor que el de RBS ($150-170^\circ$), debido a que entre otros factores la colisión se lleva a cabo entre partículas de masa equivalente, pero no con la misma energía [10]. Además, el ángulo corresponde a los protones que se dispersan hacia el frente directamente del blanco, y no a la retrodispersión (rebote) de moléculas incidentes, como en RBS. La cinemática de esta dispersión se esquematiza en la figura 1.5.1



1.5.1. Esquema de la cinemática de una colisión elástica, donde el ángulo ϕ describe la dispersión con PESA

Los parámetros que rigen esta técnica son los mismos que para RBS, es decir, los cuatro principios anteriormente estudiados: factor cinemático de dispersión, sección de dispersión elástica, poder de frenado y fluctuaciones de energía. Al igual que para RBS, los dos primeros parámetros son los que adquieren una relevancia importante a considerar, por la naturaleza del blanco analizado, el cual es extremadamente delgado. Lo que sí es importante tener en consideración claramente, es que en este caso el ángulo de interés es ϕ , y es aproximadamente de 30° entre el blanco irradiado y el detector empleado.

1.5.2 Análisis Cuantitativo.

El análisis cuantitativo con PESA, consiste en estudiar y cuantificar las señales que aparecen en un intervalo de energía previamente establecido y que corresponde a la dispersión elástica hacia el frente de protones en el blanco. Siendo el No. de cuentas y el No. de canal nuevamente las herramientas que proporcionenle total de la información cualitativa como cuantitativa.

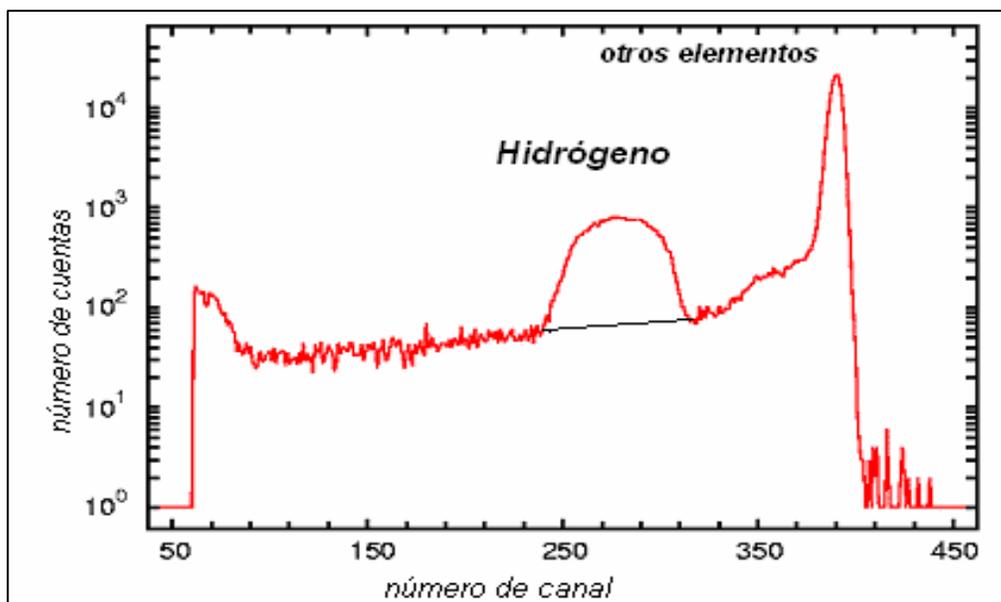


Figura 1.5.2 Aspecto de un espectro característico con PESA

Como puede verse en la figura 1.5.2, en PESA sólo aparecen dos señales. El primer pico correspondiente al hidrógeno y un segundo pico correspondiente a la dispersión elástica de otros elementos presentes en una muestra; este segundo pico solo es indicativo pues no se puede diferenciar a los elementos que lo contienen. La especificidad del detector empleado es lo que permite amplificar, diferenciar y cuantificar la señal de interés para la técnica PESA. De esta forma el primer pico constituye el factor esencial en el análisis por este método.

1.6 DETECTORES.

El desarrollo de las técnicas analíticas de origen nuclear ha caminado desde sus orígenes junto a los métodos de detección y caracterización de la Radiación. La razón es obvia y esta implícita en el principio mismo de estas técnicas: *la emisión de radiación producto de la incidencia de un haz de partículas cargadas sobre un blanco*. El procesamiento de esta radiación emitida, en información útil para fines científicos, es el principio del funcionamiento de un detector. Por lo que no puede estudiarse PIXE, RBS y PESA sin abordar un poco sobre estos instrumentos tan valiosos: *los detectores*.

1.6.1 Propiedades generales.

Un detector puede conceptualizarse de manera sencilla, como una caja negra que recibe una cierta radiación ionizante (fotones γ ó X, electrones, átomos ionizados, etc.), y que procesa y envía una determinada información sobre la radiación que interactuó sobre él. La radiación que predomina en este tipo de técnicas es la radiación ionizante, por lo que en el detector se manifiesta esta interacción con la aparición de una cierta carga libre. Dicha carga posee la información de los iones incidentes, lo que hace fundamental colectarla. En circunstancias reales muchos cuantos de radiación inciden en el detector generándose una serie de pulsos denominada *serie de pulsos de carga*.

Son dos formas como principalmente operan este tipo de detectores: por corriente o por pulsos, siendo el segundo modo el que interesa describir en este trabajo. Este modo se basa en observar los efectos de cada cuanto individual, es decir, de cada pulso de carga [3].



Figura 1.6.1 Aspecto de un detector de radiación ionizante (rayos X), del tipo diodo Si-PIN

1.6.2 Análisis Espectral.

Como ya se ha mencionado, en un detector inciden cuantos de radiación al estar expuestos a una fuente. Es bien conocido que una buena cantidad de ellos llevan la misma energía, o que la aparición de carga, producto de esta interacción, sea un proceso estadístico dentro del detector. Esto da como resultado pulsos de alturas y amplitudes diferentes.

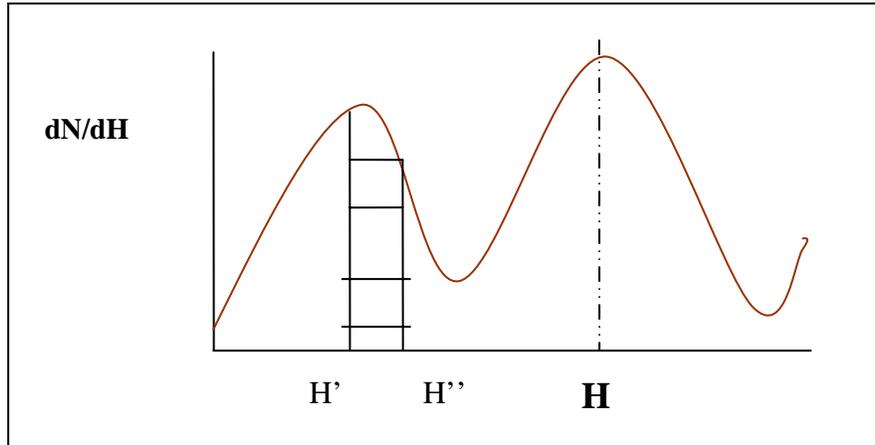


Figura 1.6.2. Aspecto de un espectro de distribución de pulsos.

La distribución de pulsos tiene una forma diferencial, como se observa en la figura 1.6.2, donde en las abscisas se cuenta con una escala lineal, que informa sobre la amplitud de los pulsos registrados, mientras que la ordenada es el número diferencial dN de los pulsos registrados en función directa con el incremento diferencial dH . Los pulsos cuya amplitud está en medio de dos alturas determinadas: H' y H'' se obtienen al integrar el área bajo la curva entre los dos límites. Así, los picos que representan la distribución de amplitudes y alturas de pulsos son interpretados necesariamente por la resolución de integrales entre límites específicos.

1.6.3. Resolución de energía

La resolución de energía de un detector, permite monitorear el arreglo de energías producto de una radiación incidente. A este proceso se le ha denominado *función respuesta* y tiene que ver con la resolución del detector, la cual está definida como:

$$R = \frac{FWHM}{H_0} \quad (1.6.1)$$

Ecuación en la cual FWHM, es el ancho total a la mitad del máximo [3]. Para picos gaussianos puede expresarse como:

$$FWHM = 2.35 \sigma \quad (1.6.2)$$

El símbolo σ denota la desviación estándar, que es sumamente útil, ya que como mencionamos la información obtenida por los detectores obedece a procesos estadísticos.

1.6.4 Eficiencia de un detector.

Cuando una fuente monoenergética emite cuantos de radiación y éstos hacen efecto sobre un detector, no todos los cuantos emitidos provocan una señal, pues como en todo proceso existen limitaciones, lo que hace imprescindible definir lo que se conoce como *eficiencia de un detector*. Existen dos tipos de eficiencia en un detector:

a) Eficiencia absoluta que se define como:

$$\epsilon_{absoluta} = \frac{\text{número de pulsos registrados}}{\text{número de pulsos emitidos por la fuente}} \tag{1.6.3}$$

b) Eficiencia intrínseca que se conoce como el cociente de :

$$\epsilon_{int\ rin\ sec\ a} = \frac{\text{número de pulsos registrados}}{\text{número de pulsos incidentes en el detector}} \tag{1.6.4}$$

Para fuentes similares, ambas definiciones se correlacionan de la siguiente forma:

$$\epsilon_{int\ rin\ sec\ a} = \epsilon_{absoluta} \frac{4\pi}{\Omega} \tag{1.6.5}$$

donde Ω es el ángulo sólido que forma el detector, con respecto a la fuente incidente. Para una fuente puntual y un detector circular o semicircular, se puede obtener una aproximación:

$$\Omega = 2\pi \left[1 - \frac{d}{\sqrt{d^2 + a^2}} \right] \tag{1.6.6}$$

en la que d es la distancia de la fuente al detector y a es su radio, como se muestra en la figura 1.6.3 [3].

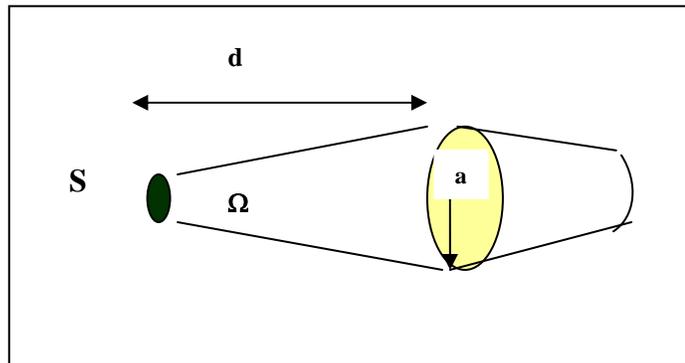


Figura 1.6.3. Esquema de una fuente puntual y un detector

1.7. OTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS EN EL ESTUDIO DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS.

Los aerosoles atmosféricos no sólo se estudian con técnicas analíticas de origen nuclear, pues existen otros métodos analíticos que utilizan muchos grupos de investigación en el mundo. Las más importantes son tres:

1. Fluorescencia de rayos X (XRF).
2. Espectroscopia por absorción atómica (AAS).
3. Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Estas técnicas también proporcionan un análisis elemental de los aerosoles. En esta sección se realizará una descripción muy general de sus fundamentos y utilidad, pues constituyen un marco de referencia importante en este trabajo.

1.7.1 Fluorescencia de rayos X (XRF).

Desde el descubrimiento de los rayos X en 1895 por Wilhem Roentgen, la temprana aplicación de los rayos X fue el campo de la medicina. Afortunadamente en los pasados 30 años el uso de las técnicas basadas en rayos X ha jugado un importante y creciente papel en la caracterización de materiales y análisis. Aunque los rayos X, hasta la fecha, no han llenado todas las esperanzas de los primeros experimentadores, se han desarrollado técnicas seguras y eficientes para usarlos, se han encontrado nuevos usos y métodos para producirlos y se tiene una herramienta extraordinariamente potente para llevar a cabo estudios en una inmensa diversidad de campos [11].

La espectroscopia por fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica no destructiva, eficiente y comparativamente económica dentro del análisis elemental. Su principio físico es irradiar un blanco con un haz primario de rayos X, excitando a los electrones de los elementos presentes en el blanco, produciéndose una radiación secundaria característica del espécimen analizado. Esta radiación secundaria no es otra cosa que la emisión de rayos X característicos de los elementos que componen el blanco. Los rayos X que emitieron en este proceso, pueden caracterizarse usando dos parámetros: la longitud de onda o la energía de emisión. Un espectrómetro de rayos X utiliza uno de los dos: el poder de difracción de un simple cristal para aisladas y estrechas bandas de longitud de onda o un detector proporcional a niveles de energía desde un haz policromático de radiación característica excitada de la muestra [12].

El primero de los métodos se llama espectrometría por dispersión de longitud de onda y el segundo espectrometría por dispersión de energía. A causa de las conocidas relaciones entre longitud de onda de emisión y número atómico, el aislamiento de líneas características individuales permiten una única identificación del elemento, y la concentración del elemento puede estimarse desde las intensidades de las líneas características. A través de esta técnica se estudian los materiales en términos de composición elemental [12]. Actualmente XRF es uno de los métodos más ampliamente usados para la identificación cualitativa de elementos que tiene números atómicos mayores que el oxígeno; además, también se utiliza para análisis elemental semicuantitativo o cuantitativo.

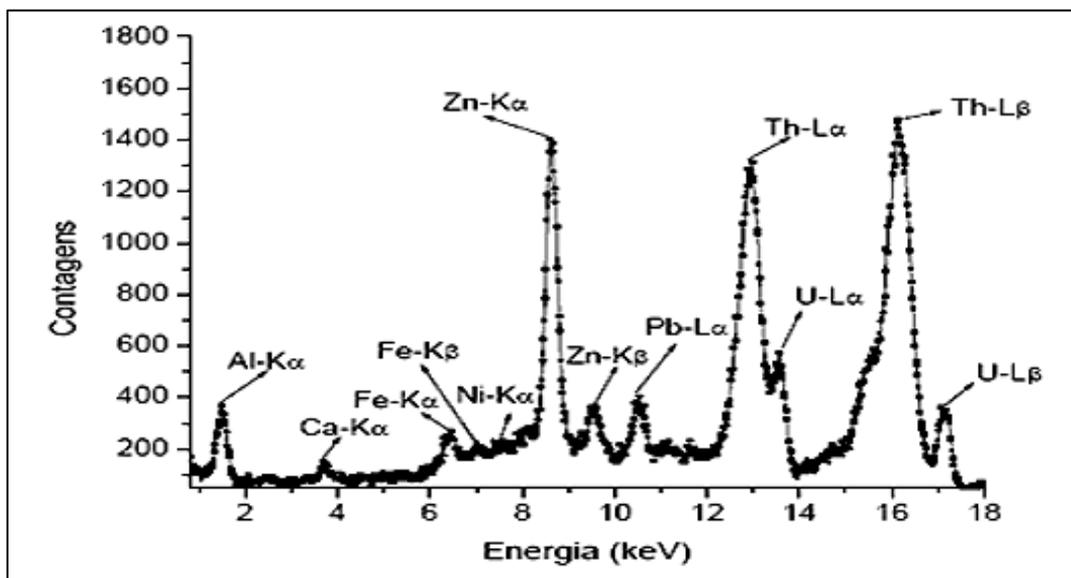


Figura 1.7.1 Espectro de XRF, obtenido al analizar mezclas de minerales en suelo [11]

1.7.2 Espectroscopia por absorción atómica (AAS).

Los principios teóricos de la absorción atómica fueron establecidos en 1840 por Kirchhoff y Bunsen en sus estudios del fenómeno de autoabsorción en el espectro de los metales alcalinos y alcalinos térreos. La base de la espectroscopia de absorción atómica (AAS) la entregó Kirchhoff al formular su ley general: «*cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda*» [13]. De esta manera la absorción de la luz por medio de átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas, lo que hace posible su caracterización y cuantificación. La concentración se determina con la cantidad de absorción. Aplicando la ley de Beer-Lambert directamente en la espectroscopia AA es difícil, debido a la eficiencia de la atomización de la muestra de la matriz y a la no-uniformidad de la concentración. Debido a esto, las mediciones de concentración se determinan generalmente de una curva de calibración, con estándares de concentración conocida.

La fuente más común que proporciona la luz que absorben los átomos para las mediciones, es una lámpara de cátodo hueco. Consiste en un cilindro de vidrio cerrado, relleno con un gas inerte (Ar, Ne). En su interior se ubica el cátodo fabricado del elemento que se analizará y un ánodo de tungsteno, el área por donde sale la luz que emite el cátodo es de cuarzo. Se necesita calor para gasificar la muestra. El calor se genera desde una llama u horno de grafito. AAS por llama puede solamente analizar soluciones, mientras que AAS con horno puede analizar soluciones, hidrogeles y muestras sólidas [13].

Un atomizador de llama consiste en un nebulizador, el cual transforma la muestra en un aerosol que alimenta el quemador. Por último la absorción de luz pasa por un monocromador y se registran con un fotomultiplicador que convierte la luz en señales eléctricas que pueden analizarse fácilmente. La espectroscopia de absorción atómica es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y de medio ambiente [13].

1.7.3 Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

La Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) es una técnica para análisis elemental con un límite de detección en el intervalo de una parte en 10^9 . Esta técnica se caracteriza por una alta precisión analítica, bajos límites de detección y bajo costo económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en unos cuantos minutos. Es por lo tanto un método ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos, etc. Además, desde los últimos años la utilización del láser acoplado al ICP-MS, permite el análisis de elementos trazas y tierras raras en minerales, fósiles, metales y semiconductores [13].

El principio de esta consiste en transformar la muestra que generalmente es líquida, en un aerosol. Esto se logra gracias a la acción del gas argón como en AAS. Dicho aerosol se lleva a la zona de ionización, que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra se ionizan. Una vez que la muestra alcanza el plasma, los iones de la muestra son excitados y revertidos espontáneamente a un estado de energía menor, emitiendo un fotón [14]. Para propósitos cuantitativos, se supone que la energía emitida es proporcional a la concentración de iones.

Por último podemos decir que la técnica analítica ICP-MS se usa principalmente cuando se requiere un análisis a niveles de trazas o ultratrazas (partes por billón o partes por trillón), o en el análisis de elementos cuya determinación sea complicada mediante otros métodos. El ICP-MS tiene también la posibilidad de realizar determinaciones semicuantitativas de elementos de los cuales no se dispone de patrón, ya que los equipos actuales permiten realizar un barrido en todo el intervalo de masas, proporcionando información semicuantitativa de casi todos los elementos de la tabla periódica sin necesidad de utilizar patrones elementales [13].



Figura 1.7.2. Espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) [14].

1.8 BIBLIOGRAFÍA :

- [1] Landsberger, S., Creatchmean, M. (1999); *Elemental analysis of airborne particles*; Gordon & Breach Science publishers, Amsterdam, Holland.
- [2] D.D. Cohen, (2000); *Accelerator based ion beam techniques for trace element Aerosol Analysis*, en S. Landsberger y M. Creatchman, eds., *Elemental Analysis for Airborne Particles*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, Holland.
- [3] J. Miranda, (1999); *Técnicas analíticas de origen nuclear: un curso introductorio, 2ª edición*; Instituto de Física, UNAM.
- [4] G. Güereca (2004); *Tesis licenciatura: Desarrollo de absorbedores selectivos de rayos X de calcio para el análisis con PIXE*; Facultad de Química, UNAM
- [5] S.A.E. Johansson, J. L. Campbell y K. Malmqvist (1995); *Particle Induced X ray Emission Spectrometry (PIXE)*, John Wiley, Chichester.
- [6] Rauhala E., (1995); “Energy loss” *Hand Book of Modern Ion Beam materials analysis*; J.R. Temessero y M. Nastasi eds., MRS, Pittsburg, E.U.A.
- [7] J.H. Hubell , S.M. Seltzer (1995); *Tables of X-ray Attenuation Coefficients and Mass Energy-absorption Coefficients 1 Kev to 20 MeV for elements Z= 1 to 92 and 48 additional Substances of Dosimetric Interest*; National Institute for Standars and Technology, NIST.
- [8] Cahill, T. A., R. Morales and J. Miranda (1996); “*Comparative Aerosol Studies of Pacific Rim Cities: Santiago City, Chile; México City, México and Los Angeles, CA, E.U.A*”; *Atmos. Environ.*
- [9] W. K. Chu, J. W. Mayer y M.A. Nicolet (1978); *Backscattering Spectrometry*; Academic Press Inc., Orlando, Florida.
- [10] Cahill, T. A., Eldred, R. A., Wallace, D., and Kusko, B. H. ;(1987). *The Hydrogen-Sulfur Correlation, by PIXE Plus PESA, and Aerosol Source Identification*, Nuclear Instruments and Methods in physics Research. Los Angeles , CA, E.U.A.
- [11] E.P. Bertin (1975); *Principles and Practices X-Ray Spectrometer Analysis*; Prentice Hall New York, E.U.A.
- [12] J.A. Anzelmo, J.R. linsay (1987); *X-Ray Fluorescence Analysis*; Chemical Education, Florida E.U.A.
- [13] David Havey (2000); *Modern Analytical Chemistry*; Mc. Graw Hill, New York E.U.A.
- [14] A. Rubison and J.F. Rubison. (2000); *Instrumental Analysis* ; Prentice Hall, New York E.U.A..

CAPÍTULO II.

AEROSOLES ATMOSFÉRICOS.

2.1 Definición.

Los aerosoles son partículas que se encuentran suspendidas en la atmósfera, en estado gaseoso, líquido o sólido y cuyo tamaño es menor a 50 μm . Su estudio es muy importante pues tienen repercusiones directas en la salud humana y en el medio ambiente. Por su origen, los aerosoles atmosféricos se clasifican en *naturales*, compuestos principalmente por cenizas volcánicas, esporas, polen, sal marina, polvo natural, etc., y *antropogénicos*, derivados de la actividad humana, tales como humo de chimeneas, partículas minerales surgidas de procesos industriales..., las partículas producidas fotoquímicamente a partir de contaminantes gaseosos también entran en este apartado [1].

Su razón de mezcla en la atmósfera es variable, desde unos pocos ng/m^3 en el aire limpio a los 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ que pueden alcanzarse en una atmósfera muy contaminada. Su presencia se debe a causas diversas: combustiones por procesos industriales, calefacciones, etc., productos generados en la misma atmósfera por reacciones químicas entre sustancias como sulfatos, nitratos, productos gaseosos..., movimientos de masas de aire que arrastran consigo partículas marinas o polvo desértico, etc. Las partículas así generadas se eliminan de la atmósfera mediante acción gravitatoria, coagulación, condensación y su posterior precipitación, etc. Todo ello implica un *tiempo de vida* de estas partículas en la atmósfera, el cual se describirá con mayor profundidad posteriormente [1]. Lo que sí es importante precisar es que cada tipo de aerosol aquí mencionado vendrá caracterizado por:

- La fuente de su producción, que determina su composición química.
- El mecanismo por el cual se produce, dando lugar a la forma y a la distribución de tamaños (es decir, a la densidad o al número de partículas que hay con cada tamaño en un determinado volumen de aire).
- La capacidad de producción, informara sobre su importancia relativa.
- Y el tiempo de residencia en la atmósfera, que normalmente viene indica cuál es el intervalo de tamaños que debe considerarse, teniendo en cuenta que a mayor tiempo de residencia, más actúan los mecanismos de depósito o sedimentación.

Las dos primeras características son las primordiales a la hora de indicarnos cuál es la capacidad de interacción de las partículas aerosoles con el vapor de agua atmosférico y con la radiación solar. Las fuentes que generan aerosoles atmosféricos se clasifican en dos tipos:

- Primarias: fuentes naturales tales como océanos, regiones áridas, volcanes o todo aerosol de origen antropogénico.
- Secundarias: derivadas de reacciones químicas de gases o compuestos presentes en la atmósfera, que acaban generando partículas por medio de una conversión gas-partícula. El radio de tales partículas es menor de 50 μm .

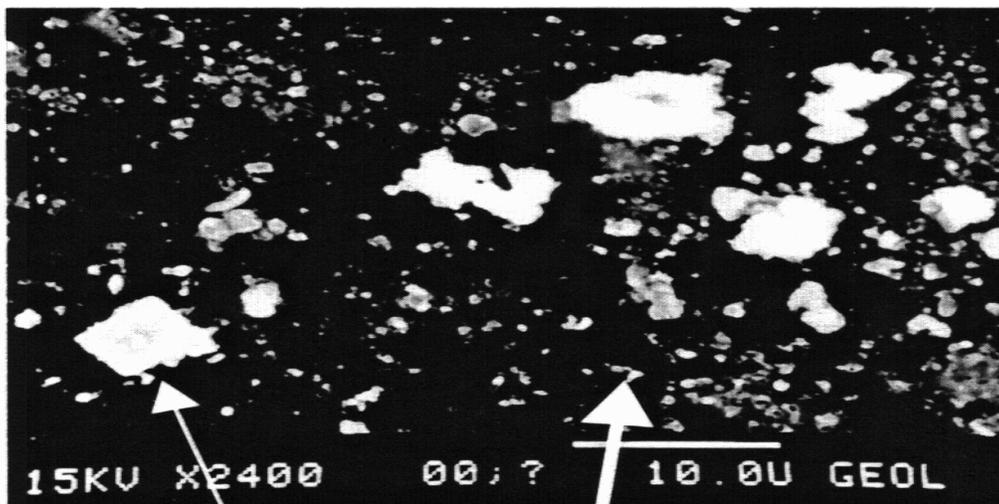


Figura 2.1.1 Imagen de aerosoles atmosféricos en un filtro de depósito, obtenida por microscopía electrónica de barrido.

