

## DETERMINACION DE PLOMO EN PARTICULAS DEL AIRE USANDO LA TECNICA ANALITICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

Alfonso Salazar M.\*  
Luz María Moya R.\*

**L**a técnica analítica de Fluorescencia de Rayos-x Dispersiva en Energía (FRXDE) es utilizada para determinar la concentración de plomo en partículas que flotan en el aire. Los filtros de fibra de vidrio para la recolección de las muestras son utilizados con poca frecuencia en la determinación de elementos traza por cuanto el filtro en blanco contiene algunos de esos elementos. Esta situación viene a modificar los resultados cuantitativos que se obtengan con cualquier método de análisis. Sin embargo, los espectros de rayos-x obtenidos con FRXDE, permiten establecer que el plomo y otros elementos metálicos pueden ser evaluados sin interferencia. Este trabajo presenta el estudio de caracterización de los filtros de fibra de vidrio y los resultados de la evaluación de Plomo en las partículas depositadas en ellos. Las muestras fueron suministradas por el Ministerio de Salud.

**T**he analytical technique of energy dispersive x-ray Fluorescence (EDXRF) is used to evaluate the concentration of lead in aerosol particles. The fiber glass filter for collecting the samples are used with low frequency to detect trace elements, because the filter blank contains some of these elements. The x-ray spectra using EDXRF shows that lead and other metallic elements can be evaluated without any interference. This work presents the results of fiber glass filter studies and the concentration of lead for several filters provided by the Costa Rican Ministry of Health.

### INTRODUCCION

La FRXDE (Fluorescencia de rayos-x dispersiva en energía) ha probado ser una técnica de análisis multielemental muy útil en el análisis de partículas de aire depositadas en un filtro (Adams y Van Grieken, 1975). En muchos casos esta técnica no necesita de un tratamiento preliminar de la muestra y se realiza, en forma simultánea, la determinación directa no destructiva de los elementos presentes en la misma.

El interés en el mundo, incluyendo Costa Rica, acerca de la calidad de aire que respiramos, sugiere la necesidad del análisis multielemental de partículas en el aire, depositadas en un filtro colector. Varios estudios se han realizado para establecer el tipo de filtro más apropiado para un análisis multielemental (Rodes, 1975).

Los filtros recolectores de partículas pueden ser filtros de membrana (Millipore), que colectan la mayor parte del material en la superficie y los filtros tipo profundo (fibra de celulosa o fibra de vidrio), que colectan el material en una capa a cierta profundidad. Los filtros de fibra de vidrio ofrecen una desventaja al análisis multielemental simultáneo, por

cuanto contienen trazas de metales pesados, que producen interferencia con los fopicos de interés en el análisis (Figura 1).