El estudio de cualquier fenómeno producido por los aerosoles requiere de conocimientos en física, química, fisicoquímica e ingeniería; de esta forma se ha establecido una tecnología en su estudio y de igual forma se utiliza desde el campo de la higiene ocupacional, en el control de la contaminación del aire, toxicología de inhalación, en la física y química atmosférica y en la salud radiológica.

2.2 Principales Tipos de Aerosoles Atmosféricos.

Se van a citar brevemente los tipos de aerosoles que más frecuentemente se puede encontrar, atendiendo a las fuentes que los originan, para dejar en claro algunas de sus características, que son el eje del estudio particular de aerosoles en regiones específicas y también en algunos estudios climáticos [2].

Aerosoles minerales: De toda la tierra firme existente en la superficie del planeta, un tercio es un desierto o está prácticamente árida. En esas condiciones, el viento es el causante principal en generar un aerosol de tipo mineral que el suelo es incapaz de retener. Así, mediante mecanismos de convección y circulación atmosférica, un aerosol generado en una zona árida es capaz de llegar a capas altas de la troposfera e incluso la estratosfera, e iniciar un largo viaje que le lleve incluso a otras latitudes. El intervalo de tamaños que pueden hallarse en este tipo de aerosol es de $20\ \mu\text{m}$ a $100\ \mu\text{m}$. Las partículas cercanas al segundo valor, las más grandes, son las que tienen masas más grandes y tiempos más cortos de residencia en la atmósfera, no sobreviviendo apenas a las polvaredas que las originan. Las partículas más pequeñas desaparecen por otros mecanismos, especialmente agregándose a partículas mayores [3].

Aerosoles volcánicos: Los aerosoles generados en las erupciones volcánicas llegan a la alta troposfera y a la estratosfera, estando formados por cenizas, polvo no soluble y gases reactivos (H_2S , SO_2 , HCl) [4]. A efectos de considerar el balance radiativo puede tomarse como el aerosol más importante, aunque su aparición es aleatoria, supeditada a eventos de erupciones volcánicas. La distribución de tamaños que caracteriza a este aerosol es bimodal, estando

compuesta por gotas de H_2SO_4 , predominantemente, entre $0.01 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, y cenizas por encima de ese tamaño [4]. Las circulaciones generales estratosféricas provocan su extensión, tras las erupciones, por todo el globo, y la poca mezcla entre capas tan altas de la atmósfera hace que su permanencia llegue a ser de varios años. Las características físicas, incluyendo el tamaño, suelen variar con la humedad relativa del aire que las rodea.

Sulfatos y derivados: El origen de partículas de aerosol que contienen sulfatos o compuestos con azufre es diverso: las erupciones y procesos volcánicos son capaces de generar el 10-20% de todos los aerosoles de este tipo en la atmósfera, pero existen otros orígenes naturales como los procesos generados por los seres vivos marinos (algas y plancton) o por la oxidación de emisiones biológicas terrestres, especialmente en estaciones húmedas. La otra causa fundamental de su aparición hay que buscarla en los procesos antropogénicos, especialmente en el SO_2 proveniente de combustibles fósiles. Otros compuestos son H_2S , CS_2 , COS , o los producidos por algas marinas, como CH_3SCH_3 y CH_3SSCH_3 que generan núcleos de condensación sobre los mares debido a su alta solubilidad [4]. Ésta es, precisamente, la causa más importante de generación de nubosidad sobre los océanos.

Nitratos y derivados: Los compuestos nitrogenados más frecuentes son los derivados del N_2O que se genera en fertilizantes y suelos o del NO_2 que se genera en las combustiones de zonas industrializadas, tormentas y oxidaciones de otros gases atmosféricos. Estos compuestos no se consideran por separado en ninguna clasificación climática, debido a su pequeño tamaño y a su alta afinidad por unirse a partículas más grandes y más complejas [4].

Aerosoles orgánicos: Tienen diferentes orígenes:

- ❖ Antropogénicos: generados en ataques de O_3 o radicales $\cdot\text{OH}$ en olefinas (C_nH_{2n}). También pueden generarse en reacciones químicas a partir de gases supersaturados de compuestos orgánicos. Existe mucha discrepancia en la determinación exacta de sus propiedades de radio, y además es muy difícil determinar su contribución por la gran variedad de sus posibles orígenes.
- ❖ Generados en bosques (isopreno o terpeno, que mediante la conversión de gas partícula forma aerosoles de pequeño tamaño) [6].
- ❖ Producidos por desintegración, como los generados por algas, polen, etc., en campos de cultivo, sabanas, bosques tropicales, etc. Generan partículas grandes, que pese a su baja concentración crean núcleos importantes de condensación [6].

Partículas marinas: En las superficies de los mares y océanos se desprenden burbujas por acción del viento (olas) o la lluvia, burbujas que en determinadas condiciones de humedad (superior a un 98%) pueden quedar en suspensión en la atmósfera [7]. Si se produce una evaporación en estas burbujas (bajando el grado de humedad a un intervalo entre 10 % y 74%) puede obtenerse sal saturada y, produciéndose un cambio de fase, terminar en forma de partícula aerosol compuesta de NaCl o de $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Un intervalo típico de tamaños para estas partículas se da entre $0.001 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$; es fácil adivinar que, estando la superficie del globo cubierta en dos tercios de su totalidad por mares, éste es el tipo de aerosol más frecuente y extendido en el planeta. Además, los mecanismos de producción son muy eficientes, lo cual refuerza este hecho.

2.3 Clasificación.

Los aerosoles poseen un complicado carácter químico, además de propiedades físicas complejas y varían ampliamente, como ya se ha visto, dependiendo de su origen y tamaño. De esta manera se pueden clasificar en función de su tamaño, masa, densidad, morfología y composición química. Sin embargo, el parámetro más importante para caracterizar el comportamiento de los aerosoles es el tamaño de partícula, debido a que todas sus demás propiedades se encuentran fuertemente vinculadas a éste, aunque no es el único que las gobierna.

El tamaño de los aerosoles está regulado por procesos físicos: por un lado el límite superior depende de la fuerza de la gravedad, mientras que el inferior de los procesos de coagulación. El tamaño de las partículas se expresa en términos del diámetro aerodinámico medio (DAM), definido como el diámetro de partícula que divida en dos partes iguales un conglomerado de partículas ordenando todos sus diámetros del menor al mayor [6]. Sin embargo en la actualidad dicho término es asociado a la comparación con el diámetro de una esfera perfecta del mismo tamaño, con la densidad igual a la del agua, que presente la misma velocidad de sedimentación [8].

$$d_a = \left(\frac{18 \mu v_t}{C \sigma_w g} \right)^{1/2} \tag{2.1}$$

donde: d_a es el diámetro aerodinámico, μ : la viscosidad del gas, v_t la velocidad de sedimentación, C el factor de corrección de Cunningham al coeficiente de Stokes, con ρ_w la densidad del agua y g la aceleración gravitacional.

Esta distribución de tamaños de los aerosoles presentes en la naturaleza presenta un carácter bimodal, debido a algunas características atribuibles a procesos de transformación de carácter físico y químico. Es muy funcional agrupar el tamaño de partícula en función del radio de Stokes, el cual se explica como el radio de una esfera que tenga la misma velocidad de caída e igual densidad que la partícula.

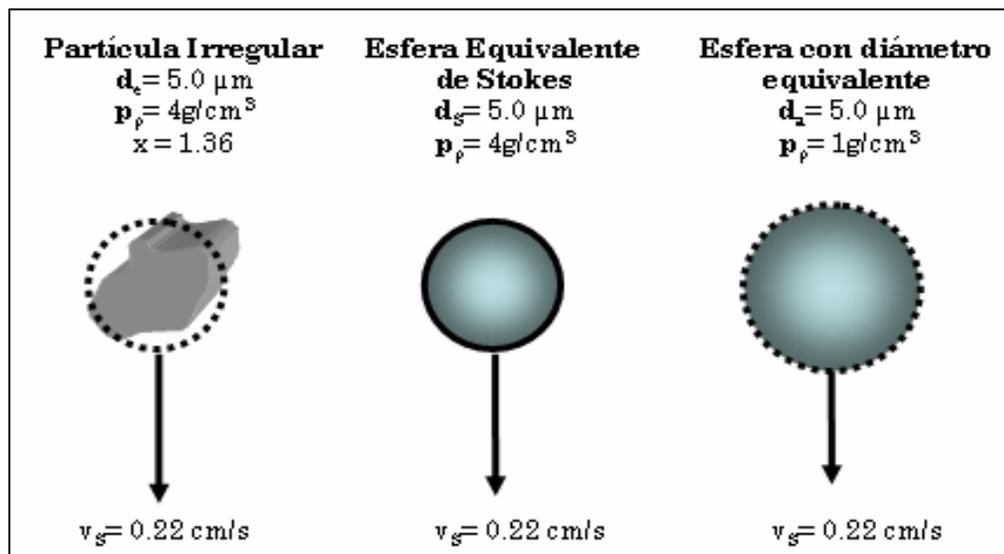


Figura 2.3.1 Partícula Irregular y sus esferas equivalentes.

Una de las principales aplicaciones del diámetro de Stokes es la determinación de la velocidad en que una partícula permanecerá suspendida dentro de un sistema gaseoso, en particular el aire, y donde intervienen diferentes fuerzas como la gravitacional, cabe señalar que se ha observado que la forma de las partículas sólidas de la atmósfera varía considerablemente, desde las casi esféricas hasta las muy irregulares, como se muestra en la figura 2.3.1

2.4 Tiempo de Residencia.

El tiempo de residencia de los aerosoles es una función del tamaño de partícula y de su localización en la atmósfera. Para partículas en el intervalo de 0.1 μm a 10 μm de radio, el tiempo de residencia en la troposfera es aproximadamente de una semana; a diferencia del correspondiente a las partículas que se encuentran en la estratosfera, donde su tiempo varía de meses a años. Es decir, el tiempo de residencia se hace mayor en función de la disminución del tamaño de las partículas [9].

La variación del tiempo de residencia con la altitud es una consecuencia de diversos factores, principalmente la distribución del vapor de agua (que afecta a los procesos de remoción y conversión) y de la distribución vertical de un número de reactivos importantes que se producen fotoquímicamente (siendo el ozono y el radical (OH) los más importantes).

En la tabla 1.3 se presenta la velocidad de sedimentación para esferas perfectas suspendidas en aire a una temperatura de 20 °C.

Tabla 2.4.1. Tiempo de residencia de partículas [10].

Diámetro de Partícula (μm)	Velocidad de sedimentación (mm/s)
0.1	8.4×10^{-4}
0.5	1.0×10^{-2}
1.0	3.5×10^{-2}
5.0	7.8×10^{-1}
10	3.0
50	72
100	250

2.5 Procesos de Formación.

El origen de los aerosoles es diverso, debido a que pueden producirse a partir de gases emitidos y de moléculas de vapor, teniendo la posibilidad de reaccionar químicamente en la fase gaseosa y de esta manera absorberse para formar una partícula, la cual a su vez puede reaccionar ó ser transportada a alguna capa de la atmósfera. Estas partículas emitidas igualmente podrían coagularse con otras, crecer por la absorción con otras moléculas de vapor o ser removidas por la incorporación de ellas en gotas. También existen otros tipos de aerosoles producidos por tormentas de polvo o de origen mecánico y marino [11].

Cuando se habla de procesos de formación en los aerosoles atmosféricos, no pueden dejar de mencionar los procesos de partícula en la atmósfera y que inciden directamente en el comportamiento de este material particulado. Estos procesos se dividen en dos clases: procesos internos y procesos externos, de los cuales sólo mencionaremos los más importantes.

2.5.1 Procesos Internos.

- *Condensación y evaporación.* La condensación representa el principal método de formación de los aerosoles en la naturaleza y el más importante proceso de transferencia de masa entre fases gaseosas y particuladas. Este proceso requiere generalmente de un vapor sobresaturado y se inicia por la presencia de partículas pequeñas conocidas como núcleos de crecimiento o iones, que actúan como sitios de formación de partículas [11]. Por otro lado, el ciclo reversivo del crecimiento está cercanamente relacionado con la evaporación. Resulta importante también en aplicaciones en el secado de los llamados rocíos y en la formación de partículas llamadas núcleos, así como sales de núcleos marinos.
- *Nucleación.* Al proceso que se genera cuando un vapor supersaturado sin la asistencia de centros de crecimiento o iones forma partículas se la llama Nucleación Homogénea. Es un método de formación poco común para el vapor de agua, pero posible en otros vapores o gases [11].
- *Coagulación.* Este fenómeno ocurre cuando las partículas colisionan unas con otras debido al movimiento relativo entre ellas. De esta manera se adhieren y forman núcleos de partículas más grandes. Representa el fenómeno inter-partículas más importante. Cuando el movimiento relativo entre las partículas es Browniano, dicho proceso espontáneo se llama coagulación térmica, mientras que cuando el movimiento relativo proviene de fuerzas externas, como las eléctricas, efectos aerodinámicos o incluso la gravedad, se le conoce como coagulación cinemática [12]

2.5.2 Procesos Externos [10].

Las fuerzas externas que más afectan a los aerosoles son:

- Difusión. Generada a consecuencia de una diferencia entre concentraciones en varias zonas
- Convección. Intercambio de energía debido a grandes masas de materia que forman remolinos y producen calor.
- Migración. La cual es provocada por la acción de fuerzas externas

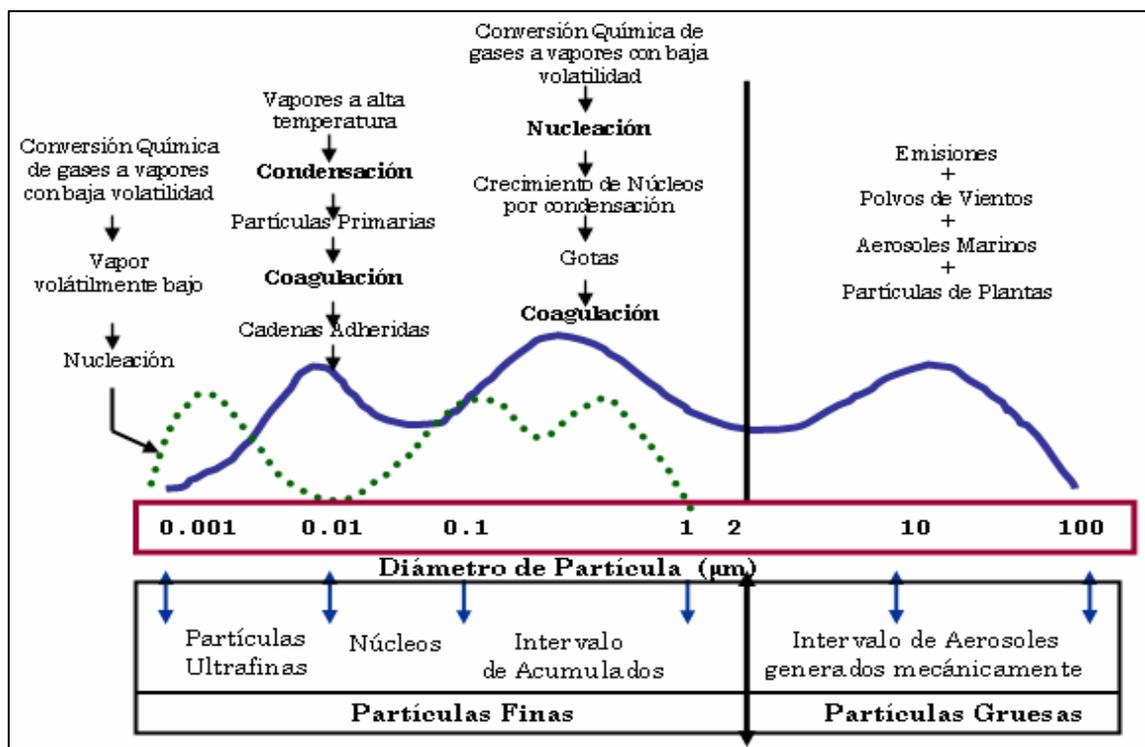


Figura 2.5.1. Procesos de partícula en la atmósfera a los que se encuentran sujetos los aerosoles.

2.6 Composición Química.

La composición química es muy variable, siendo muchas partículas complejas y con gran probabilidad de estar presentes como mezclas heterogéneas. Esta composición debe estudiarse, para comprender mejor los procesos de formación y eliminación de los aerosoles en la atmósfera. Muchos trabajos muestran que la fracción fina de aerosoles atmosféricos generalmente está compuesta por: nitratos, sulfatos, amonio, carbono formando parte de moléculas orgánicas e inorgánicas, y las gruesas por hierro, calcio, zinc y plomo, cuyas fuentes fundamentales son los productos de erosión del viento (polvo), partículas de origen marino, las provenientes de erupciones volcánicas y actividades humanas[1].

Es importante especificar que en la gran mayoría de los aerosoles colectados se encuentran como una mezcla de especies químicas donde solamente es posible separar la fracción fina de la gruesa por la utilización de filtros con el tamaño de poro adecuado o por el uso de un equipo que permita hacer una selección de partículas específicas. El carácter de esta mezcla determina finalmente las propiedades, los procesos de formación y toxicidad de este material particulado [13]. De esta manera podemos afirmar que la mezcla de estos contaminantes en el aire nunca es constante ni simple y el daño que se puede observar en una situación particular es, con frecuencia, el resultado de la acción conjunta de diversas especies químicas.

2.7 Importancia del Estudio de Aerosoles atmosféricos.

¿Por qué son importantes los aerosoles atmosféricos? Haciendo un repaso a su influencia en el planeta obtendremos de forma natural una buena cantidad de respuestas:

- El interés más en boga es el del llamado *forzado radiativo*, si se permite la burda traducción del término internacionalmente extendido *radiative forcing*, que puede definirse como la contribución de los aerosoles al clima del planeta, especialmente centrada en su interacción con la radiación solar. Así, su contribución se considera habitualmente como negativa (en el signo, es decir, que su aparición masiva tiende a disminuir la temperatura del planeta, desequilibrando en sentido negativo el balance energético del mismo). Sin embargo, es característico del aerosol atmosférico que este forzado sea enormemente variable, tanto espacial como temporalmente, por las múltiples contribuciones posibles [14].
- Los aerosoles, como hemos visto en algunos ejemplos del apartado anterior, son núcleos de condensación y provocan la formación de núcleos de hielo, con lo que su presencia o ausencia pueden determinar, respectivamente, la mayor o menor cantidad de nubes, volviendo a enfrentarnos directamente con el problema del balance energético en el planeta. Una mayor cantidad de aerosol, por un lado, reduce la radiación que llega al nivel del suelo, pero por otro, al absorberla, aumenta la temperatura de la atmósfera, y además, al actuar como núcleo de condensación para la formación de nubes, acaba incrementando el efecto invernadero.
- Los aerosoles volcánicos son especialmente importantes. Su aparición brusca en la atmósfera, producto de una erupción volcánica, puede ser seguida, como hemos visto, de una larga temporada de residencia en ella [15]. El carácter sulfúrico de este tipo de aerosol prácticamente estratosférico se ha revelado importante en muchos aspectos, incluyendo la formación del agujero de ozono sobre la Antártida [16]. Además, la gran cantidad de materia por encima de la troposfera que supone su aparición determina temporadas en las que se varía apreciablemente la concentración de estos, produciendo incluso descensos en la temperatura global del planeta.
- Hemos seguido anteriormente una serie de observaciones acerca de cuáles son los constituyentes químicos de la mayoría de los aerosoles presentes. Los aerosoles no son sólo el resultado de condensaciones de productos gaseosos sino que, dadas sus composiciones, también pueden interactuar entre ellos. Por lo tanto, juegan un papel fundamental en la química atmosférica [17].

- Se ha demostrado que la presencia del aerosol atmosférico estabiliza la estratificación de la baja atmósfera durante las horas en las que el sol está presente, mientras que tiende a hacerla desaparecer durante las noches y sobre los océanos. Así, los aerosoles no sólo están influidos por la dinámica de la atmósfera, que acaba determinando su cobertura geográfica, sino que realmente están influyendo sobre dicha dinámica, en una complejísima realimentación que, aunque se supone que no tiene una importancia capital, aún está por determinar[16].
- Los aerosoles son nutrientes muy importantes en ecosistemas marinos y, sobre todo, terrestres. Por su composición, su deposición en el suelo acaba proporcionando a éste muchos de los elementos traza que necesita, en una nueva realimentación (pues muchos aerosoles son generados por el suelo) [1].
- Las partículas aerosoles presentes en la atmósfera influyen directamente en el hombre: en estudios de visibilidad, pues su presencia disminuye la misma y puede hacerlo muy gravemente en determinadas circunstancias; o en estudios de salubridad pública, puesto que muchos aerosoles como polvo, gramíneas o contaminantes pueden causar alergias o enfermedades de las vías respiratorias. Algunos, incluso, pueden ser portadores o transmisores de enfermedades infecciosas.
- Algo que está latente en varios de estos puntos: el hombre está influyendo cada vez más en la carga total de aerosoles en el planeta, por su actividad industrial a gran escala. Aerosoles de composiciones muy diversas y, sobre todo, ajenos hasta ahora al entorno natural atmosférico, están provocando efectos de los que ahora comenzamos a tener las primeras noticias (como por ejemplo el de los CFC en la formación del agujero de ozono). Es evidente que el estudio de las cantidades y tipos de aerosoles inyectados en la atmósfera va a ser cada vez más importante para comprender los delicados equilibrios que permiten nuestra presencia en el planeta [18].

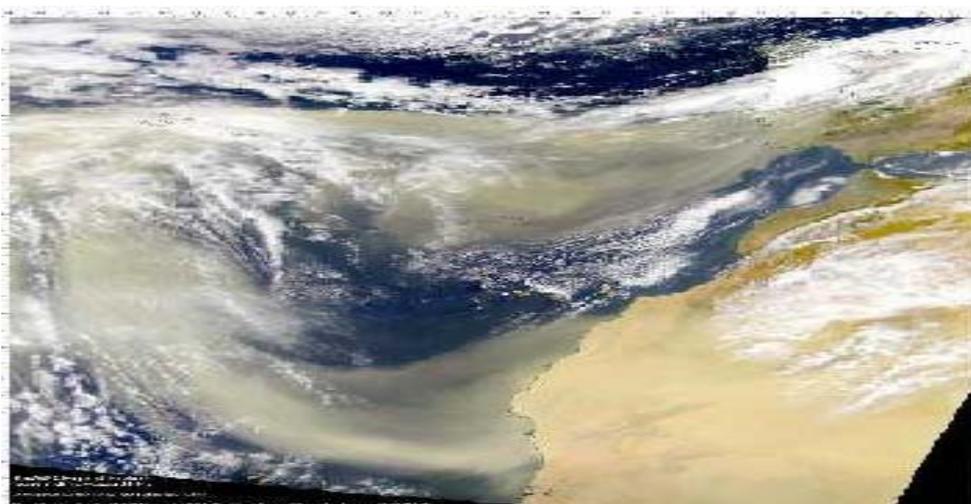


Figura 2.7.1. Imagen del sensor SeaWiFS del 28 de febrero de 2000, mostrando un episodio de aerosol desértico procedente del Sáhara extendiéndose por el Océano Atlántico [1].

2.8 Efectos en la Salud Humana

En el ser humano, los daños que pueden causar los aerosoles atmosféricos están en función de la probabilidad de que penetren en el sistema respiratorio. Esto resulta como una constante muy clara debido a que el ser humano inhala por medio de su sistema respiratorio, aproximadamente de 10000 a 25000 L de aire por día, extendidos en una región de 75 m² con lo cual podemos evidenciar la presencia de muchos contaminantes particulados dañinos para su salud [19]. Desde el punto de vista del depósito respiratorio, el sistema respiratorio humano puede dividirse en tres regiones, a partir de la función que realizan, estructura, patrones de flujo de aire, tiempo de residencia y sensibilidad al depósito de partículas.

1. Sección Nasofaríngea. A los aerosoles que se depositan en esta región se conocen como inhalables.
2. Sección Tráqueobronquial, región donde se intercambia el aire desde la tráquea a las terminales de los bronquiolos. Aerosoles torácicos.
3. Región Alveolar o Pulmonar, donde el aire de las secciones precesoras, se deposita. Aerosoles respirables.

Investigaciones epidemiológicas han mostrado un incremento en enfermedades respiratorias en diversas ciudades, con un incremento en las partículas PM₁₀, incluso los esfuerzos no sólo se han orientado hasta las partículas PM_{2,5}, sino que existen estudios específicos para partículas menores que 0.1 µm llamadas ultrafinas, que muestran efectos tóxicos en los tejidos pulmonares, como el hierro (Fe), que produce óxidos y radicales libres que reaccionan en el organismo, produciendo inflamaciones y otros males. Otro daño a la salud de los seres vivos constituye también la reducción de visibilidad a consecuencia de la acumulación en gran número de partículas acarreadas por el viento desde otro sitio con diferente clima. Esto depende de la región en la que se encuentre, pero generalmente ésta viene acompañada por la combinación de SO₂, y/o partículas de azufre que en combinación con altas temperaturas y humedades, abundante luz solar entrante y reducción de la capa de mezcla vertical ocasionan condiciones favorables para la producción de bruma. Mientras que la visibilidad representa una medición de la luz dispersada horizontalmente, la turbidez representa la medida vertical de decremento de la misma luz [11].

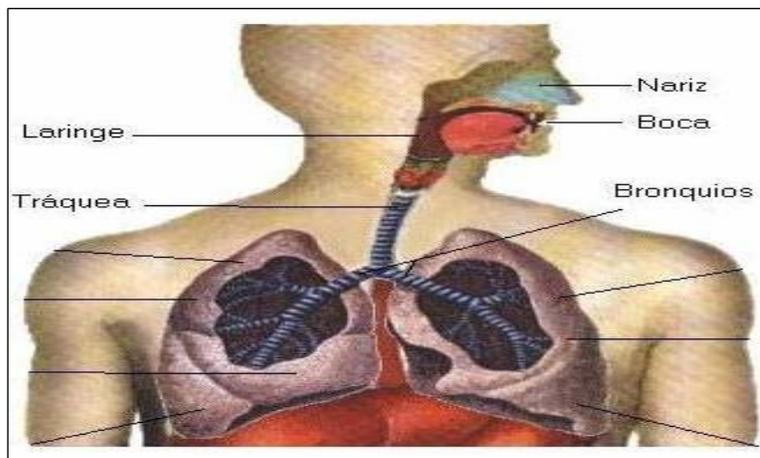


Figura 2.8.1. Regiones de interés en el sistema respiratorio, en el estudio de los efectos en la salud humana de los aerosoles atmosféricos.

El depósito de las partículas se efectúa con los mismos principios producidos en un filtro, sin embargo existen ciertas diferencias. Durante la filtración ocurre un flujo de mezcla en un estado de flujo de tipo laminar, mientras que en la respiración, el depósito ocurre en un sistema de geometría cambiante con un flujo que se modifica con el tiempo y dirección de los ciclos o inhalaciones. Esto produce mayor dificultad para conocer las verdaderas dimensiones de los daños que pueden ocurrir en el sistema respiratorio humano [19].

Tabla 2.1. Presencia de Partículas por sección en el Sistema Respiratorio Humano.

Conducto	Diámetro (mm)	Long. (mm)	Sección Transversal (cm ²)	Velocidad (mm/s)	Tiempo de Residencia (ms)
Tráquea	18	120	2.5	3900	30
Bronquios	12	48	2.3	4300	11
Lóbulos bronquiales	8.3	19	2.1	4600	4.1
Bronquios con cartílago	1.9	6.4	6.9	1400	4.4
Terminales Bronquiales	1.1	3.9	20	520	7.4
Bronquiolos	0.74	2.3	69	140	16
Terminal en bronquiolos	0.60	1.6	180	54	31
Ductos Alveolares	0.43	0.7	3200	3.2	210
Alvéolos	0.41	0.5	72000	0.9	550

El mecanismo de impactación es ocasionado por el cambio de dirección del aire, con lo cual es mayormente fundamental para las partículas más grandes (5 μm a 10 μm), que siguen su inercia anterior depositándose generalmente en las bifurcaciones, traqueal y menores. Por otro lado la sedimentación es el principal mecanismo para las partículas menores (2.5 μm a 5 μm), en cavidades horizontales y/o donde el flujo es lento las dimensiones son pequeñas, como en las regiones alveolares [11]. Mientras que para las partículas menores que 1 μm , la difusión ocasionada por el contacto de las partículas y las diversas superficies como resultado del movimiento aleatorio y tiempos de residencia largos, representa el mecanismo que los gobierna. La intercepción y la atracción electrostática son menos importantes y sólo se presentan bajo condiciones especiales [19].



Figura 2.8.2. La guerra repercute notablemente en la emisión de contaminantes sumamente tóxicos en la salud humana y el medio ambiente.

2.8 Partículas PM_{10} en la ZMVM.

En este trabajo se analizaron muestras de aerosoles atmosféricos en interiores, con un diámetro aerodinámico medio (DAM) menor a $10 \mu m$, lo que se conoce en estudios ambientales como partículas PM_{10} , las cuales fueron obtenidas en la zona sur de la ciudad de México, lo que hace imprescindible mencionar algunos antecedentes de este tipo de partículas en la zona metropolitana del valle de México (ZMVM).

Según el inventario de emisiones, la generación de partículas en la ZMVM se debe principalmente a los caminos sin pavimentar, sector que forma parte de las fuentes de área. En total, se tienen aproximadamente 23,000 toneladas anuales de PM_{10} . De éstas, los caminos sin pavimentar aportan el 45% y los caminos pavimentados el 7%. Otros sectores con relevancia son las fuentes puntuales con el 18%, así como los tractocamiones y la erosión eólica con el 9% cada uno. Estudios atmosféricos de la ZMVM, mencionan que las PM_{10} son de origen geológico en un intervalo de 50% a 60%, con base en el inventario, lo cual está dentro de los intervalos de medición de dichos estudios. La distribución de partículas por sector se muestra en la figura 2.9.1. Las $PM_{2.5}$, se estiman en 6,730 toneladas anuales, siendo el principal generador los tractocamiones con una aportación del 29% (1,944 toneladas/año), le siguen en orden de importancia los caminos sin pavimentar con un 23%, así como los autobuses (8%). En conjunto, las fuentes puntuales generan el 9%, y por último, la erosión y los vehículos particulares 7% y 6% respectivamente [11].

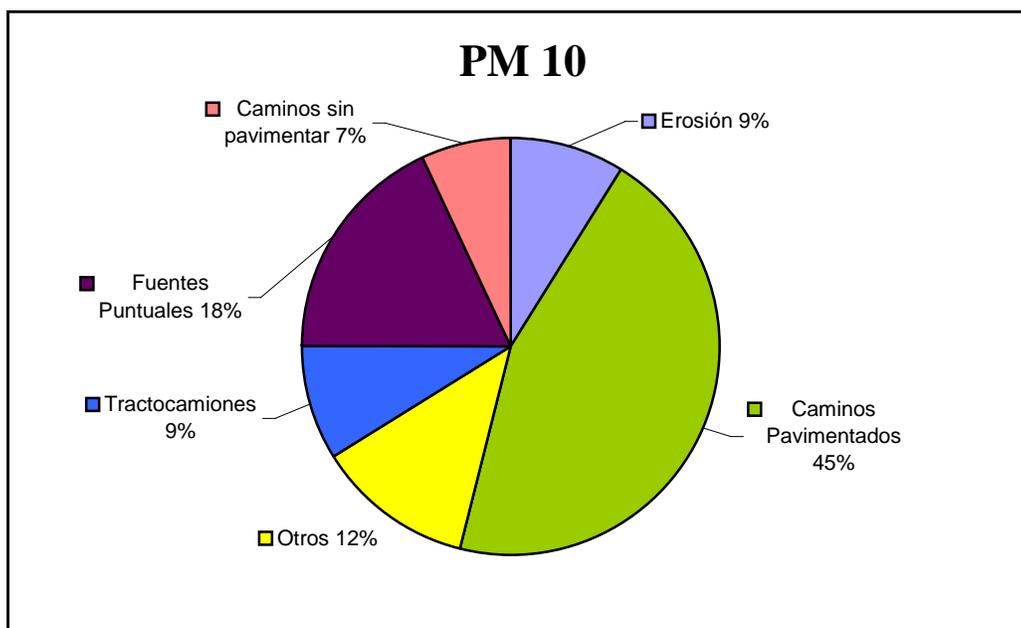


Figura 2.9.1. Distribución de PM_{10} por sector en la ZMVM[11].

2.9 Bibliografía.

- [1] R. Vergaz, “Propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos. Caracterización del área del Golfo de Cádiz”. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid. Septiembre 2001.
- [2] G. A. D’Almeida, P. Koepke, E. P. Shettle. “*Atmospheric Aerosol: Global Climatology and Radiative Characteristics*”, A. Deepak, Hampton, Va. (1991).
- [3] R. Jaenicke, “Aerosol physics and chemistry, Meteorology volume (V-4)” in *Landolt-Boernstein, Subvolume b: Physical and Chemical Properties of the Air*. 570 pp. ISBN 3-540-17603-9 (1988)
- [4] G.M. Hidy, “*Aerosol, an Industrial and Environmental Science*”, Academic Press, Orlando, Florida, 774. (1984).
- [5] World Climate Programme (WCP-112): “*A preliminary cloudless standard atmosphere for radiation computation*”, WMO/TD. N° 24, World Meteorological Organization, Geneva. (1986)
- [6] H. Rosen, T. Novakov. “*Role of Graphitic carbon particles in atmospheric radiation on transfer, in Aerosols and their Climatic Effects*”, Ed. H.E. Gerber and A. Deepak. A. Deepak Publishing, Hampton, VA, USA (1984).
- [7] D.C. Blanchard, y A.E. Woodcock “*The production, concentration and vertical distribution of the sea-salt aerosol*”, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **338**, 330-347 (1980).
- [8] Cooper David. C., Alley F.C. “*Air pollution Control, A design Approach*”. (Waveland Press, Inc. E.U.A., 1994).
- [9] Parker C. Reist. “*Aerosol Science and Technology*”. (Mc Graw Hill, E.U.A., 1993).
- [10] Spurny Kwetoslav R. “*Aerosol Chemical Processes in the Environment*”. (Lewis Publishers, E.U.A., 2000).
- [11] V. Barrera, “*Caracterización elemental de PM_{10} y $PM_{2.5}$ para la identificación de fuentes contaminantes en la ZMCM*”. Tesis Maestría, Instituto de Física UNAM, 2005.
- [12] Godish Thad. “*Air Quality*”. (Lewis Publishers, E.U.A., 2004)
- [13] J.C. Trijonis, W. C. Malm, M. Pitchford, W. H. White, R. Charlson, R. Husar. “*Visibility: existing and historical conditions-causes and effects. Sect. 4: Contributions to light extinction*”, *NAPAP Report 24*. (1990)
- [14] A. A. Lacis, y M. I. Mishchenko. “*Climate forcing, climate sensitivity, and climate response: A radiative modeling perspective on atmospheric aerosols*”, in *Aerosol Forcing and Climate*, edited by R. J. Charlson and J. Heintzenberg, John Wiley, New York. (1995)

- [15] R. Jaenicke y G.A. D'Almeida. “*Atmospheric turbidity over Africa disturbed by the El Chichon Eruption*”, Subvolume b: Physical and Chemical Properties of the Air. 570 pp. ISBN 3-540-17603-9 (1988)
- [16] G.Brasseur, y C. Granier. “*Mt. Pinatubo aerosols, chlorofluorocarbons, and ozone depletion*”, Science, 257,1239 (1992).
- [17] A. A. Lacis, y M. I. Mishchenko. “*Climate forcing, climate sensitivity, and climate response: A radiative modeling perspective on atmospheric aerosols*”, in *Aerosol Forcing and Climate*, edited by R. J. Charlson and J. Heintzenberg, John Wiley, New York. (1995)
- [18] O. Preining, “*Aerosol and climate-An overview*”, Atmos. Environ., 25A, 2443-2444 (1991).
- [19] Hinds W. C. “*Aerosol Technology. Properties Behavior and Measurement of Airborne Particles*” (John Wiley and Sons Inc., E.U.A., 1999).
- [20] A. Rodríguez. “*Guerra: Un cáncer de la Humanidad*”; Periódico la jornada, Ciudad de México, 26 noviembre 2005.

CAPÍTULO III

3.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL E INSTRUMENTACIÓN.

En este capítulo se establecen los procedimientos empleados tanto en la colección de muestras de aerosoles atmosféricos como en su análisis. Todos ellos se han establecido gracias a la experiencia alcanzada a lo largo de más de diez años de arduo trabajo en el área de aerosoles, en el departamento de *Física Experimental* del Instituto de Física de la UNAM. Además, el intercambio de conocimientos con grupos de investigación a nivel internacional sobre esta área ha sido muy importante.

3.1 Colección de Muestras de Aerosoles Atmosféricos.

Las características más relevantes en el proceso de muestreo de los aerosoles atmosféricos analizados, se presentan en la tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1. Caracterización del periodo de muestreo

Tipo de muestreo	Interiores
Lugar	Edificio Colisur-Instituto de Física UNAM
Equipo utilizado	<i>Mini-Vol Portable Air Sampler (E.U.A.)</i>
Tiempo de muestreo	24 horas.
Filtros de depósito empleados	Polycarbonato de 47 mm de diámetro y poro de 0.6 μm (Nuclepore, modelo 9113022, E.U.A)
Tipo de partículas colectadas	Menores a 10 μm -PM ₁₀
Periodo de muestreo	18 de enero al 2 de abril del 2005

1

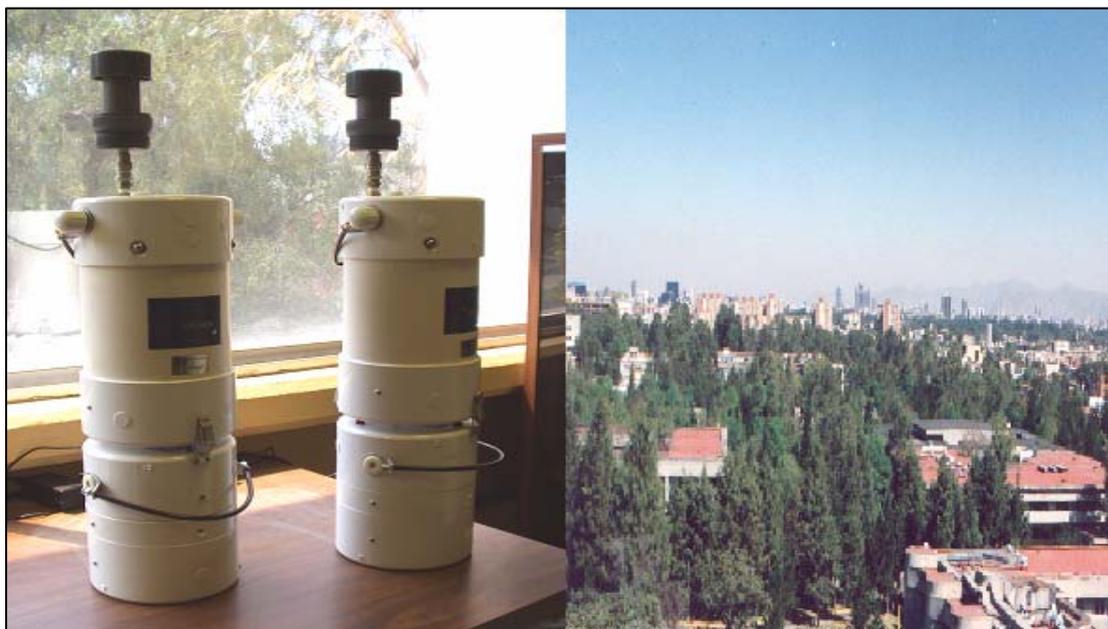


Figura 3.1.1. Equipos *Mini-Vol Portable Air Sampler* y fotografía tomada en la azotea del edificio Colisur del Instituto de Física de la UNAM

Nota: En el análisis con PESA se usaron muestras de aerosoles atmosféricos colectadas en exteriores, en el proyecto “*Efectos citotóxicos y genotóxicos de aerosoles atmosféricos*”. La razón es explicada en la sección 3.3.3 del presente capítulo.

3.1.1 Equipos de muestreo.

En el proceso de colecta se dispuso de dos equipos *Mini-Vol Portable Air Sampler* (*Airmetrics, E.U.A*), cuyo principio de funcionamiento consiste en una filtración selectiva de partículas suspendidas en el aire por la acción de una bomba de succión, con un flujo específico de 5 L/min. Estos equipos permiten la colección diferenciada o conjunta de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ [1]. En la figura 3.1.1 se esquematizan las principales partes que constituyen a un equipo *Mini-Vol Portable*.

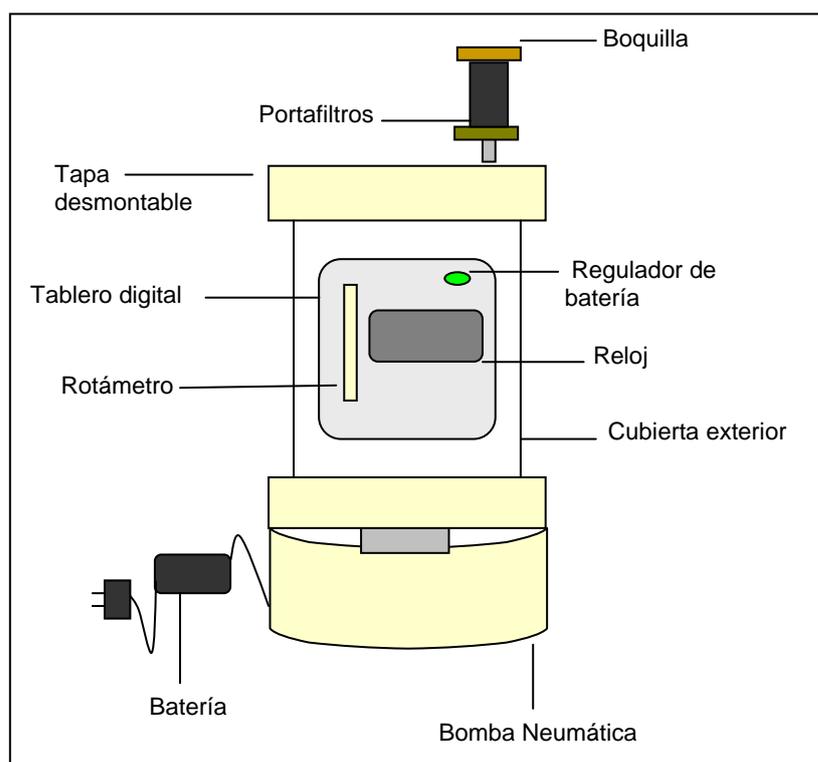


Figura 3.1.2. Componentes de un equipo *Mini-Vol Portable Air Sampler*

La operación de estos equipos es muy sencilla. Se conectan algunas horas al suministro de energía eléctrica, hasta que la batería ha quedado lo suficientemente provista para iniciar el muestreo; esto se indica en el regulador de batería dispuesto en el tablero digital, con un encendido de coloración verde. Este tablero se encuentra en el interior del *Mini-Vol* y es desmontable, es decir puede extraerse del equipo para su programación y ajuste. Cuenta con varios compartimentos; los más importantes son tres y se esquematizan en la figura anterior. El reloj digital, permite la programación de la fecha y las horas de muestreo, el rotámetro tiene como función regular automáticamente el flujo de succión de aire y proporcionar la lectura del mismo.

Una vez programado el *Mini-Vol*, se coloca en la parte superior un dispositivo cilíndrico que posee dos compartimentos, en la parte inferior un portafiltros donde se coloca el filtro de depósito seleccionado para la colección de partículas y en la parte superior la boquilla de retención selectiva. En este caso se usaron filtros de policarbonato (*Nuclepore, E.U.A*) de 47 mm de diámetro y con un tamaño de poro de $0.6 \mu m$ y la boquilla correspondiente a partículas PM_{10} .

El *Mini-Vol Portable Air Sampler*, es un equipo que ofrece grandes ventajas en su operación, pues responde a una síntesis de innovaciones técnicas desarrolladas en años recientes en cuanto a equipos de muestreos de aire se refiere, ya que, como se ha mencionado, es un equipo digital de regulación automática, muy ligero y pequeño. Esto facilita considerablemente su operación y traslado, además de contar con una batería muy eficaz que permite prescindir de la energía eléctrica [2,3].

3.1.2 Preparación de los filtros

Para la preparación de los filtros se sigue el procedimiento descrito a continuación:

a) Medición de las masas de los filtros.

Para este fin se utiliza una electrobalanza *Ohaus, modelo 200 Gd*, con una resolución de 10 μg ; la balanza debe estar previamente calibrada siguiendo el método descrito por el fabricante y encendida por lo menos con una hora de anticipación antes de comenzar la medición de las masas. Los filtros se extraen de su empaque con la ayuda de pinzas metálicas; cada filtro antes de introducirse en la balanza, se expone a una irradiación con partículas alfa emitidas por una fuente de ^{210}Po (cuya intensidad es de 1.5 μCi), con una rejilla de policarbonato entre el filtro y la fuente [4]. La finalidad de realizar este procedimiento es eliminar la carga electrostática en los filtros.

Posteriormente se coloca cuidadosamente el filtro dentro de la electrobalanza y se espera a que la lectura sea completamente estable; es decir que no haya ninguna variación en la misma; esto ocurre en un tiempo aproximado de 1 a 2 minutos. La masa del filtro obtenido se anota en la bitácora y se monta el filtro en el portafiltro del equipo *Mini-Vol* auxiliándose de las pinzas metálicas. Es importante asignar una clave específica para su identificación y guardar un filtro limpio (blanco) de la caja donde se extraen los demás filtros para el estudio, el cual servirá de referencia.

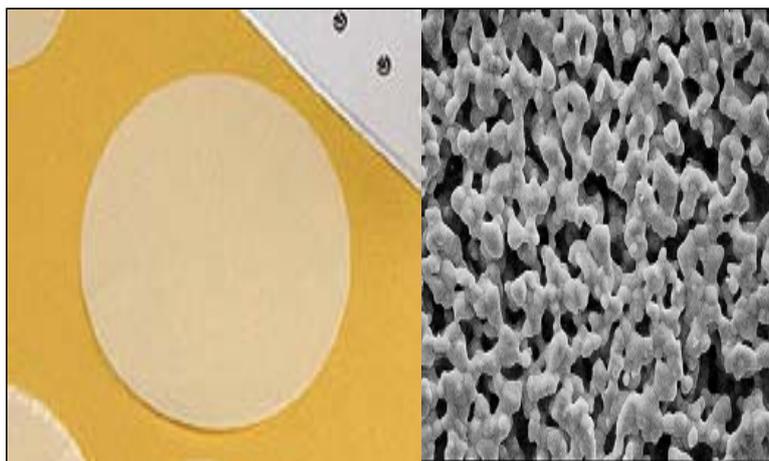


Figura 3.1.3. Aspecto de los filtros de depósito empleado y fotografía de la superficie de los mismos por microscopía electrónica de barrido.

b) Preparación, almacenamiento y transporte de los portafiltros.

Los portafiltros utilizados tienen dos compartimentos desmontables como se muestra en la figura 3.1.3.

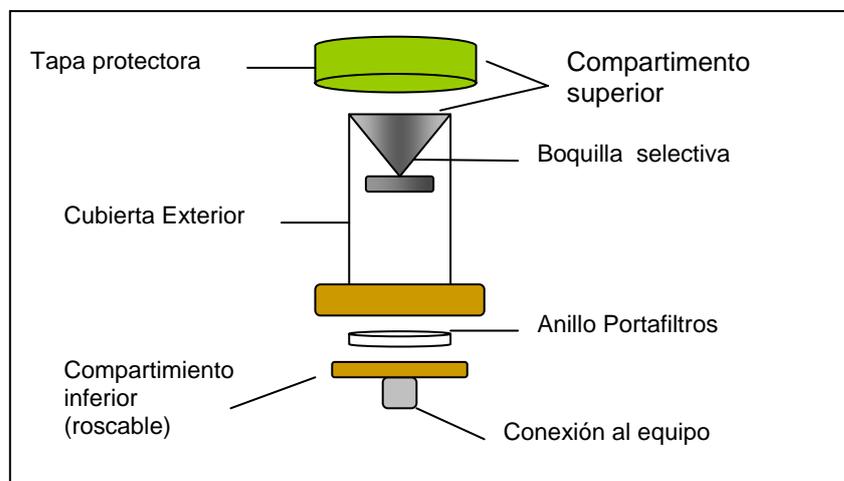


Figura 3.1.4. Compartimentos de los portafiltros del equipo Mini-Vol.

En el compartimento inferior se localiza un anillo desmontable de plástico con base metálica donde se coloca el filtro de depósito previamente pesado. Una vez colocado el filtro, el anillo se ensambla nuevamente en el compartimento inferior y se enrosca al cuerpo cilíndrico.

El siguiente paso consiste en adaptar la boquilla selectiva. El *Mini-Vol Air Metrics*, cuenta con dos tipos de boquillas metálicas, para PM_{10} y $PM_{2.5}$, las cuales pueden diferenciarse claramente por el diámetro de retención o la coloración asignada por el fabricante. Una vez identificada la boquilla metálica, en su base se colocan unas cuantas gotas de una solución de hexáno y pasta de silicio. Esta solución se evapora en unos cuantos minutos y tiene como finalidad la retención de partículas no seleccionadas [1]. Pasado este tiempo se ensambla la boquilla en el compartimento superior (figura 3.1.3) y se ajusta una tapa de protección. Los portafiltros cargados se guardan en cajas de plástico cerradas y aseguradas. Es necesario incluir junto a las cajas, una hoja de registro de los filtros. En la bitácora del laboratorio se anota la fecha y hora de preparación por parte del responsable, junto a la clave del portafiltro y la clave del sitio [4].

c) Colección de la muestra.