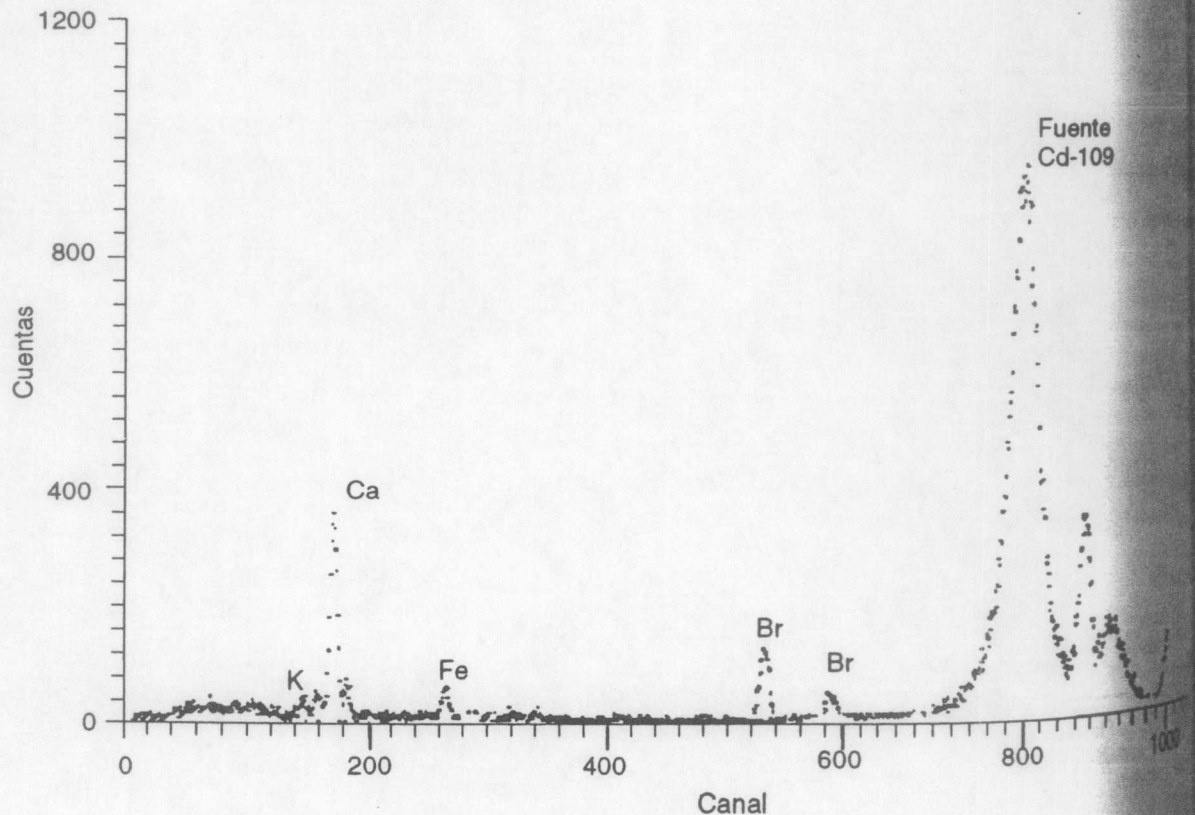
En estos filtros, el efecto de absorción total de los rayos-x se debe al tamaño de las partículas recolectadas y al material del filtro (fibra de vidrio). Aunque ambos efectos son importantes, el efecto de absorción debido a las partículas es mayor que el debido al material del filtro. El coeficiente de absorción másico total, en promedio, puede ser calculado experimentalmente, si las siguientes condiciones son establecidas:

- a) Homogeneidad en la distribución del material sobre el filtro entero,
- b) Distribución isotrópica de los elementos traza en el filtro y
- c) Un reducido efecto de tamaño de partícula en la primera capa del material depositada en el filtro.

Muchos filtros, con depósitos de partículas de aire, pueden considerarse como muestras delgadas, de tal manera que solamente los efectos de absorción deben ser considerados. Estos efectos, en algunos casos, son despreciables, particularmente para elementos con alto número atómico. En el caso del plomo ( $E=10,55$  KeV) se deben hacer evaluaciones experimentales antes de establecer si se consideran o no estos efectos.

Este trabajo presenta los resultados obtenidos en la caracterización de los filtros de fibra de vidrio con alta densidad en la recolección de partículas y la cuantificación del plomo, utilizando la técnica de análisis por fluorescencia de rayos-x. Este tipo de filtro ha sido usado por el Ministerio de Salud de Costa Rica solamente para el estudio de la densidad de partículas en el aire, sin la cuantificación respectiva de los elementos presentes.

FIGURA 1.  
Espectro de emisión de rayos-x para el filtro de fibra de vidrio en blanco. Tiempo de conteo 3000 s.



El interés en el mundo, incluyendo Costa Rica, acerca de la calidad de aire que respiramos, sugiere la necesidad del análisis multielemental de partículas en el aire, depositadas en un filtro colector.

La homogeneidad en la distribución de las partículas en el filtro y la distribución de los elementos traza presentes fueron investigadas. El efecto de absorción másica es calculado usando un método combinado de medidas de transmisión de los rayos-x a través del material y la evaluación del grosor promedio del material en el filtro.

El estudio indica que la técnica FRXDE, usando una fuente isotópica de Cd-109, resulta ser muy conveniente para la determinación de plomo en las partículas que flotan en el aire.

Varias muestras fueron analizadas, cualitativa y cuantitativamente.

#### ANTECEDENTES TEORICOS

La fluorescencia de rayos x dispersiva en energía usando radiación primaria de una fuente isotópica Cd-109, se utiliza, tras considerar la intensidad de la radiación primaria como un haz monocromático.