Al llegar al sitio donde se encuentran ubicados los equipos, se desmonta la tapa superior del *Mini-Vol*, se extrae el tablero digital para ser programado y se verifica el regulador de batería. Si todo está en orden, se ensambla el equipo y se conecta de forma cuidadosa en la parte superior el portafiltro. En la hoja de registro se anota la hora del inicio del muestreo, la lectura inicial del reloj y las condiciones meteorológicas observadas.

d) *Descarga de la muestra.*

Al terminar el periodo de muestreo fijado, se desmontan los portafiltros del equipo, se toma nota de las condiciones meteorológicas nuevamente, se revisa que la hoja de registro contenga todos los datos necesarios, se guardan en sus cajas y se trasladan al laboratorio. Los filtros expuestos se retiran del portafiltro en un lapso no mayor a tres días, se registra su masa final y son colocados en cajas Petri limpias y perfectamente selladas, con su clasificación correspondiente. La temperatura durante las mediciones gravimétricas de las masas varía entre 20 y 25 °C, con una humedad relativa de 30 a 40 % [5]. Las cajas se almacenan en una gaveta para su posterior análisis en el acelerador de partículas.

e) *Montaje de las muestras*

Ya que se ha cubierto el período de muestreo y se ha llegado la fecha para llevar a cabo su análisis en el acelerador, los filtros se montan en marcos porta-transparencias (marca *Geppé, Holanda*), los cuales constan de dos caras: una oscura y otra clara. La parte del filtro con el depósito se coloca hacia la parte oscura, se adhiere en el marco una etiqueta con la misma clasificación del filtro y la fecha de muestreo de preferencia [4]. El lote de marcos se almacena en carros porta-transparencias, para ser conducidos al laboratorio donde se realizará su análisis.

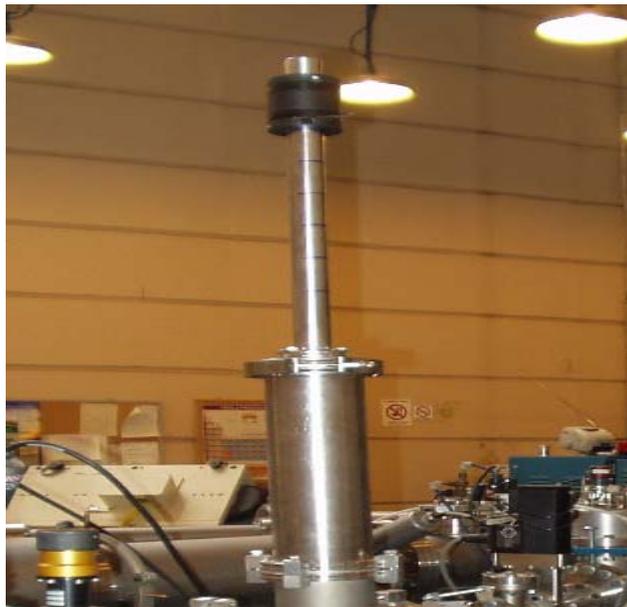


Figura 3.1.5. Fotografía de la regleta metálica en la que son colocadas las muestras de aerosoles atmosféricos durante su análisis en el acelerador *Peletrón de 3 MeV*.

3.2 Instrumentación.

El dispositivo experimental empleado durante el análisis de las muestras y la descripción puntual del sistema de detección establecido son la base de la instrumentación en este trabajo. De forma muy general se describen también en este apartado los principios de funcionamiento del acelerador de partículas utilizado.

3.2.1 Acelerador Peletrón

El acelerador de partículas Peletrón 3 MeV (*Nacional Electrostatics Corporación, WI E.U.A*) fue adquirido por el Instituto de Física de la UNAM, con el propósito de continuar con la formación de físicos experimentales en el país, entrando en operación en el año de 1995. Este acelerador funciona con un proceso de doble aceleración de iones y produce haces de energías altas hasta de 3 MeV. El estudio de material particulado proveniente de la atmósfera es una línea de investigación actualmente sólida y consolidada. Su origen se remonta a la década de los setenta cuando la técnica PIXE se estableció como un método analítico elemental de vanguardia debido a su alta sensibilidad y eficiencia.

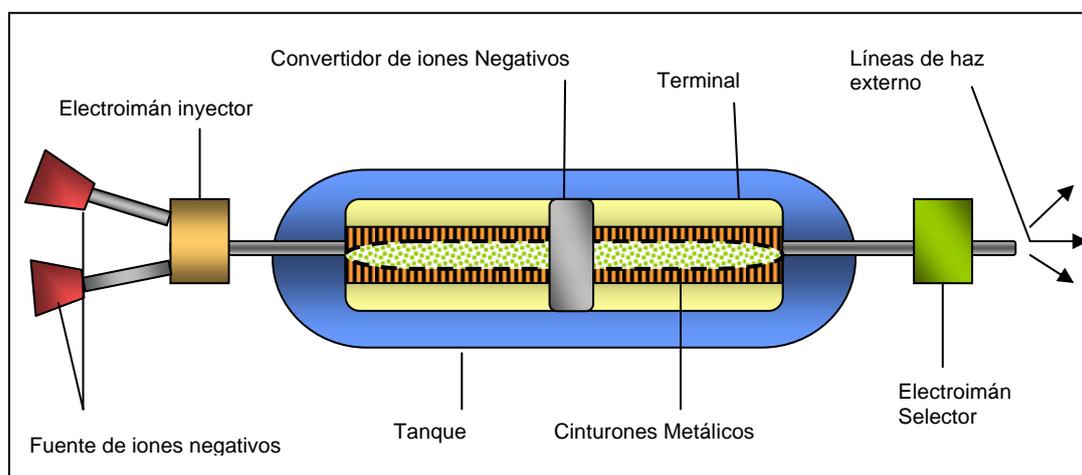


Figura 3.2.1. Diagrama del acelerador Peletrón 3 MeV.

El funcionamiento del acelerador Peletrón es un proceso complejo si se estudia de manera formal, pero puede explicarse a grandes rasgos con la ayuda de un diagrama que esquematice de forma general sus principales componentes, como el que se muestra en la figura 3.2.1.

Para que se ponga en funcionamiento el acelerador de partículas, es necesario cargar su Terminal. Esto se logra por la acción de cinturones formados por barras metálicas y de plástico que proveen carga eléctrica de una fuente de alta tensión positiva [6]. El Peletrón cuenta en su exterior, con dos fuentes de iones negativos, ubicados en la parte trasera del tanque. La terminal cargada atrae hacia sí y acelera a estos iones negativos, los cuales quedan dotados por esta acción de una energía cinética. Dentro del tanque y justo en el centro de la terminal, hay una nube de nitrógeno (*convertidor de iones negativos*), que arranca electrones de los iones acelerados, convirtiéndolos en iones positivos. Por último el electroimán selector envía los iones positivos hacia las líneas de experimentación, seleccionando su carga, masa y energía.

3.2.2. Dispositivo Experimental.

Son cuatro las líneas de haz externo con las que cuenta el *Peletrón*. En la línea cuatro se encuentra acoplado el dispositivo experimental empleado para el análisis de los aerosoles. Este comienza cuando sale por la línea el haz producido en el **acelerador**. La energía del haz se selecciona con un **imán analizador** y es monitoreada por la adaptación de una **copa de Faraday**. A este dispositivo se encuentra ajustado un **monitor de perfil de haz**, que informa la posición del haz en la línea y sus dimensiones, lo cual es sumamente útil, pues permite ajustarlo según los requerimientos del análisis en curso.

Cuando el haz ha sido ajustado llega a la **cámara de irradiación**, donde se encuentran acoplados los detectores empleados y el blanco por irradiar. Las muestras se colocan justo en el centro de este dispositivo con ayuda de una regleta metálica hecha de aluminio, donde pueden colocarse hasta siete muestras, las cuales se desplazan una por una verticalmente después del tiempo de irradiación establecido. El tipo y número de detectores empleados depende de la naturaleza del análisis. En este trabajo se usaron cuatro detectores: Dos de tipo PIPS (dispersión de partículas) y dos para rayos X.

Es muy importante precisar que esta parte del dispositivo trabaja a alto vacío por la acción de bombas turbomoleculares que operan a una presión típica de 10^{-5} torr. (1 torr = mmHg). La razón del vacío se fundamenta en que se trata de producir un haz lo más monoenergético posible, la presencia de gases (aire) en la línea puede producir colisiones considerables con el haz, lo que da como resultado que algunas de las partículas incidentes pierdan energía y esto provoque la dispersión del haz.

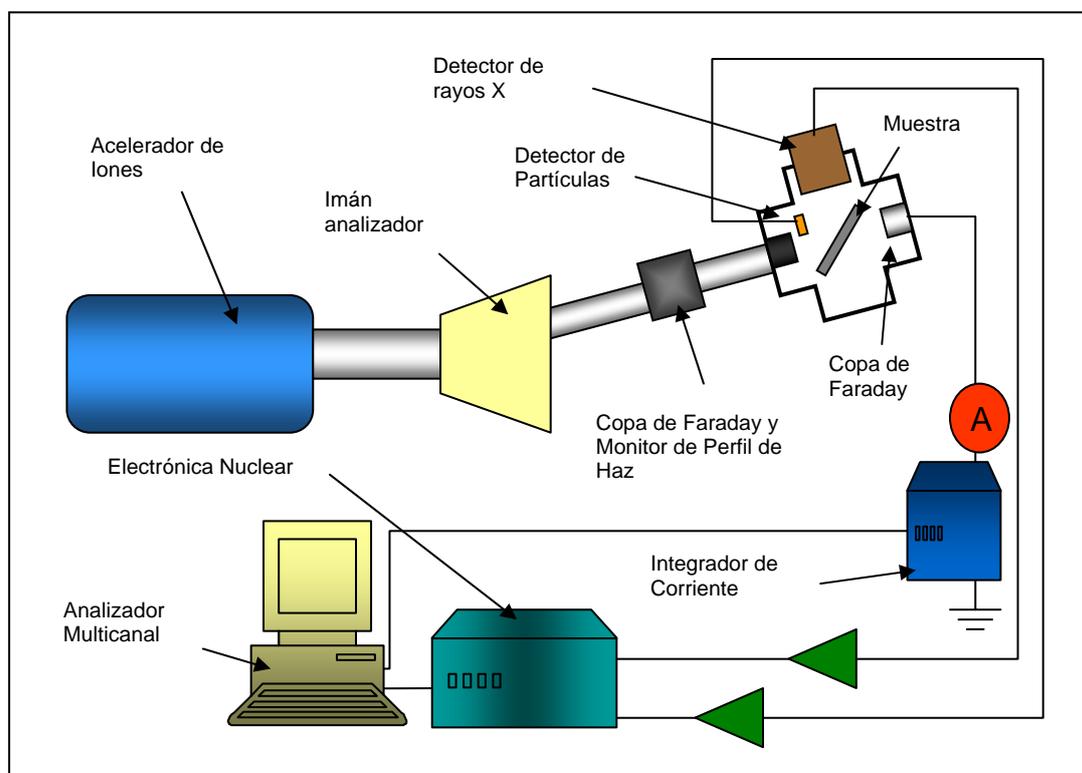


Figura 3.2.2. Dispositivo experimental.

Como producto de la irradiación del blanco, se producen las distintas interacciones que generan radiaciones específicas, las cuales son captadas por los detectores. La información proporcionada por estos instrumentos se procesa y amplifica con **electrónica asociada**. En específico: preamplificadores adjuntos a cada detector y un amplificador, además de un *multiplexor-enrutador Oxford-Tennelec (Oak Ridge, TN, EUA)*, que manda las señales hacia el **analizador multicanal**, el cual es una tarjeta *Oxford-Tennelec PCA3* insertada en una computadora personal, que puede ser conceptualizado como un procesador de alturas de pulsos [4].

El dispositivo cuenta con un **integrador de corriente** que digitaliza e integra la corriente del haz. Esto permite conocer el número de iones incidentes sobre un blanco, la información de este integrador también es procesada por el programa *PCA3* del multicanal. Finalmente los espectros recavados, son almacenados en discos de 1.3 Mb con un formato específico (*.SPT), para su posterior análisis con el uso de programas computacionales establecidos.

3.2.3. Sistema de Detección.

La parte medular de este trabajo, la constituye el sistema de detección. Debido a esto es indispensable presentar una descripción puntual del mismo donde se exponga el tipo y número de detectores empleados, la disposición física de los mismos (ángulos de detección y distancias con respecto al blanco) así como diagramas y fotografías.

En este sistema se instalaron cuatro detectores específicos:

- *PIXE-I*. Detector de Silicio tipo diodo PIN (*Amtek, E.U.A*) para alto vacío con ventana de Berilio, sensible a rayos X de elementos ligeros (Mg-Ti).
- *PIXE-II*. Detector de Germanio hiperpuro (*Canberra, E.U.A.*), con filtro de aluminio y Mylar para eliminar rayos X de elementos ligeros; sensible a rayos X de elementos más pesados que el Titanio
- *RBS*. Un detector de partículas tipo PIPS (*Canberra, E.U.A.*), con un área activa de 25 mm² para captar protones retrodispersados. Es usado para el análisis de elementos ligeros: carbono y oxígeno.
- *PESA*. Un detector de partículas tipo PIPS (*Canberra, E.U.A.*), con un colimador de 1mm de diámetro para captar iones (protones dispersados hacia el frente). Útil en el análisis del elemento hidrógeno.

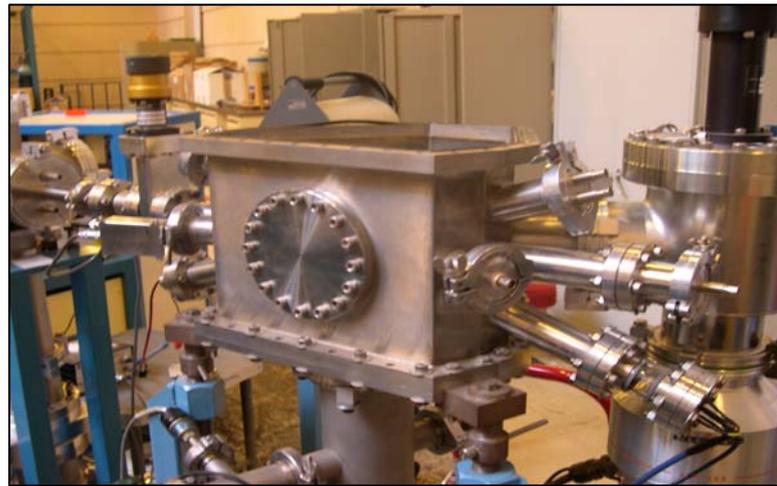


Figura 3.2.3 Fotografía del exterior de la cámara de detección

Las distancias y los ángulos de detección se encuentran perfectamente establecidos [7]. Con base en estos datos teóricos se realizó el ensamble de los detectores en el interior del sistema. En la tabla 3.2.1 se reportan las distancias de cada detector con respecto al blanco por irradiar y los ángulos de detección experimental obtenidos.

Tabla 3.2.1 Ángulos y distancias de los detectores empleados.

Detector	Distancia	Ángulo de detección experimental.
PESA	180 mm	36°
RBS	320 mm	160°
PIXE-I	160 mm	45°
PIXE -II	160 mm	45°

Los cálculos para obtener las magnitudes de las distancias y ángulos experimentales de detección, se basan en los principios trigonométricos que gobiernan a un triángulo rectángulo y la ecuación (1.6.6) citada en el capítulo I. En la figura 3.2.4 se muestra un diagrama y una fotografía donde puede observarse gráficamente la disposición física de los detectores en el sistema.

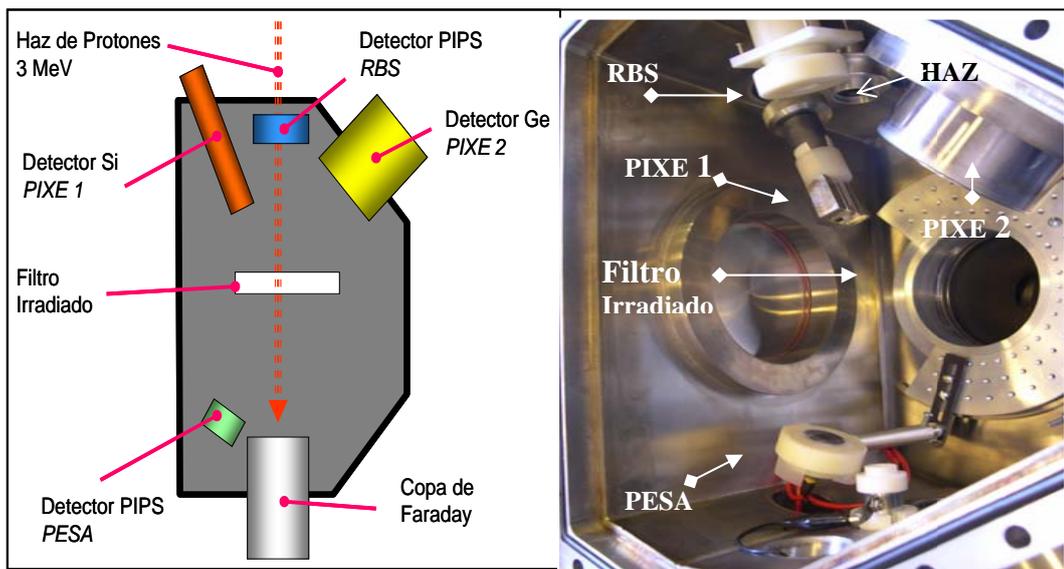


Figura 3.2.4. Esquema y fotografía comparativa del sistema de detección, donde se esquematizan los detectores empleados y la técnica analítica en que se aplican.

3.3 Procesamiento de Resultados.

Se obtuvieron espectros con el formato correspondiente al programa *PCA3*. Los espectros se analizan de forma diferenciada para cada una de las técnicas analíticas implicadas, siguiendo una metodología basada en el uso de programas computacionales específicos, los cuales se describen en esta sección.

3.3.1 Análisis con PIXE.

a) Obtención de espectros.

Los espectros de PIXE son picos aproximadamente gaussianos que se encuentran superpuestos sobre una radiación de fondo. Estos picos corresponden a cada una de las líneas de emisión características de los átomos que componen a la muestra estudiada. Las causas de este fondo son, principalmente, la radiación de frenado (*bremstrahlung*) de los electrones secundarios y los mismos iones al perder energía dentro de la muestra; la dispersión de la radiación en el detector, entre otras. Todas estas causas dificultan el análisis de un espectro de PIXE, por lo cual su deconvolución se efectúa actualmente con programas de cómputo [8].

Uno de los programas computacionales más utilizados para realizar este ajuste, es el programa "*QXAS / AXIL*" que fue desarrollado por la Agencia Internacional de Energía Atómica (*IAEA*). El programa es útil para efectuar la deconvolución de los espectros de rayos X por dispersión de energía obtenidos por medio de Fluorescencia de Rayos X (*XRF*), microsonda de electrones (*EDX, EPMA*) y Emisión de Rayos X por Incidencia de Partículas (*PIXE*). El programa realiza un ajuste por medio del método de mínimos cuadrados no lineales a una función continua al fondo de radiación y funciones aproximadamente gaussianas a los picos [8]. Es decir, sustrae el fondo de radiación del espectro, para que el área bajo cada pico sea sólo la que corresponde al elemento en cuestión. La popularidad del programa *QXAS / AXIL* radica en que además de ser un programa muy sencillo, su uso en países en vías de desarrollo es libre y no está sujeto a ningún tipo de licencia.

b) Calibración del sistema de detección.

Es muy importante, antes de comenzar a irradiar cualquier muestra, calibrar el sistema de detección, pues este proceso es fundamental para realizar el análisis cuantitativo. El sistema de detección de rayos X se calibra mediante la irradiación con un haz de protones (con energías típicas entre 2 MeV y 2.5 MeV) a patrones elementales en forma de película delgada marca Micromatter (Deer Harbor, WA, EUA). Las películas son de un espesor aproximado de $(50 \pm 5 \%) \mu\text{g}/\text{cm}^2$, depositadas sobre Mylar de 3.5 μm de espesor [4]. Los compuestos de las películas son principalmente sales o elementos metálicos que permiten obtener señales de rayos X, en diferentes intervalos de energía. Los compuestos o elementos puros de las películas son: Mg, Al, SiO, GaP, CuS_x, NaCl, KI, CaF₂, ScF₃, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, CdSe, CsBr, Au, TlCl, Pb y Bi.

Con estos patrones se obtienen curvas de respuesta del sistema de detección (en unidades de número de fotones de rayos X de un pico particular para cada microcoulomb del haz de iones y por cada $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ del elemento en cuestión, como función de su número atómico) [4]. Los últimos patrones mencionados se usan para una curva basada en líneas *L* alrededor de Pb, mientras que el resto se refiere a una curva de líneas *K*.

Para construir una curvas de sensibilidad de líneas *K* y *L*, es necesario deconvolucionar los espectros obtenidos de los patrones de calibración con el programa: QXAS / AXIL. El programa informa sobre el número de fotones presente en cada pico de rayos X; dicho valor estará denotado como $N_{x,i}$. Si se conoce la carga con la que fueron irradiados los patrones (Q) y las concentraciones elementales de los mismos (C_i), se puede obtener el valor de k_z de los elementos en cuestión, usando la siguiente ecuación:

$$k_z = \frac{N_{x,i}}{Q C_i} \tag{3.3.1}$$

k_z , es una constante de respuesta elemental que describe el funcionamiento del sistema de detección de rayos X [4]. Este procedimiento se realiza por separado, en los dos detectores utilizados.

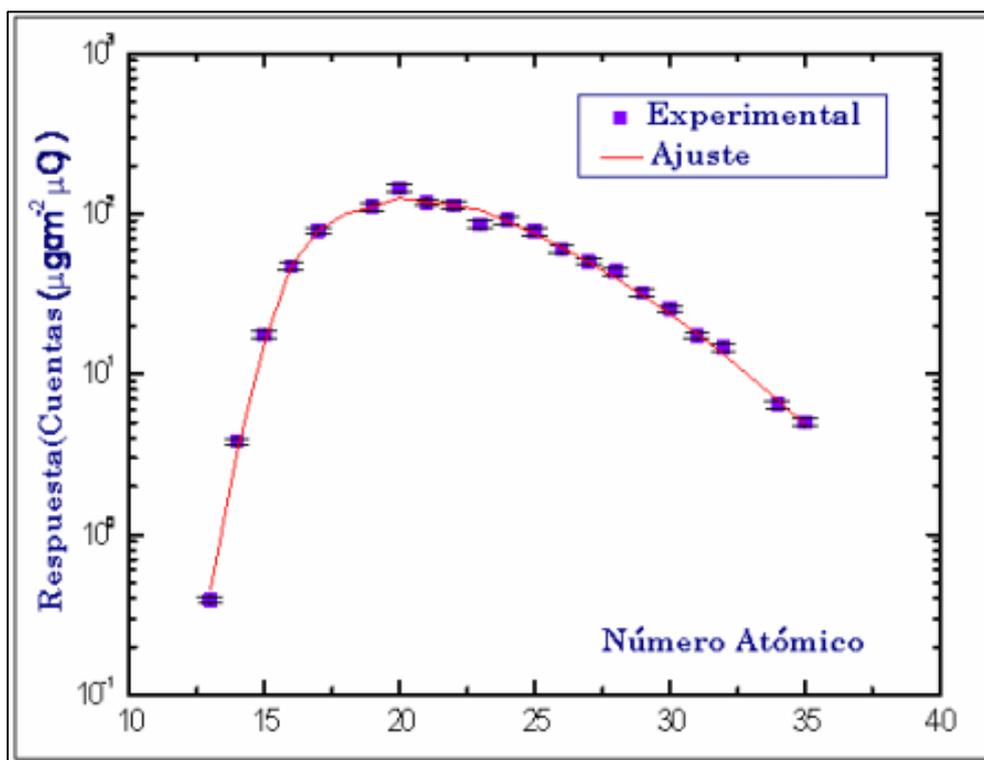


Figura 3.3.1 Curva de Calibración para líneas *K*.

c) *Cálculo de las concentraciones elementales.*

Una vez que todos los espectros correspondientes a las muestras se han analizados con el programa *QXAS / AXIL*, se cuenta entonces con las áreas de los picos de emisión de rayos X de todos los elementos encontrados. Estas áreas se transforman en concentraciones elementales ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), usando la ecuación 3.3.2, la cual integra distintos parámetros experimentales que se desprenden del proceso de muestreo y de las condiciones en que se efectuó el análisis en el acelerador.

$$C_z = \frac{N_{X,Z}}{Q \cdot k_z} \left[\frac{A}{V} \right] \quad (3.3.2)$$

donde:

C_z = es la concentración del elemento con número atómico Z.

$N_{X,Z}$ = No. de fotones en el pico de rayos X del elemento con número atómico Z

Q = es la carga total incidente en μC .

k_z = es la respuesta del detector para el elemento con número atómico Z

A = es el área del filtro de depósito empleado.

V = es el volumen de bombeado por el equipo *Mini-Vol Air Sampler*.

d) *Límites de detección.*

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

Los límites de detección se calculan con la ecuación:

$$C_m (Z) = \frac{N_{X,m}}{Q \cdot k(Z)} \quad (3.3.3)$$

donde:

$$N_{X,m} = 3 \sqrt{N_{B,Z}} \quad (3.3.4)$$

$N_{X,m}$ es el número de fotones límite o mínimos detectables, $N_{B,Z}$ es el número de fotones detectables en el fondo de radiación (*background*) para cada elemento en cuestión y se obtiene también por el programa *QXAS / AXIL*. Los demás parámetros son los mismos que en las ecuaciones 3.3.1 y 3.3.2.

3.3.2 Análisis con RBS.

a) Obtención de espectros.

El método más usado en el análisis de espectros de retrodispersión es lo que se conoce como *simulación por computadora*. Este método considera el cálculo de la energía de las partículas retrodispersadas para cada uno de los elementos registrados en un espectro, usando una composición del blanco específica y parámetros experimentales [9].

El programa más conocido y aplicado en el análisis por retrodispersión es el *RUMP*, originado en la Universidad de Cornell, E.U.A. [9]. El programa identifica y ajusta el intervalo de energías correspondientes a la retrodispersión de partículas, realizando cálculos concernientes al del factor cinemático de dispersión (ecuación 1.4.2) y la sección de dispersión elástica (ecuación 1.4.4) durante el análisis, considerando factores experimentales como: el ángulo de dispersión θ , la energía del haz utilizado, la masa y carga de las partículas incidentes.

Una vez que la energía de retrodispersión ha sido identificada y ajustada para cada elemento en cuestión, el programa realiza un segundo ajuste por el método de mínimos cuadrados del área bajo la curva de los picos simulados. Este valor de área se procesa hasta obtener finalmente el número de partículas retrodispersadas para cada elemento y su energía de dispersión correspondiente.

b) Calibración de la energía en los espectros.

Se sigue el mismo procedimiento que para PIXE: se irradian las mismas películas delgadas, pero el propósito ahora es identificar la energía de retrodispersión de partículas incidentes al colisionar con diferentes núcleos elementales y el área bajo el pico correspondiente. Se evalúa una k de respuesta elemental con la siguiente ecuación.

$$k_z = \frac{N_{R,Z}}{Q \rho t} \quad (3.3.5)$$

Ecuación muy similar a 3.3.1, solo que ahora $N_{R,Z}$ es el número de partículas retrodispersadas para cada elemento y se incluye un parámetro experimental adicional, la densidad superficial del blanco irradiado denotada como ρt .

c) Cálculo de las concentraciones elementales y límites de detección.

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de concentraciones elementales y los límites de detección con RBS son las mismas que para PIXE. Sólo que al igual que (3.3.5), $N_{X,Z}$ será sustituido por $N_{R,Z}$ y en el divisor se adicionará el parámetro experimental: ρt .

3.3.3 Análisis con PESA.

a) Obtención de espectros.

Es importante aclarar que para el establecimiento de esta técnica se usaron muestras de aerosoles recavadas en exteriores y depositadas en Mylar (*Dupont E.U.A.*). La razón es que al usar muestras en exteriores, en específico, polvos de aerosoles depositados sobre Mylar, se puede observar con mayor claridad el contenido de hidrógeno presente en las muestras. En un muestreo en interiores la colección de este elemento es mínima pues sus fuentes de emisión principales son de origen industrial y transporte.

Los espectros con PESA se obtienen y analizan directamente por el programa PCA3 del multicanal. Son espectros muy sencillos donde se encuentran registradas solo dos señales, la correspondiente a hidrógeno que es específica y la que engloba otros elementos. El análisis se centra en la señal correspondiente a hidrógeno y consiste en obtener el área bajo el pico de este elemento.

a) Calibración del detector.

Para monitorear la respuesta del detector, se construyó una función patrón (en específico una recta), se irradiaron diferentes blancos con una concentración perfectamente conocida, para ello se usaron blancos de *Mylar* con diferentes espesores. El espesor es variado consecutivamente, primero se irradia un blanco que contenga una capa de Mylar, posteriormente uno que contenga dos y así sucesivamente, incrementando de manera uniforme la concentración elemental de los blancos irradiados. El propósito es cubrir un intervalo de concentración de hidrógeno por debajo y por encima del esperado en las muestras. La ecuación de la recta se utiliza en la cuantificación elemental.

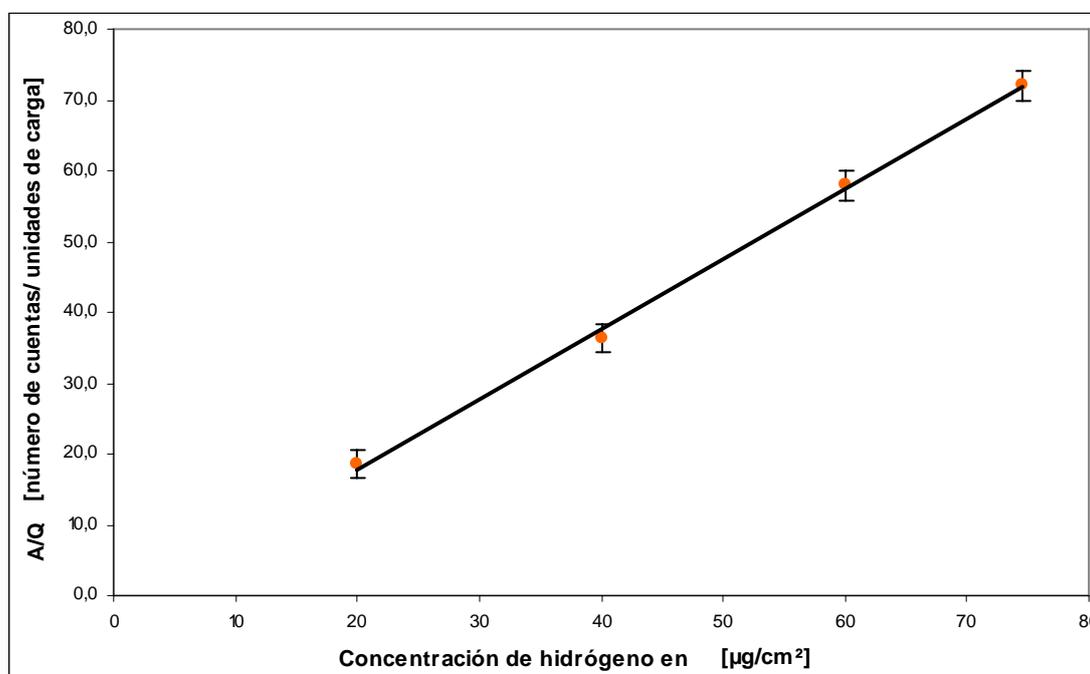


Figura 3.3.2 Imagen de una recta patrón, obtenida experimentalmente en el análisis con PESA

b) *Cálculo de las concentraciones elementales.*

El cálculo de las concentraciones de hidrógeno como se ha mencionado, se desprende de la ecuación de la recta patrón. La recta se construye con los valores del área correspondiente al pico de hidrógeno obtenidos con el programa PCA3 de los blancos con espesores diferentes. Este valor se divide entre las unidades de carga (Q) registradas durante el proceso analítico y se grafica con respecto a la concentración de hidrógeno de los distintos blancos irradiados. El resultado es una recta con pendiente positiva como la que se muestra en la figura 3.3.2. Su ecuación es característica:

$$y = mx - a \quad (3.3.6)$$

en la que: $y = \text{área/carga}$, $x = \text{concentración de hidrógeno}$, m es la pendiente y a la ordenada al origen.

Si al obtener la ecuación de la recta, se sustituye el valor de A/Q para cada muestra analizada y se despeja con respecto a la *concentración de hidrógeno* se obtendrán las concentraciones de este elemento para cada caso. Si a este valor se resta la concentración de hidrógeno contenida en el material de depósito, es decir; del Mylar, se obtiene la concentración real de este elemento presente en los aerosoles atmosféricos analizados.

c) *Límites de detección.*

Los límites de detección estarán dados por:

$$N_{C,L} = \left[\frac{N_{C,H} - N_{C,B}}{Q} \right] \quad (3.3.7)$$

donde: $N_{C,L}$ es el número de cuentas límite o mínimo detectable para la señal de hidrógeno en los blancos irradiados, $N_{C,H}$ es el número de cuentas correspondiente al pico de hidrógeno, $N_{C,B}$ es el número de cuentas detectable del pico de hidrógeno pero en el fondo de radiación (*Background*) y Q es la carga registrada. Los valores encontrados de $N_{C,L}$ se sustituyen en la ecuación de la recta patrón, de igual forma que en el procedimiento anterior, encontrándose así los límites de detección para esta técnica.



Figura 3.3.3. Imagen de la consola del acelerador Peletrón 3 MeV, donde se encuentra acoplado el analizador multicanal.

3.3.4 Evaluación de las Incertidumbres Experimentales.

a) Cálculo de la incertidumbre estándar.

Toda serie de resultados producto de mediciones experimentales debe poseer un indicador cuantitativo de la calidad del resultado, lo cual es muy relevante para conocer la confiabilidad de los mismos. Este parámetro está cubierto por el *método de evaluación de incertidumbre estándar en resultados experimentales*.

La evaluación de la incertidumbre estándar es un método muy sencillo, confiable y eficaz. Pues cuenta con propiedades que lo hacen ideal en el manejo de datos experimentales. Es un método *universal*, ya que se puede aplicar a todo tipo de mediciones y a todo tipo de datos usados en las mediciones; es *consistente internamente*, es decir, se deriva directamente de los componentes derivados de estas y es independiente a la forma en que se agrupan estas componentes; es *transferible*, debido a que la incertidumbre evaluada para un resultado, pueda ser usado directamente en la evaluación de la incertidumbre de otra medición que tenga relación con dicho resultado [10].

La incertidumbre de una medición, es un parámetro intrínseco y asociado con el resultado de ésta y caracteriza e informa la uniformidad de la misma. *La incertidumbre estándar*, es la incertidumbre del resultado expresada como una desviación estándar, por medio de un análisis estadístico de una serie de observaciones.

En la mayor parte de los casos, la mejor estimación del valor esperado μ_q de una cantidad q , y para la cual se han hecho n mediciones independientes q_k es la media aritmética o promedio \bar{q} :

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad (3.3.8)$$

Las observaciones individuales q_k difieren en valor debido a variaciones aleatorias. La varianza experimental de las observaciones, que es un estimador de la varianza σ^2 de la probabilidad de q es:

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2 \quad (3.3.9)$$

Esta cantidad, junto con su raíz cuadrada positiva $s(q_k)$ (conocida como la **desviación estándar experimental**), caracterizan la variabilidad de los valores observados q_k , es decir, su dispersión alrededor de la media \bar{q} .

Por otro lado, la mejor estimación de la varianza de la media, $\sigma^2(\bar{q}) = \sigma^2/n$, es

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n} . \quad (3.3.10)$$

La varianza experimental de la media, junto con su raíz cuadrada positiva, $s(\bar{q})$, denominada la desviación estándar experimental de la media, cuantifican qué tan bien q estima el valor esperado de q , y se puede utilizar como una medida de la incertidumbre. En otras palabras, la evaluación de la incertidumbre estándar de un conjunto de mediciones χ_k , tal como se definió previamente, se logra con la ecuación (3.4.4) [10]:

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} . \quad (3.3.11)$$

b) *Incertidumbre estándar combinada.*

La **incertidumbre estándar combinada** es la incertidumbre estándar del resultado de una medición cuando el resultado se obtiene de los valores de otras cantidades, y es igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, los cuales son las varianzas o covarianzas de estas otras cantidades ponderadas de acuerdo a cómo el resultado de la medición varía con cambios en estas cantidades [10]. Son dos los procedimientos más usados para calcular la incertidumbre típica combinada dependiendo de si las cantidades de entrada son independientes o no, es decir si están correlacionadas.

La incertidumbre típica de y , donde y es la estimación del mensurado Y , y por tanto el resultado de una medición, se obtiene al combinar apropiadamente las incertidumbres típicas de las estimaciones de entrada x_1, x_2, \dots, x_N . La incertidumbre típica combinada se denota por $\mu_c(y)$. Para calcular esta cantidad, se utiliza la siguiente ecuación:

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} . \quad (3.3.12)$$

en la cual f es una relación funcional del mensurado. Cada una de las $u(x_i)$ puede ser un incertidumbre estándar evaluada según el procedimiento tipo A o el tipo B. A esta ecuación se le conoce como la **ley de propagación de la incertidumbre** [10]. Las derivadas parciales que aparecen en la ec. (3.3.12) están evaluadas en $X_i = x_i$, y frecuentemente se les llama **coeficientes de sensibilidad**, y describen cómo cambia la estimación de salida y con cambios en las estimaciones de entrada x_1, x_2, \dots, x_N .

Cuando las cantidades de entrada se encuentren correlacionadas, la ley de propagación de la incertidumbre estándar se convierte en:

$$\begin{aligned} u_c^2(y) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \end{aligned} \quad (3.3.13)$$

donde x_i y x_j son las estimaciones de X_i y X_j , respectivamente, y $u(x_i, x_j) = u(x_j, x_i)$ es la covarianza estimada asociada con las variables ya mencionadas. El grado en que x_i y x_j se correlacionan se caracteriza por el coeficiente de correlación estimado:

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i)u(x_j)}. \quad (3.3.14)$$

Cuando las variables son independientes, el coeficiente de correlación es igual a cero, mientras que para valores cercanos a ± 1 , la dependencia entre ambas variables es lineal, decreciente o con pendiente negativa con el valor -1, y creciente o pendiente positiva si el coeficiente de correlación es +1.

En este sentido, como el coeficiente de correlación es más fácilmente comprensible que la covarianza, el último término de la ec. (3.3.13) se puede escribir en la forma:

$$2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j) \quad (3.3.15)$$

La estimación de la covarianza s entre dos variables p y q se calcula con la ecuación

$$s(\bar{p}, \bar{q}) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (p_k - \bar{p})(q_k - \bar{q}) \quad (3.3.16)$$

en donde p_k y q_k son las observaciones individuales de dichas cantidades, mientras que \bar{p} y \bar{q} son las estimaciones de las medias. Ésta es una evaluación tipo A de la covarianza.

Es importante mencionar que existe la recomendación oficial de utilizar la incertidumbre típica combinada $u_c(y)$ como el parámetro más adecuado para expresar cuantitativamente la incertidumbre del resultado de una medición [10].

3.4 Bibliografía.

- [1] Airmetrics. “*Mini Vol Portable Air Sampler. Operation Manual applies to Sampler Model 4.2*”. Eugene, E.U.A. 2001.
- [2] Jeff D. Yanosky and David L. MacIntosh. “*A Comparison of Four Gravimetric Fine Particle Sampling Methods*”; The Journal of the Air & Waste Management. Department of Environmental Health Science, University of Georgia, Athens.2000.
- [3] Jianlei Niu, Brian M.K. Lu, Thomas C.W. Tung. “*Instrumentation Issue in Indoor Air Quality Measurements: The Case with Respirable Suspended Particulates*”; Indoor and Built Environment. Department of Building Services Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong.2002.
- [4] J Miranda. “*Protocolo Para el Análisis Elemental de Aerosoles Atmosféricos Empleando Aceleradores de Partículas*”. Instituto de Física, UNAM. Ciudad de México. 1999.
- [5] J. Miranada, V.A.Barrera, A. Espinosa y J. Meinguer. “*PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols in Mexico City*”; X-Ray Spectrometry. Instituto de Física, UNAM. Ciudad de México. 2005.
- [6] J. Miranda. “*Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un Curso Introductorio*”; 2ª edición. Instituto de Física, UNAM. Ciudad de México. 1999.
- [7] D.D. Cohen. “*Accelerator Based Ion Beam Techniques for Trace Element Aerosol Analysis*”, en S. Landsberger y M. Creatchman, eds., Elemental Analysis for Airborne Particles. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam, Holland.2000.
- [8] L. Rodríguez. “*Axil Para Principiantes*”.Instituto de Física, UNAM. Ciudad de México.1996.
- [9] J.G. Morales. “*Obtención de Perfiles de Concentración Elemental por PIXE y RBS, en Sistemas de Multicapas Metálicos*”. Tesis de Maestría en Ciencias de Materiales. Instituto de Materiales, UNAM. 2000.
- [10] J. Miranda. “*Evaluación de la Incertidumbre en Datos Experimentales*”. Instituto de Física, UNAM. Ciudad de México. 2001

CAPÍTULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 ANÁLISIS CON PIXE.

4.1.1 Calibración del Sistema de Detección.

La calibración de los dos detectores empleados consiste en la obtención de curvas, que permiten monitorear la respuesta elemental a través de la evaluación de una constante k_z , la cual es obtenida por la ecuación (3.3.1). Los datos experimentales para la obtención de estas curvas se muestran en las tablas 4.2.1 y 4.2.2.

Tabla No.4.1.1. Valores de k_z de elementos ligeros, obtenidos con el detector de Si

Elemento	$N_{x,i}$	Q [μC]*	C_i [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$] (Incertidumbre 5 %)	k_z **
Aluminio	1501	2	54.1	13.8 (0.1)***
Silicio	4741	1.4	29.8	113.5 (0.2)
Fósforo	8534	1.2	13.1	542.1 (0.6)
Azufre	14274	1.2	12.7	934.4 (0.8)
Cloro	23590	0.8	19.4	1513.7 (0.7)
Potasio	12813	0.8	10.2	1556.4 (0.8)
Calcio	26412	0.8	26.5	1242.5 (0.5)
Escandio	6794	0.8	19.9	425.2 (0.4)
Titanio	10985	0.8	40.0	343.3 (0.2)
Vanadio	8354	0.8	42.0	248.6 (0.2)

* [μC] corresponde a unidades de carga: microCoulombs.

** Las unidades de k_z son [(numero de fotones/ ($\mu\text{C}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2))$)]

*** Incertidumbre estándar combinada.

Tabla No.4.1.2. Valores de k_z de elementos pesados, obtenidos con el detector de Ge.

Elemento	$N_{x,i}$	Q [μC]	C_i [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$] (Incertidumbre 5 %)	k_z
Titanio	6096	0.8	40.0	190.5 (0.2)
Vanadio	12485	0.8	42.7	365.4 (0.2)
Cromo	10017	0.8	21.8	574.3 (0.4)
Manganeso	32392	0.8	46.9	863.3 (0.3)
Fierro	36745	0.8	51.5	891.8 (0.3)
Cobalto	31381	0.8	43.0	912.2 (0.4)
Níquel	35015	0.8	45.7	957.7 (0.4)
Cobre	32220	0.8	46.1	873.6 (0.3)
Zinc	8978	0.8	15.2	737.3 (0.6)
Galio	16476	0.8	29.6	695.7 (0.4)
Germanio	18038	0.8	46.0	490.1 (0.2)
Arsénico	4016	0.8	20.1	249.7 (0.2)
Selenio	6096	0.8	40.0	190.5 (0.1)

Las curvas obtenidas experimentalmente se presentan en la figura 4.2.1, cada punto constituye el valor de k_z para un elemento en cuestión.

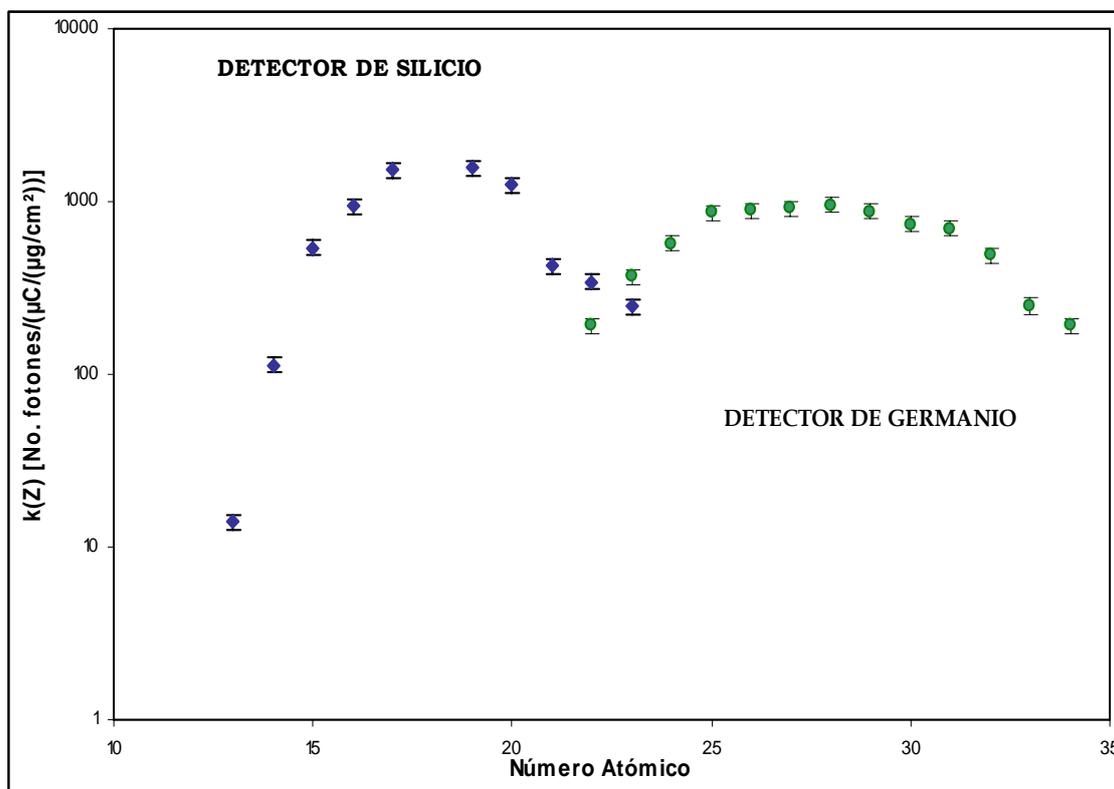


Figura 4.1.1 Curvas de respuesta de los detectores de rayos X, para las líneas K de elementos con números atómicos en el intervalo 12 a 34 (Al a Se).

Como puede observarse se obtuvieron valores de k_z que en su conjunto cumplen con el comportamiento teórico esperado.

4.1.2 Análisis Cualitativo.

El análisis cualitativo en las tres técnicas analíticas presentadas en este trabajo, comprende la identificación de las energías de los picos presentes en el espectro y su asociación con los elementos encontrados.

Las señales elementales correspondientes a PIXE se obtienen en el multicanal con el uso del programa PCA3, como se muestra en la figura 4.2.2. Pero su ordenamiento en función de la energía asociada a la emisión de rayos X (líneas K_α , K_β), así, como la cuantificación de las mismas esta dado por del programa QXAS/ AXIL.

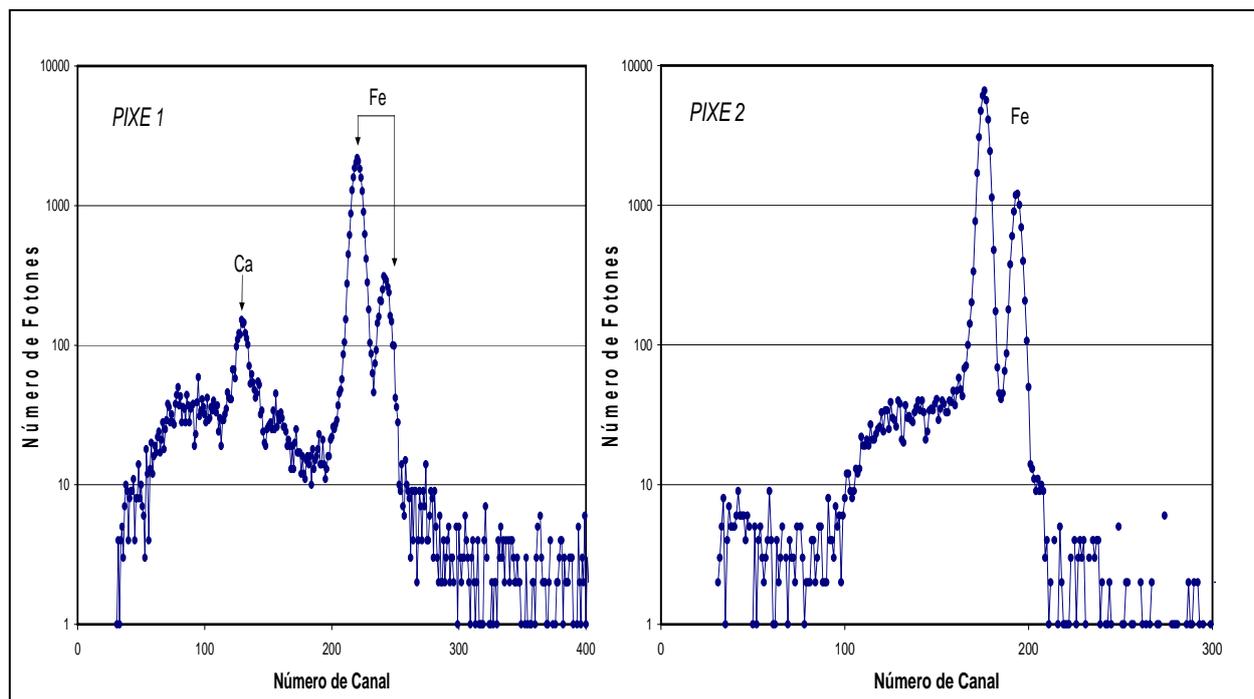


Figura 4.1.2. Espectros de un patrón de Fe (espesor de $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), depositado sobre Mylar (espesor $3.5 \mu\text{m}$). A la izquierda se localiza el espectro correspondiente al detector de Si y a la derecha el del detector de Ge.

Los espectros que se muestran en la figura 4.2.2 ejemplifican claramente la calidad de las señales obtenidas con PIXE. Corresponde a un patrón elemental de Fe y en ambos casos la señal para este elemento es bastante clara. Incluso si se comparan ambos espectros, cualitativamente podemos justificar claramente la implementación de dos detectores para esta técnica. Con *PIXE-I* la señal de Fe es un poco más pequeña que con *PIXE-II*, es decir, la sensibilidad de *PIXE-II* para elementos pesados es mayor. Por lo tanto usar el detector de Germanio permite incrementar la sensibilidad para el estudio de elementos pesados. Esto es sumamente útil, ya que generalmente estos elementos, se encuentran en concentraciones muy bajas y muchos de ellos poseen una alta toxicidad, lo que hace imprescindible su estudio.

Otro rasgo importante que puede señalarse de esta comparación, es el pico de calcio, el cual solo aparece en *PIXE-I*, lo que confirma la sensibilidad de este detector para el estudio de elementos ligeros. En las figuras 4.1.3 y 4.1.4 se presenta el espectro obtenido, para cada detector, correspondiente a una muestra de aerosoles atmosféricos analizada.

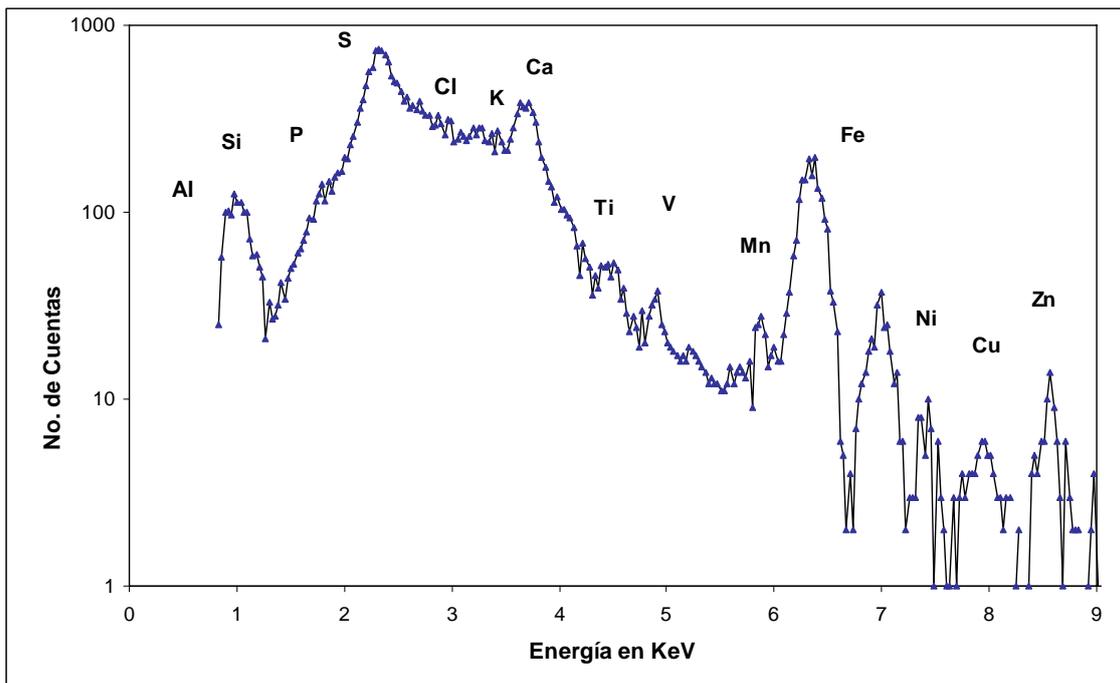


Figura 4.1.3 Espectro obtenido con el detector de Si (PIXE-I).

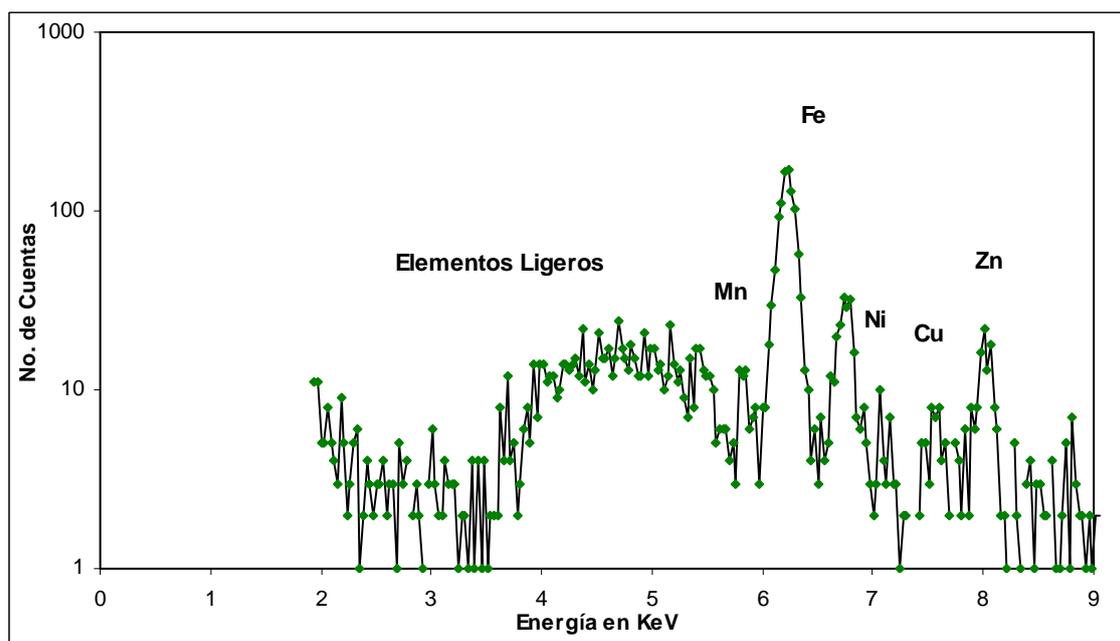


Figura 4.1.4. Espectro obtenido con el detector de Ge (PIXE-II).

Con base en las señales registradas en los espectros, con *PIXE-I* se detectó la presencia de nueve elementos: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti y V. Mientras que con el detector de germanio fue posible detectar cinco elementos pesados: Mn, Fe, Ni, Cu y Zn. De esta forma, con la técnica analítica PIXE, fue posible estudiar la presencia de catorce elementos presentes en las muestras de aerosoles atmosféricos analizados.

4.1.3. Análisis Cuantitativo.

Las concentraciones reportadas son el promedio de una serie de veinte muestras de aerosoles atmosféricos PM₁₀ analizadas. Estas se obtuvieron al desarrollar la ecuación (3.3.2) y se presentan en la tabla 4.1.3. En las figuras 4.1.5 y 4.1.6 se muestran gráficamente para cada detector empleado.

Tabla 4.1.3. Concentraciones elementales obtenidas con PIXE.

PIXE - I	
Elemento	Concentración (ng/m³)
Aluminio	69.8 (0.2)*
Silicio	365.1 (0.7)
Fósforo	235.4 (0.6)
Azufre	641.7 (0.8)
Cloro	155.0 (0.5)
Potasio	314.8 (0.6)
Calcio	769.7 (0.8)
Titanio	40.3 (0.4)
Vanadio	86.9 (0.5)
PIXE-II	
Titanio	46.2 (0.2)
Vanadio	89.9 (0.3)
Manganeso	73.0 (0.4)
Hierro	358.6 (0.6)
Níquel	102.6 (0.4)
Cobre	33.6 (0.5)
Zinc	290.8 (0.7)

*El número entre paréntesis corresponde a la incertidumbre estándar combinada.

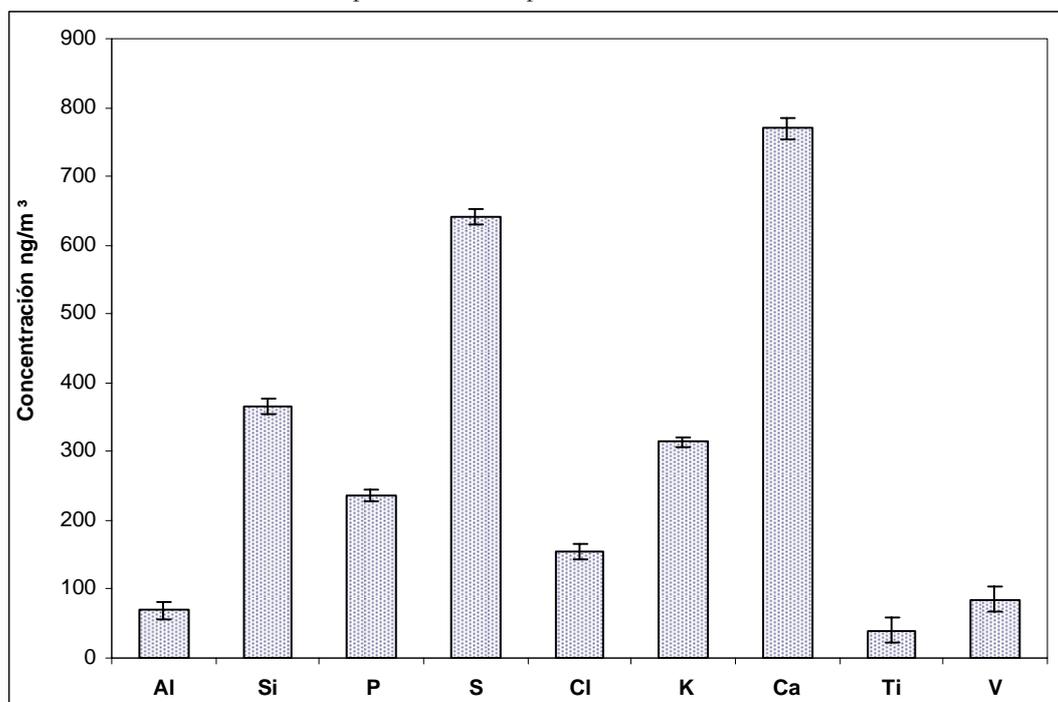


Figura 4.1.5. Concentraciones elementales encontradas con PIXE-I.

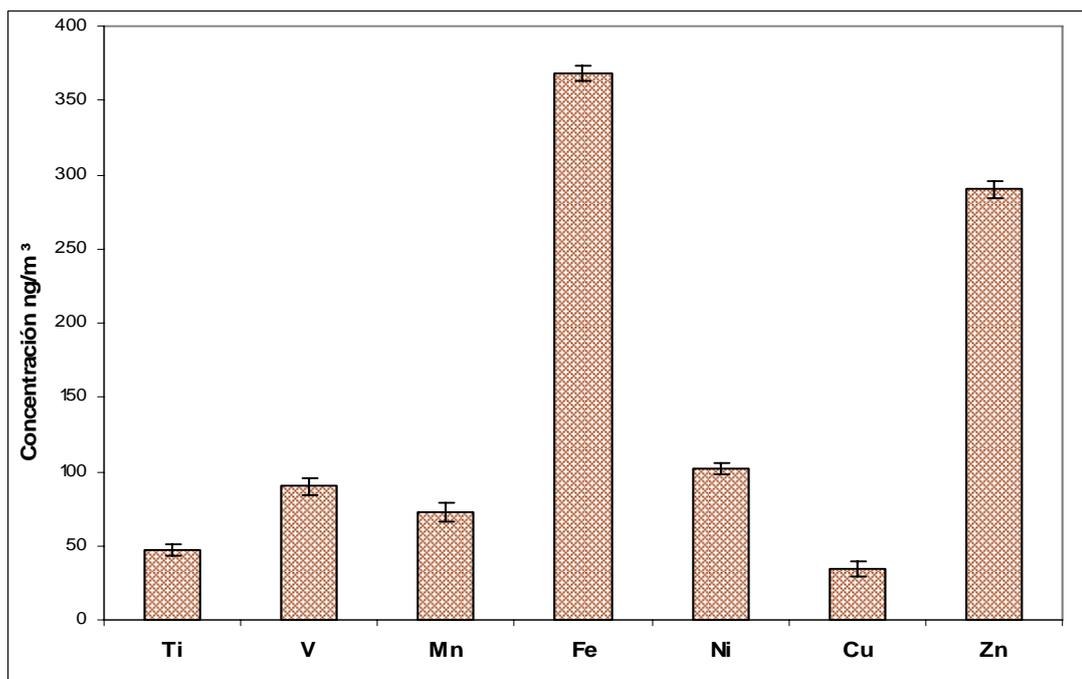


Figura 4.1.6. Concentraciones elementales encontradas con PIXE-II.

Como se puede observar en las gráficas, con *PIXE-I* se encontraron mayores concentraciones para los elementos: Ca, S, Si y K respectivamente. Con respecto a elementos pesados cabe destacar la presencia de Fe y Zn. Este comportamiento se debe al tipo de muestras analizadas, es decir aerosoles colectados en interiores, donde la principal fuente de emisión de contaminantes es el suelo. Esta también es la razón de que la mayoría de las concentraciones elementales encontradas sean menores en comparación a las reportadas en otros trabajos de este tipo [1].

El titanio y el vanadio son elementos que pueden considerarse límite entre los dos detectores utilizados en esta técnica, pues fue posible obtener información y cuantificarlos en ambos casos. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.4.

Tabla 4.1.4 Comparación de concentraciones elementales encontradas con los dos detectores empleados en PIXE.

Elemento	Concentración con PIXE-I	Concentración con PIXE-II
Titanio	40.3 (0.4)	46.2 (0.2)
Vanadio	86.9 (0.5)	89.9 (0.3)

Por unos cuantos ng/m^3 la concentración de estos elementos fue mayor con *PIXE-II*, lo que indica que el detector de Germanio tiene una capacidad de detección elemental ligeramente mayor para elementos pesados.

4.1.4 Límites de Detección

La sensibilidad de detección es uno de los ejes principales en este trabajo, y en metrología se define como el grado o medida de eficacia o precisión de un instrumento dentro de un proceso analítico, en este caso un detector. Formalmente este parámetro se evaluará por el cálculo de límites de detección, los cuales se obtuvieron con la ecuación (3.3.3).

Los valores encontrados se muestran en la tabla 4.1.3. Al igual que las concentraciones son el promedio de las veinte muestras de aerosoles atmosféricos analizadas. Los valores encontrados se muestran en la tabla 4.1.3.

Tabla 4.1.3. Límites de detección encontrados con PIXE

PIXE - I	
Elemento	Concentración (ng/m³)
Aluminio	8.25 (4x10 ⁻²) *
Silicio	13.12 (6 x10 ⁻²)
Fósforo	12.60 (5x10 ⁻²)
Azufre	16.07 (7x10 ⁻²)
Cloro	10.78 (5 x10 ⁻²)
Potasio	14.33 (6 x10 ⁻²)
Calcio	18.02 (9 x10 ⁻²)
Titanio	10.16 (4x10 ⁻²)
Vanadio	14.28 (5 x10 ⁻²)
PIXE-II	
Titanio	6.46 (2 x10 ⁻²)
Vanadio	8.64 (3 x10 ⁻²)
Manganeso	7.12 (4 x10 ⁻²)
Hierro	10.12 (5 x10 ⁻²)
Níquel	7.44 (3 x10 ⁻²)
Cobre	9.57 (5 x10 ⁻²)
Zinc	8.71 (4x10 ⁻²)

*El número entre paréntesis corresponde a la incertidumbre estándar combinada.

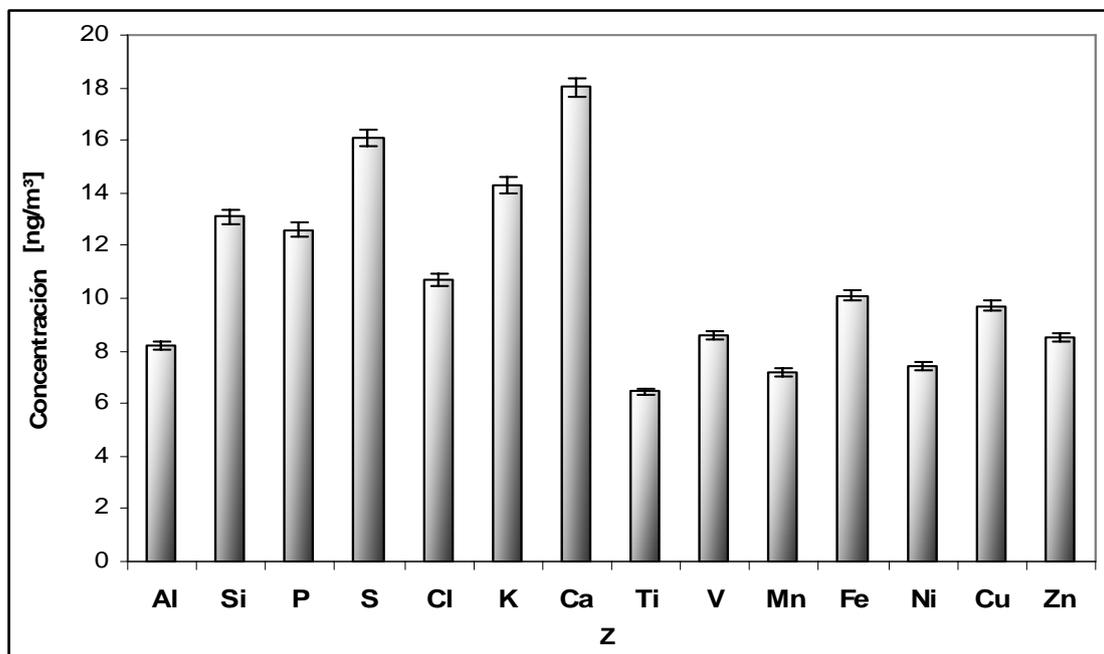


Figura 4.1.7 Límites de detección encontrados.

Los límites de detección, informan que con el detector de Silicio pueden encontrarse concentraciones de elementos ligeros superiores a 10 ng/m³, mientras que con el de Germanio concentraciones de metales pesados de unos cuantos ng/m³. De esta forma se confirma lo previsto que *PIXE-II*, permite incrementar la sensibilidad en el proceso analítico, para elementos pesados.

4.2. ANÁLISIS CON RBS.

4.2.1 Calibración de la Energía en los Espectros..

Las mismas películas que fueron irradiadas para PIXE, se utilizan en RBS, pero ahora para obtener $k_{R,Z}$. La función de esta variable también es la misma que para PIXE, sólo que ahora se monitorea el número de partículas incidentes retrodispersadas al colisionar con diferentes núcleos.

Durante el proceso analítico, con el programa *PCA3* del multicanal se observaron irregularidades en las señales obtenidas en las veinte muestras correspondientes a aerosoles del tipo PM_{10} analizados. En específico, se observaba sólo ruido de fondo en casi todas las regiones del espectro. Lo mismo ocurrió con el programa *RUMP*. Por ello el cálculo y ajuste de energía para el análisis por este método, se realizó con el programa *Excel* considerando algunos datos experimentales y la resolución de las ecuaciones (1.4.2) y (1.4.4). Utilizando una función lineal, fue posible ajustar el número de canal registrado para cada señal elemental con su correspondiente valor de energía previamente calculado.

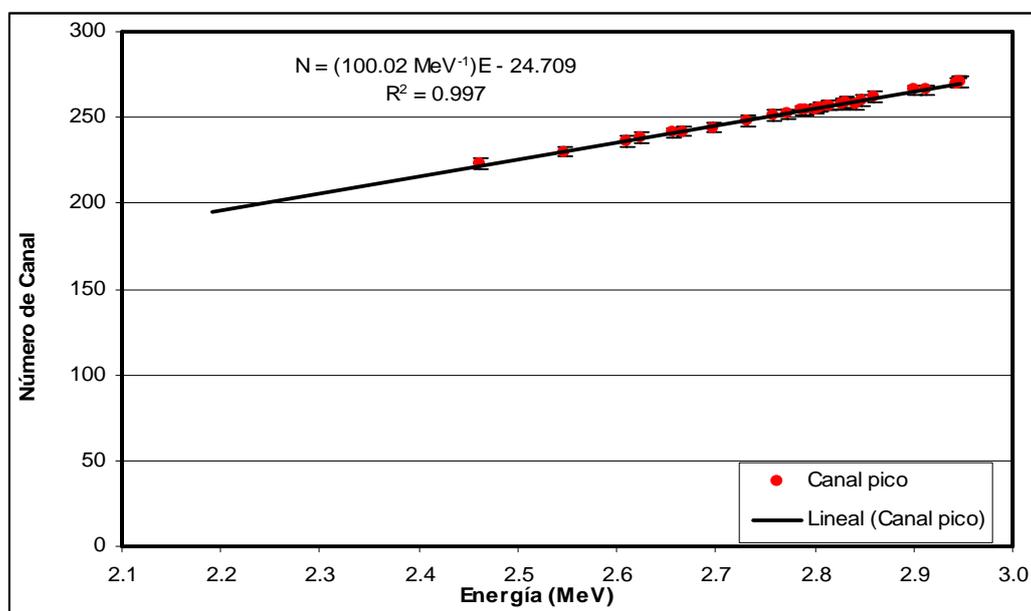


Figura 4.2.1 Ajuste experimental de la energía de retrodispersión para las señales elementales registradas con RBS.

El ajuste tiene una tendencia lineal. Este resultado puede considerarse como positivo, pues ilustra claramente la proporcionalidad que guarda la energía de retrodispersión con respecto al número de canal. Una vez ajustada la energía, se obtuvo el número de partículas retrodispersadas $N_{R,Z}$, correspondiente a cada señal registrada, con la ayuda del programa *PCA3*.

Finalmente, sustituyendo en la ecuación (3.3.5), se encontró $k_{R,Z}$. En la figura 4.2.2 se presenta un gráfico con los distintos valores encontrados para este parámetro.

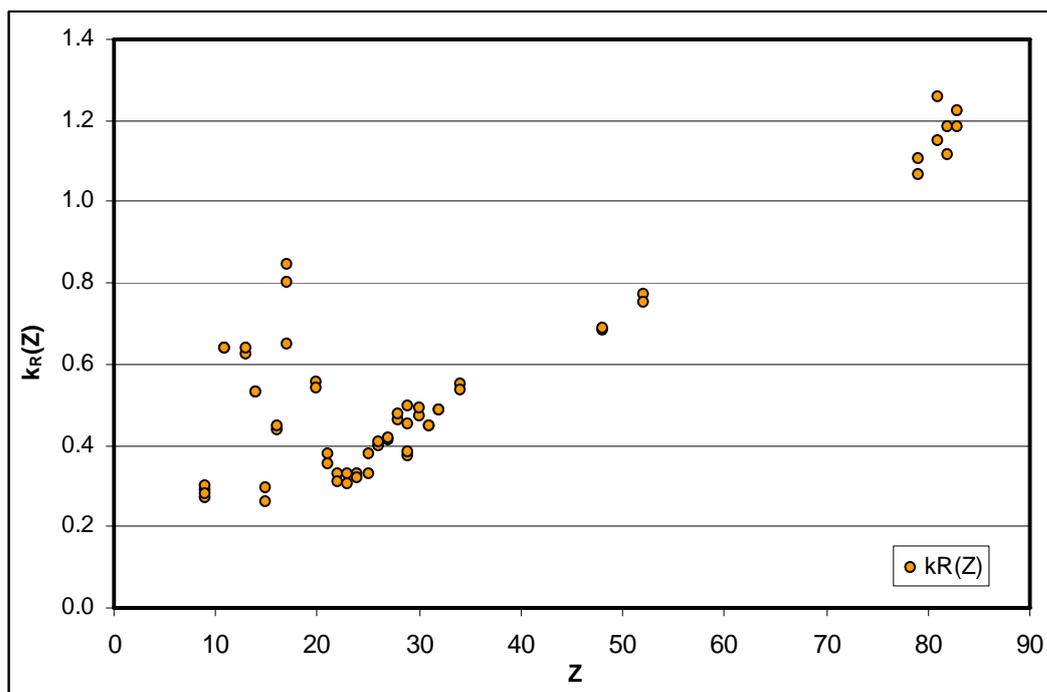


Figura 4.2.2 Respuesta elemental encontrada con RBS, para patrones elementales.

La evaluación de $k_{R,Z}$ es el argumento central que indica lo difícil que es establecer esta técnica analítica en el análisis de aerosoles atmosféricos, bajo las condiciones experimentales descritas. Pues como puede observarse en el gráfico, los valores de $k_{R,Z}$ para la mayoría de los elementos que constituyen los patrones de calibración es muy bajo, más aún para elementos ligeros. Es decir existe una respuesta de detección elemental muy baja. La $k_{R,Z}$ más baja corresponde a sodio y se prefirió omitir el valor de esta constante para carbono y oxígeno, por ser muy pequeña.

La pobre sensibilidad de detección para carbono y oxígeno en los aerosoles estudiados, se debe al exceso de estos dos elementos en los sustratos donde se depositan. Los patrones de calibración están depositados sobre Mylar (*Dupont, E.U.A*), un sustrato que posee en su estructura porcentajes de carbono y oxígeno superiores a las concentraciones elementales de calibración. Como consecuencia las señales de carbono y oxígeno se encuentran superpuestas a lo largo de los espectros obtenidos con aerosoles atmosféricos, enmascarando a la mayoría de las señales elementales presentes. Como ejemplo, obsérvese la proximidad y el superposición de los valores de $k_{R,Z}$ presentados en figura 4.2.2.

Si este comportamiento sucedió con los patrones que poseen concentraciones elementales grandes, en las muestras analizadas fue imposible la detección elemental, ya que la concentración de oxígeno y carbono se incrementó considerablemente por la cantidad de estos elementos presente en los aerosoles colectados. Como resultado solo se observó un ruido de fondo continuo. Debido a ello, se determinó que el análisis por esta técnica era inadecuado para los fines que perseguía este trabajo y en general para el análisis de aerosoles atmosféricos. Sin embargo, es muy útil para el análisis de otro tipo de sustratos, como el caso de residuos del suelo y caracterización de materiales.

4.3 ANÁLISIS CON PESA.

4.3.1. Caracterización y Cuantificación de Hidrógeno en el Material de Depósito (Mylar).

Los primeros resultados útiles en el análisis con este método, corresponden a la caracterización y la cuantificación de hidrógeno presente en el Mylar (Dupont E.U.A). Este valor se uso como concentración de referencia en la elaboración de la recta patrón y se restó a la concentración total de hidrógeno encontrada en cada muestra, con la finalidad de obtener la concentración real de este elemento presente en los aerosoles atmosféricos analizados.

Tabla 4.3.1. Caracterización de Hidrógeno presente en Mylar

Material	Mylar (Dupont E.U.A)
Fórmula	$C_{10}H_8O_4$
Densidad	1.39 g/cm ³
Espesor	3.5 μm
Composición % de H	4.20 %
Concentración de H	20.0 μg/cm ²

4.3.2 Análisis Cualitativo.

Si se compara la forma de un espectro típico de PESA, como el que se muestra en el capítulo I, y los obtenidos experimentalmente (figura 4.4.1), se puede observar gran similitud. Las señales son bastante claras y diferenciables. El primer pico corresponde a los protones dispersados hacia el frente al irradiar un blanco, se ubica en una región de menor energía y es un pico de poca altura. La segunda señal es un pico mucho más alto que indica la dispersión en otros elementos. En este trabajo la señal de hidrógeno fue detectada en el intervalo de los canales 210-230.

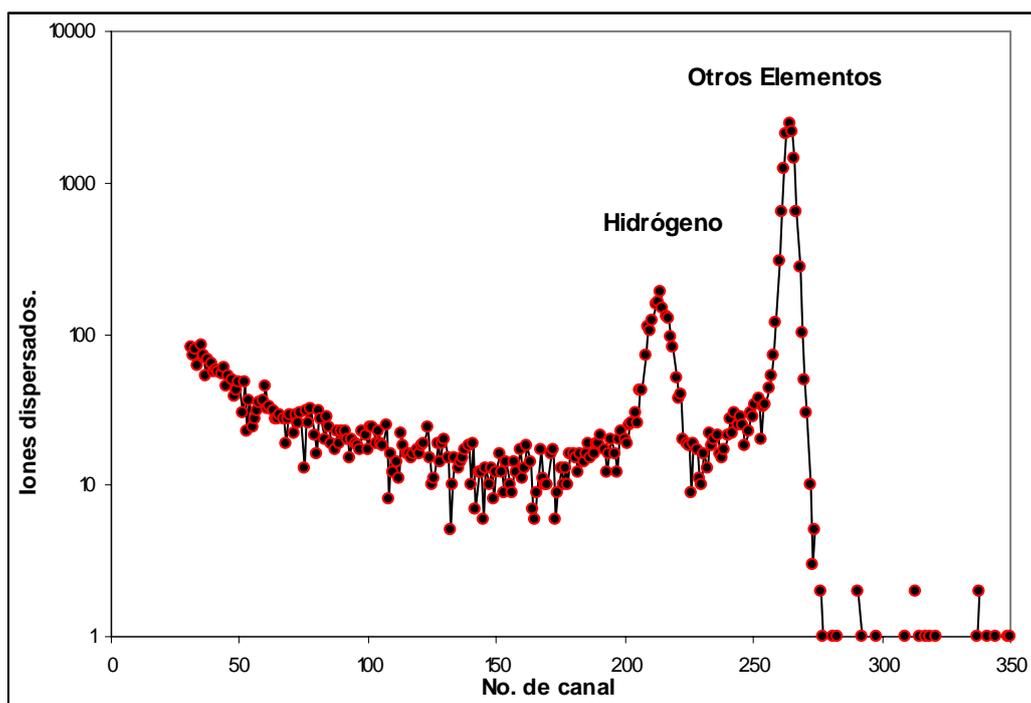


Figura 4. 3.1 Espectro obtenido con PESA.

En este trabajo la señal de hidrógeno fue detectada en el intervalo de 210-230 de la escala conocida como número de canal, con una amplitud de 15 a 20 unidades como se muestra en la figura 4.4.1. Además de revisar las características de las señales, el análisis cualitativo fue completado al efectuar una comparación de las mismas en cuatro espectros con blancos de diferente espesor, los utilizados para construir la recta patrón. Conforme el espesor aumentaba, la concentración de protones y otros elementos dispersados lo hacia proporcionalmente, cualitativamente esta relación directa se manifestó por un aumento consecutivo de los picos, tal como se muestra la figura 4.3.3

4.3.2. Análisis Cuantitativo.

Los datos experimentales en la elaboración de la recta patrón se muestran en la tabla 4.3.2.

Tabla 4.3.2 Datos Experimentales de la Recta Patrón

Muestra	N _{D,H}	Carga (Q) u. C	A / Q	Conc. Hidrógeno (µg/cm ²)
Mylar I	725 ± 25	70	10.3 (0.2)*	20
Mylar II.	1725 ± 93	70	24.5 (0.5)	40
Mylar III	2941 ± 15	70	42.0 (0.6)	60
Mylar IV	3616 ± 12	70	51.6 (0.8)	74.5

*Los valores entre paréntesis corresponden a la incertidumbre estándar combinada.

La recta obtenida experimentalmente así como su ecuación se presentan en la figura 4.3.2. Como bien puede observarse la recta cumple con el comportamiento esperado, lo que cuantitativamente puede ser interpretado como un buen funcionamiento de la técnica propuesta.

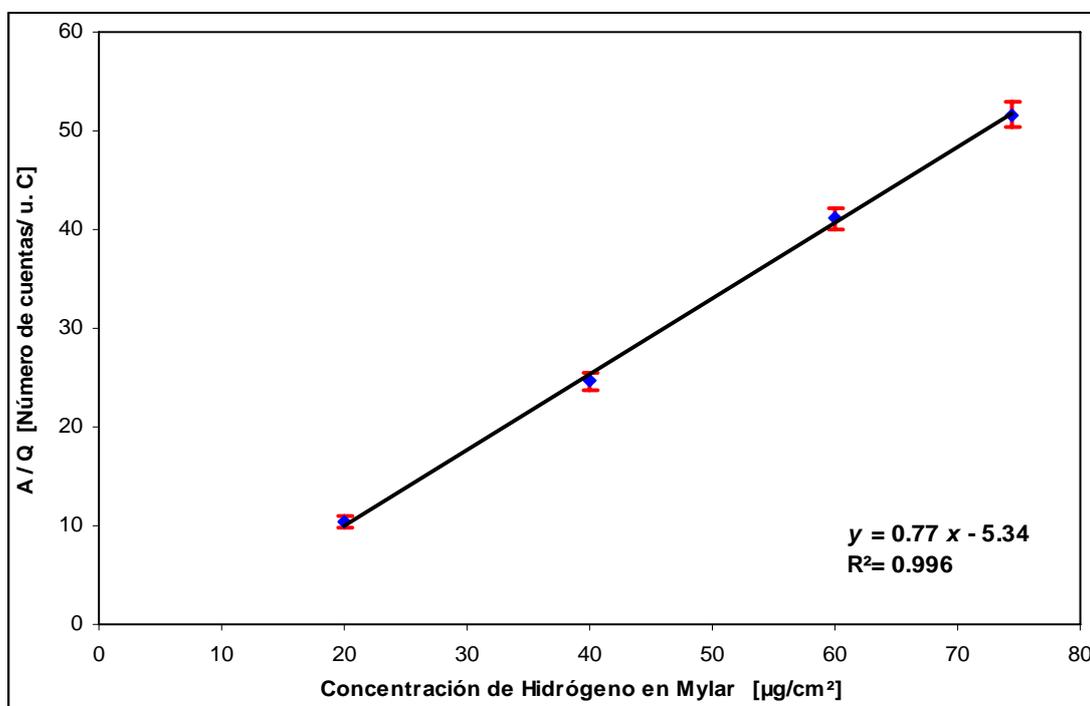


Figura 4.3.2. Recta patrón, utilizada en la cuantificación con PESA.

Con esta función se cubre un intervalo de concentración elemental que va de 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a 74.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de hidrógeno. Dentro de este intervalo se obtuvieron las concentraciones correspondientes a las muestras. Las concentraciones encontradas experimentalmente se presentan en la tabla 4.3.3 y gráficamente en la figura 4.3.3.

Tabla 4.3.3 Concentraciones de hidrógeno encontradas experimentalmente.

<i>Muestra</i>	<i>Concentración de H [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]</i>
1	26.6 (0.3)*
2	27.4 (0.5)
3	28.2 (0.5)
4	31.5 (0.7)
5	28.1 (0.4)
6	25.4 (0.3)
7	25.4 (0.2)
8	24.9 (0.2)
9	23.4 (0.1)
10	31.1 (0.7)

* Incertidumbre estándar combinada.

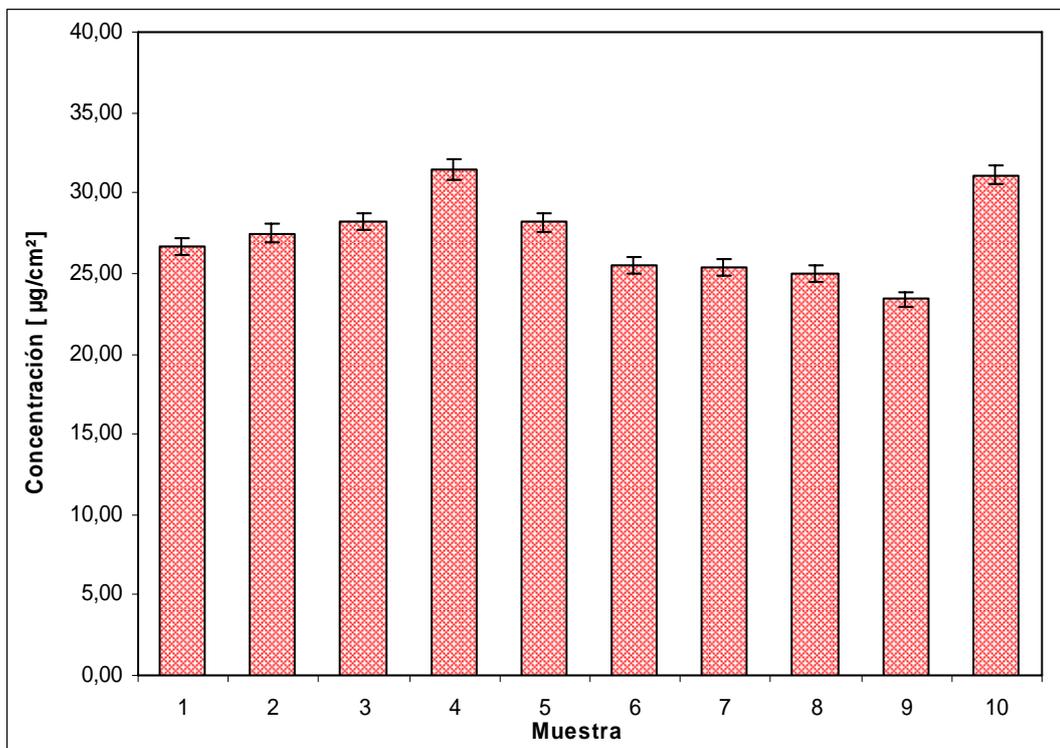


Figura 4.3.3. Concentraciones experimentales de hidrógeno encontradas.

Finalmente a estas concentraciones se resta la concentración de hidrógeno presente en el material de depósito (Mylar Dupont E.U.A) previamente calculada; es decir, 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. El contenido hidrógeno presente en los aerosoles atmosféricos oscilo en el intervalo de 4 a 12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en diez muestras analizadas, de estas diez concentraciones se obtuvo un promedio. El resultado fue de **6.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$** con una incertidumbre estándar de **0.5**.

En la figura 4.3.4 se muestran los límites de detección correspondientes a cada medición, calculados con la ecuación (3.3.7.)

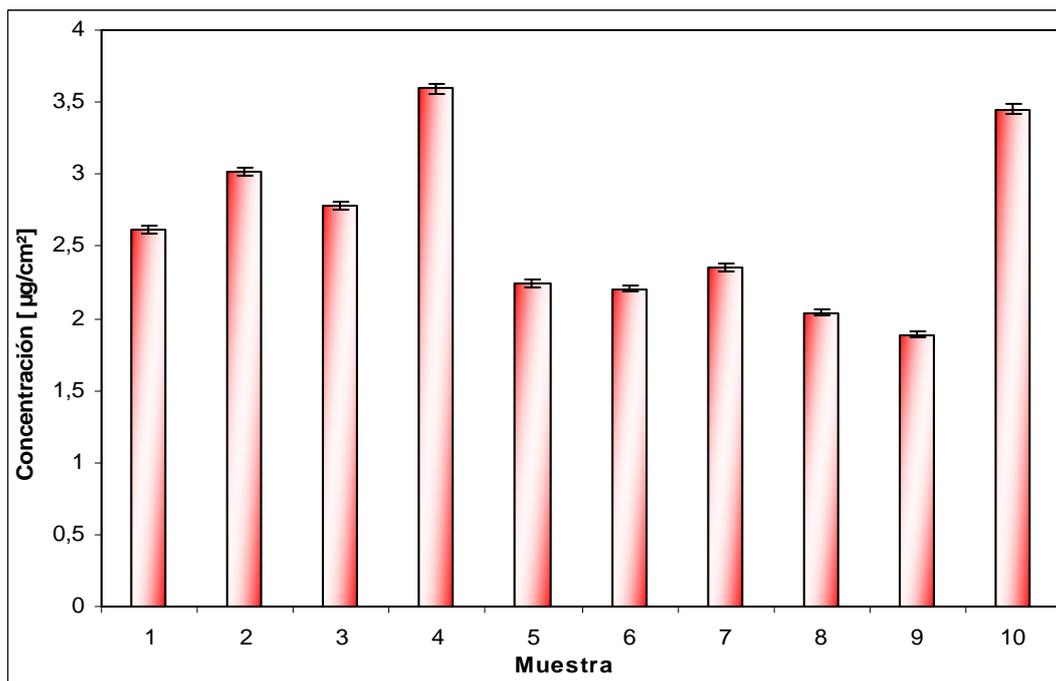


Figura 4.3.4. Límites de detección encontrados con PESA.

Si se comparan las concentraciones elementales reportadas con PIXE y las reportadas para el hidrógeno con PESA, se observa que estas últimas son muy superiores. La razón de esta diferencia radica en la naturaleza de las muestras analizadas, las cuales, como ya fue mencionado fueron obtenidas en exteriores, donde una importante fuente de emisión son los compuestos orgánicos. El valor de los límites de detección obtenido es específico sólo para el tipo de películas analizadas.

La sensibilidad del detector puede incrementarse si se utiliza una mayor área activa del mismo o modificando el ángulo de detección para esta técnica. Finalmente, ciñéndonos a los resultados aquí presentados, puede afirmarse que el establecimiento de la técnica analítica PESA se llevó a cabo de forma satisfactoria.

4.4 Tiempo de Muestreo.

Un blanco correspondiente a una muestra se analiza con PIXE y PESA bajo el sistema de detección aquí descrito, en aproximadamente 4 minutos. Por lo que un análisis de 100 muestras puede cubrirse en 6 ó 7 horas de trabajo, bajo condiciones favorables. Anteriormente se dedicaba uno o varios días, según el número de muestras, al análisis por una sola técnica, por ejemplo PIXE y otro para una técnica diferente sea PESA, PIGE ó RBS. Con este sistema se logró reducir el tiempo de análisis considerablemente, haciendo de este, un proceso muy eficiente.

4.5 Bibliografía.

[1] J. Miranda, V.A.Barrera, A. Espinosa y J. Meinguer. “PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City”; X-Ray Spectrometry. Instituto de Física, UNAM. Ciudad de México. 2005.

CONCLUSIONES.

- El presente trabajo ha permitido establecer un método de análisis elemental de aerosoles atmosféricos confiable y eficiente, usando un acelerador de partículas. Con este método es posible analizar muestras de aerosoles por dos técnicas analíticas distintas de forma simultánea: PIXE y PESA. Los criterios que fueron evaluados para el establecimiento de este método son tres: detección elemental, sensibilidad y tiempo de duración del proceso analítico.

a) Detección Elemental.

Los elementos detectados en cada técnica propuesta, fueron los siguientes:

- a) *Análisis con PIXE.* Se detectaron catorce elementos presentes en las muestras de aerosoles atmosféricos analizadas. Estos son: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu y Zn. Todos ellos atribuibles al suelo, lo cual es consistente ya que las muestras analizadas fueron obtenidas en interiores.
- b) *Análisis con RBS.* No fue posible la detección elemental debido a que la concentración del sustrato donde se depositan los aerosoles colectados hizo imposible su análisis.
- c) *Análisis con PESA.* La detección del elemento hidrógeno se llevo a cabo de forma satisfactoria.

Lo ocurrido con la técnica RBS, es atribuido a los filtros de depósito utilizados en el proceso de colección de las muestras. Los sustratos del material de depósito (*Mylar, Dupont y Policarbonato, Nuclepore*) poseen concentraciones muy elevadas de C y O, lo que dificulta considerablemente el análisis de estos dos elementos por este método. Cambiar el sustrato de depósito es una opción para obtener mejores resultados, pero esto implica modificar también las condiciones experimentales del proceso de colecta de aerosoles atmosféricos.

Es principalmente por esta razón que RBS es un método muy poco usual en el análisis de este tipo de material particulado. Sin embargo, cabe destacar que es una técnica muy útil para otro tipo de blancos, como los usados en el análisis de suelos y la caracterización de materiales.

- La técnica analítica RBS no es aplicable al estudio de aerosoles atmosféricos, bajo las características experimentales de las muestras aquí estudiadas.

b) Sensibilidad.

La sensibilidad en metrología se refiere al grado de eficacia que tiene un instrumento empleado en una medición durante un proceso analítico, en este caso ese instrumento es un detector. El monitoreo y la cuantificación de las señales obtenidas nos permitió evaluar este importante parámetro, a través de lo que se conoce como límites de detección.

Tabla 1. Límites de detección encontrados.

Técnica	PIXE-I	PIXE-II	PESA
Límite de detección	Superiores a 10 ng/m ³	Menores a 10 ng/m ³	2 a 4 µg/cm ²

Como puede observarse en la tabla anterior, usar dos detectores en PIXE permitió incrementar la sensibilidad en el análisis por esta técnica, con PIXE-II (*detector de germanio*) fue posible cuantificar señales de elementos pesados menores a 10 ng/m³. Lo cual es muy útil pues esta clase de elementos generalmente se encuentran presentes en muy bajas concentraciones y muchos de ellos poseen una alta toxicidad.

Es importante mencionar que los límites de detección obtenidos son específicos al tipo de blancos analizados y que la diferencia entre las concentraciones encontradas con PIXE y PESA, se debe a la naturaleza de las muestras analizadas. Para PIXE se usaron muestras tomadas en interiores y para PESA en exteriores.

c) Tiempo de Duración.

El tiempo del proceso analítico puede reducirse a la mitad con el método analítico establecido, ya que el análisis por PIXE y PESA se da de forma simultánea, lo cual ofrece importantes ventajas económicas, laborales y administrativas. Anteriormente tenía que repetirse el análisis según el número de técnicas analíticas involucradas en un estudio específico. El análisis de una muestra con las dos técnicas analíticas puede ser cubierta en 3 minutos aproximadamente trabajando bajo condiciones favorables.

- El establecimiento de este método ofrece dos ventajas importantes. La primera consiste en un incremento considerable en la sensibilidad de detección en el estudio elementos pesados, al usar dos detectores en la aplicación de la técnica PIXE. La segunda tiene que ver a la reducción del tiempo de duración del proceso analítico por la acción simultánea de las técnicas usadas, lo que ofrece importantes ventajas económicas, laborales y administrativas.

Apéndices

APÉNDICE A.

“Tablas de Líneas K y L, Usadas en PIXE y XRF”.

En las siguientes tablas se presentan las diferentes líneas k y l correspondientes a los elementos detectables con PIXE y XRF. Cada línea tiene asociado un valor de energía en KeV.

Tabla 1-a. Líneas de emisión K, utilizadas en el análisis con PIXE [1].

Elt	Z	Energy (keV)				Relative Intensity $K\alpha = 100$		
		K_{abs}	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$K\beta_2$	$\omega\kappa$	$K\beta_1$	$K\beta_2$
Na	11	1.072	1.041			0.023		
Mg	12	1.305	1.253			0.030		
Al	13	1.559	1.486			0.039		
Si	14	1.838	1.736	1.839		0.050	2.7	
P	15	2.142	2.013	2.139		0.063	4.3	
S	16	2.472	2.307	2.464		0.078	5.9	
Cl	17	2.822	2.621	2.816		0.097	8.2	
Ar	18	3.202	2.955	3.190		0.118	10.5	
K	19	3.607	3.312	3.589		0.140	11.7	
Ca	20	4.038	3.690	4.012		0.163	12.8	
Sc	21	4.496	4.088	4.460		0.188	13.1	
Ti	22	4.965	4.508	4.931		0.214	13.4	
V	23	5.465	4.949	5.426		0.243	13.5	
Cr	24	5.989	5.411	5.946		0.275	13.5	
Mn	25	6.540	5.894	6.489		0.308	13.5	
Fe	26	7.112	6.398	7.057		0.340	13.5	
Co	27	7.709	6.924	7.648		0.373	13.5	
Ni	28	8.333	7.471	8.263		0.406	13.5	
Cu	29	8.979	8.040	8.904		0.440	13.7	
Zn	30	9.659	8.630	9.570		0.474	13.8	
Ga	31	10.368	9.241	10.263		0.507	14.3	
Ge	32	11.104	9.874	10.980		0.535	14.7	
As	33	11.868	10.530	11.724		0.562	15.2	
Se	34	12.658	11.207	12.494		0.589	15.7	
Br	35	13.474	11.907	13.289	13.467	0.618	15.8	1.1
Rb	37	15.201	13.373	14.959	15.183	0.667	16.0	1.7
Sr	38	16.105	14.140	15.833	16.082	0.690	16.0	2.0
Y	39	17.037	14.931	16.735	17.013	0.710	16.3	2.2
Zr	40	17.998	15.744	17.665	17.967	0.730	16.6	2.4
Nb	41	18.986	16.581	18.619	18.949	0.747	16.8	2.6
Mo	42	20.002	17.441	19.610	19.962	0.765	17.0	2.7
Tc	43	21.054	18.325	20.615	21.002	0.780	17.3	2.8
Ru	44	22.118	19.233	21.653	22.070	0.794	17.5	2.9
Rh	45	23.224	20.165	22.720	23.169	0.808	17.7	3.0
Pd	46	24.350	21.121	23.815	24.295	0.820	17.9	3.1
Ag	47	25.514	22.101	24.938	25.452	0.831	17.9	3.3
Cd	48	26.711	23.106	26.091	26.639	0.843	17.8	3.5
In	49	27.940	24.136	27.271	27.856	0.853	18.1	3.6
Sn	50	29.200	25.191	28.481	29.104	0.862	18.5	3.7
Sb	51	30.491	26.271	29.721	30.388	0.870	18.5	3.7
I	53	33.169	28.607	32.289	33.036	0.884	18.9	4.0
Ba	56	37.441	32.062	36.372	37.251	0.902	19.2	4.5

Tabla2-a Líneas de emisión L_α utilizadas en el análisis con PIXE [1].

Elt	Z	$L_{\alpha 1}$	$L\beta$	L_γ	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\beta_3$	$L\beta_4$	$L\beta_5$	$L\beta_6$	$L\gamma_1$	$L\gamma_2$	$L\gamma_3$	$L\gamma_4$	$L\gamma_5$	$L\gamma_6$
ZrL	40	2.040	1.792	1.876	2.124	2.219	2.201	2.187		2.171	2.302	2.502				2.255
NbL	41	2.166	1.902	1.996	2.257	2.367	2.334	2.319		2.312	2.461	2.663				2.406
MoL	42	2.293	2.015	2.120	2.394	2.518	2.473	2.455		2.455	2.623	2.830				2.563
RuL	44	2.558	2.252	2.382	2.683	2.835	2.763	2.771		2.763	2.964	3.180				2.891
RhL	45	2.696	2.376	2.519	2.834	3.001	2.915	2.890		2.922	3.143	3.363				3.064
PdL	46	2.838	2.503	2.660	2.990	3.171	3.072	3.045		3.087	3.328	3.553				3.243
AgL	47	2.984	2.633	2.806	3.150	3.347	3.234	3.203		3.255	3.519	3.743				3.428
CdL	48	3.133	2.767	2.956	3.316	3.528	3.401	3.367		3.429	3.716	3.951				3.619
InL	49	3.286	2.904	3.112	3.487	3.713	3.572	3.535		3.608	3.920	4.160		4.236		3.815
SnL	50	3.443	3.044	3.272	3.662	3.904	3.750	3.708		3.792	4.130	4.376		4.463		4.018
SbL	51	3.604	3.188	3.436	3.843	4.100	3.932	3.886		3.979	4.347	4.599		4.696		4.228
TeL	52	3.796	3.335	3.605	4.029	4.301	4.120	4.069		4.173	4.570	4.828		4.936		4.443
IL	53	3.937	3.484	3.780	4.221	4.507	4.313	4.257		4.370	4.800	5.065		5.184		4.665
CsL	55	4.286	3.794	4.141	4.619	4.935	4.716	4.649		4.780	5.279	5.541	5.552	5.702		5.128
BaL	56	4.465	3.953	4.330	4.827	5.156	4.926	4.851		4.993	5.530	5.796	5.808	5.972		5.370
LaL	57	4.650	4.124	4.524	5.041	5.383	5.143	5.061		5.211	5.788	6.059	6.073	6.251		5.620
CeL	58	4.839	4.287	4.731	5.261	5.612	5.364	5.276		5.433	6.051	6.324	6.340	6.527		5.874
PrL	59	5.033	4.452	4.935	5.488	5.849	5.591	5.497		5.659	6.321	6.597	6.615	6.814		6.135
NdL	60	5.229	4.632	5.145	5.721	6.088	5.828	5.721		5.892	6.601	6.882	6.900	7.106		6.405
SmL	62	5.635	4.994	5.588	6.204	6.586	6.317	6.195	6.711	6.369	7.177	7.465	7.485	7.712		6.967
EuL	63	5.845	5.176	5.816	6.455	6.842	6.570	6.438	6.975	6.616	7.479	7.766	7.795	8.029		7.613
GdL	64	6.056	5.361	6.049	6.712	7.102	6.830	6.686	7.236	6.866	7.784	8.086	8.104	8.354		7.924
TbL	65	6.272	5.546	6.283	6.977	7.365	7.095	6.939	7.508	7.115	8.100	8.396	8.422	8.683		8.245

Tabla2-a Líneas de emisión L_α utilizadas en el análisis con PIXE [1].

Elt	Z	$L\alpha_1$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\beta_3$	$L\beta_4$	$L\beta_5$	$L\beta_6$	$L\gamma_1$	$L\gamma_2$	$L\gamma_3$	$L\gamma_4$	$L\gamma_5$	$L\gamma_6$	
DyL	66	6.494	5.742	7.246	7.634	7.369	7.203	7.804	7.369	8.417	8.713	8.752	9.018	8.165	8.574
HdL	67	6.719	5.942	7.524	7.910	7.650	7.470	8.061	7.634	8.746	9.049	9.086	9.373	8.480	8.903
Erl	68	6.947	6.152	7.809	8.188	7.938	7.744	8.349	7.908	9.087	9.384	9.429	9.721	8.812	9.253
TmL	69	7.179	6.341	7.308	8.100	8.467	8.229	8.024	8.639	8.176	9.424	9.728	10.083	9.143	9.606
YbL	70	7.414	6.544	7.579	8.400	8.757	8.535	8.312	8.938	8.455	9.788	10.088	10.141	10.458	9.975
LuL	71	7.654	6.752	7.856	8.708	9.047	8.845	8.605	9.239	8.736	10.142	10.458	10.509	10.840	10.341
HfL	72	7.898	6.958	8.138	9.021	9.346	9.162	8.904	9.553	9.021	10.514	10.832	10.889	11.238	10.731
TaL	73	8.145	7.172	8.427	9.342	9.650	9.486	9.211	9.873	9.314	10.893	11.215	11.276	11.643	11.129
WL	74	8.396	7.386	8.723	9.671	9.960	9.817	9.524	10.199	9.610	11.284	11.606	11.672	12.061	11.537
ReL	75	8.651	7.602	9.026	10.008	10.274	10.158	9.845	10.530	9.909	11.683	12.008	12.080	12.490	11.954
OsL	76	8.910	7.821	9.335	10.354	10.597	10.509	10.174	10.869	10.215	12.093	12.420	12.498	12.921	11.728
IrL	77	9.174	8.040	9.649	10.706	10.919	10.866	10.509	11.209	10.523	12.510	12.840	12.922	13.366	12.818
PtL	78	9.441	8.267	9.973	11.069	11.249	11.233	10.852	11.559	10.840	12.940	13.268	13.359	13.826	13.269
AuL	79	9.712	8.493	10.307	11.440	11.583	11.608	11.203	11.914	11.158	13.379	13.707	13.807	14.297	13.728
HgL	80	9.987	8.720	10.649	11.821	11.922	11.993	11.561	12.275	11.480	13.828	14.160	14.262	14.776	14.196
TlL	81	10.267	8.952	10.992	12.211	12.270	12.388	11.929	12.641	11.810	14.289	14.623	14.734	15.269	14.684
PbL	82	10.554	9.183	11.347	12.612	12.621	12.791	13.013	12.304	12.141	13.370	14.762	15.200	15.765	15.176
BiL	83	10.837	9.419	11.710	13.021	12.978	13.208	12.689	13.393	12.479	15.245	15.580	15.708	16.292	15.683
RaL	88	12.338	10.620	13.661	15.233	14.839	15.442	14.745	15.375	14.234	17.845	18.176	18.354	19.081	18.411
ThL	90	12.967	11.117	14.507	16.199	15.621	16.423	15.640	16.211	14.973	18.979	19.302	19.503	20.289	19.596
PaL	91	13.288	11.364	14.944	16.699	16.022	16.927	16.101	16.634	15.343	19.565	19.869	20.094	20.879	20.212
UL	92	13.612	11.616	15.397	17.217	16.425	17.452	16.573	17.067	15.723	20.164	20.481	20.709	21.559	20.839

Bibliografía.

[1] S.A.E. Johansson, J. L. Campbell y K. Malmqvist (1995); *Particle Induced X ray Emission Spectrometry (PIXE)*, John Wiley, Chichester.

APÉNDICE B.

“Toxicidad Elemental”.

En la Tabla 1.B, se muestra la toxicidad para cada elemento, en cuanto a los efectos originados a la salud humana, así como sus principales fuentes de emisión.

Tabla 1.B. Efectos en la Salud y Fuentes Emisoras de Contaminantes.

CONTAMINANTE (No. Atómico)	PELIGROS POTENCIALES , EFECTOS EN LA SALUD Y FUENTES DE EMISIÓN
Sodio (11)	Sus emanaciones en forma de gases son altamente irritantes y/o corrosivas a membranas mucosas piel y ojos. Fuentes de Emisión: Presente en aerosoles marinos.
Magnesio (12)	Su inhalación produce irritación en los tejidos de la membrana mucosa, ojos y piel. Reacciona con agua en el conducto bronquial formando hidróxido de Magnesio causante de efectos adversos en los pulmones. Se encuentra como contaminante natural, normalmente en el suelo.
Aluminio (13)	Los efectos en ingestión pueden ocurrir de forma retardada. Daña los tejidos de la membrana mucosa, ojos, piel y tracto respiratorio superior. Además puede producir aluminosis y después fibrosis pulmonar. Sus compuestos, pueden producir pérdida de memoria, demencia e incluso convulsiones. Su acumulación en el cerebro es causante de Alzheimer. VLU: 10 µg/m ³ de aire; sales solubles 2 µg/m ³ de aire; alquilos 2 µg/m ³ de aire; humos de soldadura 5 µg/m ³ de aire. Industrias de Pinturas e impermeabilizantes, en equipo químico y conductores eléctricos. Además en fuegos artificiales.
Silicio (14)	Su inhalación puede producir daño al aparato respiratorio y resultar en silicosis, la cual es una enfermedad crónica de los pulmones. Se encuentra en diferentes tipos de suelo.
Fósforo (15)	Es un agente muy reactivo y por esta razón se considera muy tóxico. Produce irritación en piel y tracto respiratorio En concentraciones altas afecta al hígado, riñones, pulmones y al sistema nervioso. VLU: 0.1 µg/m ³ de aire. Industria química de fertilizantes. En emisiones de aviones y automóviles que utilizan sus derivados como inhibidor.
Azufre (16)	Es un agente altamente tóxico, sus compuestos derivados causan una severa irritación tanto en los ojos, membranas mucosas, piel y tracto respiratorio. También causan sinergismo. Además causan sofocación y otras enfermedades respiratorias. Producto del consumo de carbón y en su mayoría de ciertos combustibles de origen fósil.
Cloro (17)	Agente muy reactivo capaz de reaccionar con compuestos inorgánicos como orgánicos. Su inhalación puede ser altamente toxica o incluso fatal. Ocasiona irritación en los ojos, nariz y garganta, además de quemaduras en la piel. Puede producir graves daños pulmonares. Industria química de producción de blanqueadores y eventuales derrames en su transportación.
Potasio (19)	Produce gases inflamables al contacto con agua, que al ser inhalados causan severas irritaciones en la piel, ojos y membranas mucosas. En la fabricación de fuegos artificiales (pólvora), en forma de humo.
Calcio (20)	Daña los tejidos de la membrana mucosa, tracto respiratorio superior, ojos y piel. Su inhalación en gases puede ser fatal o causante de convulsiones y daños pulmonares. Industria de fertilizantes, alimenticia y de fármacos.
Escandio	Los trastornos se producen en el tracto respiratorio, hígado, riñones, sangre, piel y ojos

(21)	además produce dolor de cabeza, fiebre, e irritación de garganta.
Titanio (22)	Sus óxidos producidos en incendios causan peligro severo a la salud. Su inhalación puede causar irritación en el tracto respiratorio. Se encuentra presente en el suelo y en pinturas.
Vanadio (23)	Su ingestión es altamente tóxica, puede ocurrir en forma retardada, produce vapores peligrosos. También produce efectos fisiológicos de severidad variada en el tracto respiratorio y gastrointestinal. Además inhibe la síntesis de colesterol. Se encuentra en combustibles, así como industrias de aleación y de refinación de vanadio.
Cromo (24)	En su estado elemental no tiene una alta toxicidad pero sus compuestos pueden causar fibrosis pulmonar y neumoconiosis. VLU: Para polvo y vapores 0.5 µg/m ³ de aire. Industria química y metalúrgica.
Manganeso (25)	La Absorción por la piel, inhalación e ingestión produce neumonía. Además puede ser causante de envenenamiento del sistema nervioso central. VLU: En humo 1 µg/m ³ de aire; metal y la mayoría de compuestos 5 µg/m ³ de aire. Altos hornos productores de compuestos de hierro y manganeso así como soldaduras.
Hierro (26)	Produce pigmentación de los pulmones, sus óxidos derivados actúan como medios transportadores de carcinógenos y de dióxido de azufre en zonas profundas de los pulmones. VLU: Vapor de Óxidos 5 µg/m ³ , para sales solubles 1 µg/m ³ . Plantas de acero, y de incineración. Además del uso de aceites combustibles.
Cobalto (27)	Su inhalación puede causar mareo, dificultad respiratoria, así como ardor en la boca, garganta y pecho. También causa sinergismo. VLU: 0.05 µg/m ³ de aire. Industria metalúrgica generalmente como subproducto.
Níquel (28)	Se ha reportado que en ratones la inhalación del níquel y sus compuestos pueden producir cáncer pulmonar y de seno. VLU: En metal 1µg/m ³ de aire, compuestos solubles 0.1 µg/m ³ . Industria metalúrgica y en la quema de ciertos aceites y aditivos.
Cobre (29)	Su vía principal de acceso al cuerpo humano es por inhalación de polvos y por absorción en la piel. VLU: Para humo 0.2 µg/m ³ , polvo y niebla 1 µg/m ³ . Industria química y metalúrgica. Subproducto de la extracción de Plata.
Zinc (30)	Su inhalación puede causar fatiga, garganta seca, escalofrío y disnea. Sus emanaciones en forma de gases son irritantes y/o corrosivas. Procesos de galvanizado de zinc y en la manufactura de latón.
Arsénico (33)	Cualquier tipo de contacto puede ser altamente tóxico e inclusive fatal. Se absorbe en el cuerpo vía gastrointestinal y por inhalación, sus síntomas son irritación en el tracto respiratorio, trastornos gastrointestinales, además de ulceración de las fosas nasales y dermatitis. VLU: exposición estándar para trabajadores 10 µg/m ³ de aire, compuestos arsénicos y solubles 200 µg/m ³ . Industria de la construcción y de asbestos. Subproducto de la fundición del cobre y plomo.
Selenio (34)	Cualquier tipo de contacto puede ser altamente tóxico e inclusive fatal. Es un agente causante de irritación en ojos, piel y garganta, además puede producir fiebre, disnea, disturbios visuales y bronquitis. Refinería de gases y combustión de residuos industriales. Incineración de desperdicios, como papel.
Bromo (35)	Los efectos en ingestión pueden ocurrir de forma retardada. Puede causar lesiones muy severas, irritación al tracto respiratorio, ojos, piel y membranas mucosas además de daño a tejidos. VLU: 0.1 ppm en aire; 0.7 µg/m ³ . Presente en ciertos tipos de combustibles.
Plata (47)	Emanaciones de plata causan irritación en los ojos, nariz y tracto respiratorio, este elemento se acumula en el cuerpo humano, sus compuestos respirables causan

	Argirismo. VLU: Para metal 0.1 µg/m ³ de aire; compuestos solubles 0.01 µg/m ³ de aire. Industria de extracción de metales.
Cadmio (48)	Es altamente venenoso y mortal en grandes cantidades, al ser inhalado también puede ser causante de náusea, vómito, dolor de cabeza y de estómago, choque muscular, congestión de pulmones y bronconeumonía. VLU: 0.05 µg/m ³ de aire. Industria de extracción de metales, refinería, galvanizado. Producto de gasolinas, baterías y fertilizantes.
Mercurio (80)	Produce gases irritantes y tóxicos. Cuando existen emanaciones con altas concentraciones de este elemento o de sus compuestos puede causar daños potenciales como bronquitis, neumonitis, dolor de pecho, diarrea e insuficiencia respiratoria. VLU: Para metal, compuestos orgánicos e inorgánicos 0.05 µg/m ³ de aire; para compuestos de alquilo 0.01 µg/m ³ de aire. Industria minera y de refinación de mercurio y en ciertos pesticidas.
Plomo (82)	Sus rutas de entrada son aire, agua y comida. Además, es acumulable, sus efectos tóxicos pueden presentarse en forma retardada, incluyen la ataxia, vómito, dolor de cabeza, alucinaciones, convulsiones e incluso coma. Puede producir gastritis y deterioro del hígado, además al contacto con fuego produce gases irritantes, corrosivos y tóxicos. VLU: Humos, polvos y compuestos inorgánicos 0.15 µg/m ³ de aire. Se encuentra en ciertas gasolinas, pesticidas, también es producido por combustión de aceites y carbón, e industrias de fundición.

Bibliografía:

Barrera L. V.A. “*Caracterización Elemental de PM₁₅ y PM_{2.5} para la identificación de fuentes contaminantes en la ZMCM*”. Tesis de maestría. Instituto de Física, UNAM. Ciudad de México, 2005.

APÉNDICE C.

“Principales Fuentes de Emisión de Partículas Suspensas”.

En la tabla 1-C, se presenta el origen de algunas partículas suspendidas, en su forma elemental o en iones a la fuente de emisión correspondiente.

Tabla 2.12. Características de Fuentes de Emisión de Partículas Suspensas.

Fuente	Tamaño de Partícula Predominante	Porcentaje de abundancias químicas másicas			
		Menor que 0.1%	De 0.1 a 1%	De 1 a 10 %	Mayor que 10%
Polvo de pavimento	Gruesa (2.5 a 10 µm)	Cr, Sr, Pb, Zr.	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , P, S, Cl, Mn, Zn, Ba, Ti.	Carbono Elemental (EC), Al, K, Ca, Fe.	Carbono Orgánico (OC), Si,
Polvo de Camino sin pavimentar	Gruesa	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , P, Zn, Sr, Ba.	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , P, S, Cl, Mn, Ba, Ti.	OC, Al, K, Ca, Fe	Si.
Construcciones, Edificios	Gruesa	Cr, Mn, Zn, Sr, Ba.	SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , S, Ti.	OC, Al, K, Ca, Fe	Si.
Suelo de Agricultura	Gruesa	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Cr, Zn, Sr.	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , S, Cl, Mn, Ba, Ti.	OC, Al, K, Ca, Fe	Si.
Suelo Natural	Gruesa	Cr, Mn, Zn, Sr, Ba.	Na ⁺ , EC, P, S, Cl, Ti.	OC, Al, Mg, K, Ca, Fe.	Si.
Caudal de Lagos y Ríos	Gruesa	Mn, Sr, Ba.	Na ⁺ , Ti.	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , OC, Al, S, Cl, K, Ca, Fe.	Si.
Vehículos Automotores.	Fina (menor a 2.5 µm)	Cr, Ni, Y, Sr, Ba.	Cl, Al, Si, P, Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Pb.	Cl, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , S.	OC, EC.
Incendio Forestal	Fina	Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Pb.	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , S	K ⁺ , K, Cl, Cl.	OC, EC.
Combustión de Aceite Residual	Fina	K ⁺ , OC, Cl, Ti, Cr, Co, Ga, Se.	NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Zn, Si, Fe.	V, OC, EC, Ni.	S, SO ₄ ²⁻ .
Incinerador	Fina	V, Mn, Cu, Ag, Sn.	K ⁺ , Al, Ti, Zn, Hg.	NO ₃ ⁻ , Na ⁺ , EC, Si, S, Ca, Fe, Br, La, Pb.	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , OC, Cl.
Calderas de Carbón	Fina	Cl, Cr, Mn, Ga, As, Se, Br, Rb, Zr.	NH ₄ ⁺ , P, K, Ti, V, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb.	SO ₄ ²⁻ , OC, EC, Al, S, Ca, Fe.	Si.
Plantas de Energía por Combustóleo.	Fina	V, Ni, Se, As, Br, Ba.	Al, Si, P, K, Zn.	NH ₄ ⁺ , OC, EC, Na, Ca, Pb.	SO ₄ ²⁻ , S

Inventario de Emisiones de la ZMCM (Secretaria de Medio Ambiente. D.F., 2002).
<http://www.sma.df.gob.mx> [1/02/2006]

APENDICE D.

“Normas Mexicanas Vigentes para Contaminantes Atmosféricos”.

Como en la mayoría de los países del mundo, todas las emisiones de contaminantes en la atmósfera, deben ser reducidas o controladas. Para lo cual, la SEMARNAT, en coordinación con la Secretaría de Salud, expide normas que establecen los niveles máximos permisibles de emisión por contaminante y por fuente. Además, la SEMARNAT expide los procedimientos certificados para la medición de las emisiones de contaminantes en la atmósfera [1]. Es por ello, que en esta sección se muestran las principales Normas Mexicanas vigentes relacionadas con los contaminantes de la atmósfera.

Tabla 1.D. Normas de Protección a la Salud de la Población de Partículas suspendidas.

Norma de emisión	Regulación
NOM-024-SSA1-1993	Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas suspendidas totales (PST). Valor permisible para la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-025-SSA1-1993	Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas menores que 10 μm (PM_{10}) y 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$). Valor permisible para la concentración de partículas de 10 μm (PM_{10}) y 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-CCAT-006-ECOL/1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.

Tabla 2.D. Normas de Protección a la Salud de la Población

Norma de emisión	Regulación
NOM-020-SSA1-1993	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al Ozono. Valor permisible para la concentración de Ozono en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-021-SSA1-1993	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a Monóxido de Carbono. Valor permisible para la concentración de Monóxido de Carbono en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población
NOM-022-SSA1-1993	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a Dióxido de Azufre. Valor permisible para la concentración de Dióxido de Azufre en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-023-SSA1-1993	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a Dióxido de Nitrógeno. Valor permisible para la concentración de Dióxido de Nitrógeno en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-026-SSA1-1993	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al Plomo. Valor permisible para la concentración de Plomo en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

Tabla 2.5. Normas de emisión de otros contaminantes a la Atmósfera.

Norma de emisión	Regulación
NOM-039-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido y trióxido de Azufre y neblinas de Ácido sulfúrico, en plantas productoras de Ácido sulfúrico.
NOM-040-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas así como los requisitos de control de emisiones fugitivas, provenientes de las fuentes fijas dedicadas a la fabricación del cemento.
NOM-041-ECOL-1999	Límites permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible.
NOM-042-ECOL-1999	Niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas provenientes del escape de vehículos automotores nuevos en planta, así como los hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel del mismo, con peso bruto vehicular que no exceda los 3, 857 kgs.
NOM-043-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.
NOM-044-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas totales y opacidad de humo provenientes del escape de motores nuevos que usan diesel como combustible y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores con peso bruto vehicular que no exceda los 3, 857 kgs.
NOM-045-ECOL-1996	Niveles máximos permisibles de opacidad de humo proveniente del escape de vehículos automotores en circulación que usan diesel o mezclas que incluyan diesel como combustible.
NOM-046-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido de Azufre, neblinas de trióxido de Azufre y Ácido sulfúrico, provenientes de procesos de producción de Ácido Dodecibencensulfónico en fuentes fijas.
NOM-048-ECOL-1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.
NOM-050-ECOL-1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de vehículos automotores en circulación que usan gas licuadote petróleo, gas natural, u otros combustibles alternos como combustible.
NOM-051-ECOL-1993	Establece los niveles máximos permisibles en peso de azufre en el combustible líquido gasóleo industrial que se consuma por las fuentes fijas en la zona metropolitana de la Ciudad de México.
NOM-075-ECOL-1995	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles provenientes del proceso de los separadores agua-aceite de las refinerías del petróleo.
NOM-076-ECOL-1995	Establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno provenientes del escape, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural, y otros combustibles alternos y que se utilizan en la propulsión de vehículos automotores, con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kgs. Nuevos en planta.

NOM-085-ECOL-1994	Establece para Fuentes Fijas, que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de Azufre y óxidos de nitrógeno, los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de Azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.
NOM-097-ECOL-1995	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de material particulado y óxidos de nitrógeno en los procesos de fabricación de vidrio en el país.
NOM-105-ECOL-1996	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas totales y compuestos de azufre reducido total proveniente de los procesos de recuperación de químicos de las planta de fabricación de celulosa.
NOM-121-ECOL-1997	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en plantas de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones.
NOM-123-ECOL-1998	Establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles, en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos.

Tabla 2.6. Normas de emisión en función del tipo de fuente.

Fuente Fija Afectada		
Tipo de Fuente	Contaminantes regulados	Norma de Emisión
Fuente Fija. Planta de cemento	Partículas.	NOM-039-ECOL-1993
Fuente Fija. Planta Carboeléctrica	Partículas, NO, SO ₂ y CO.	NOM-PA-005-93
Fuente Fija. Plantas con sistemas de combustión indirecta y directa operadas con combustibles líquidos y gaseosos.	Partículas, Opacidad, SO ₂ , NO _x , CO.	NOM-085-ECOL-1994
Fuente Fija. Cualquiera con equipos de proceso con emisiones potenciales de partículas sólidas.	Partículas.	NOM-043-ECOL-1993
Fuentes Móviles. Vehículos automotores	Partículas, Opacidad, HC, NO _x , CO.	NOM-044-ECOL-1993

Tabla 2.7. Norma Oficial Mexicana referente al monitoreo ambiental

Monitoreo ambiental	Regulación
NOM-035-ECOL_1993	Establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición.

Bibliografía.

[1] Jiménez Cisneros B. *“La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnologías apropiadas”*. Editorial Limusa. Ciudad de México, 2001.

[2]. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. <http://www.semarnat.gob.mx> [1/02/2006].