Cuando un haz monocromático incide sobre un área específica de un filtro, la radiación característica ( $I_i$ ) de la muestra con superficie plana y considerando solo el efecto de absorción (Adams y Van Grieken), se expresa como,

$$I_i = K_i I_0 S C_i [(1 - e^{-\chi^P(\rho D)}) e^{\chi^f(\rho a) f} / \chi_p(\rho D)]$$

Ecuación 1

$$\text{donde } \chi = \mu_1 \operatorname{cosec}(\theta_1) + \mu_2 \operatorname{cosec}(\theta_2)$$

Ecuación 2

es el coeficiente de absorción másico;  $\rho$  es la densidad de materia;  $K_i$  es la eficiencia de sistema de irradiación para el elemento en análisis;  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  son los coeficientes de absorción másica de la radiación primaria y fluorescente;  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  son el ángulo de incidencia de la radiación primaria y el ángulo de salida de la radiación

fluorescente respectivamente;  $S$  es el área de la parte irradiada del filtro y  $C_i$  es la concentración del elemento de interés.

La concentración del elemento de interés ( $C_i$ ), puede ser calculada utilizando esta fórmula si el factor de atenuación  $A_t$  (factor entre paréntesis) es conocido o calculado previamente. Los efectos de tamaño de partícula pueden considerarse despreciables para el análisis de elementos traza de las partículas en aerosoles, cuando los elementos analizados son de alto número atómico, como es el caso del plomo (Camp *et al*, 1975).

La capa de partículas formada en el filtro no tiene un grosor definido, pero un grosor equivalente puede ser considerado, sin aumentar el error estadístico del análisis (Adams y Van Grieken, 1975).

El factor de atenuación reduce la intensidad de la línea de análisis de cada elemento presente en la muestra. Cuando las muestras son irradiadas con una fuente isotópica (Cd-109), la reducción de la intensidad es más crítica al disminuir el número atómico (Ohmo *et al*, 1979).

Este factor de atenuación  $A_t$  se expresa como,

$$A_t = \frac{1 - e^{-\chi^P(\rho D)^P}}{\chi^P(\rho D)^P} e^{-\chi_f(\rho a)}$$

Ecuación 3

donde los coeficientes de absorción másico  $\chi^P$ , para partículas y  $\chi_f$ , para el filtro, son conocidos o evaluados.

El término  $(\rho D)^P$  se calcula utilizando la masa por unidad de área del filtro con material de partículas y sustrayendo la del filtro en blanco. El término  $\chi^P$  es determinado convenientemente por el método de transmitancia (Adams y Van Grieken, 1975) donde se utilizan elementos puros como irradiadores.

Con el fin de evitar los efectos del filtro, varias mediciones de transmitancia son tomadas a través de un filtro blanco de grosor  $(\rho D)_f$  y otro con partículas de grosor  $(\rho D)_{f+p}$ . El coeficiente de absorción másico del filtro es evaluado con la siguiente expresión:

$$\chi_f = \frac{-1}{\rho D} \ln\left(\frac{I_f}{I_0}\right) \quad \text{Ecuación 4}$$

donde  $I_f$  representa la intensidad para el elemento (i) con irradiador e  $I_0$  la intensidad sin irradiador.

El término  $\chi_{f+p}$  para el filtro cargado es evaluado de la misma manera. Finalmente el coeficiente de absorción másico de interés  $\chi^p$  queda expresado como:

$$\chi^p = \frac{\chi_{f+p}(\rho D)_{f+p} - \mu_f(\rho D)_f}{(\rho D)_{f+p} - (\rho D)_f} \quad \text{Ecuación 5}$$

El grosor de absorción equivalente  $(\rho a)$  se calcula midiendo las intensidades de la radiación por el frente del filtro ( $I_i$ ) y por la parte de atrás ( $I_i'$ ) y sustituyendo en:

$$(\rho a)_f = \frac{\chi_f(\rho D)_f - \ln(I_i/I_i')}{2\chi_f} \quad \text{Ecuación 6}$$

Cuando todos estos términos son evaluados, la concentración del plomo se obtiene directamente por sustitución en la ecuación 1. Este proceso de cálculo, al igual que el error asociado, se realiza en forma computarizada.

## ASPECTOS EXPERIMENTALES

### Equipo

El sistema de irradiación dispersivo en energía para la medida de rayos-x de los filtros con aerosoles consiste de una fuente isotópica de Cd-109 (25 mCi), con un diámetro anular interno de 9,3 mm y con una distancia de la fuente a la muestra de 11 mm.

El Cadmio-109 decae por captura electrónica para formar Plata-109, con emisiones  $K_\alpha$  de 22,1 KeV y  $K_\beta$  de 24,92 KeV; estas emisiones se promedian ponderadamente a 22,63 KeV con el fin de considerar una emisión monocromática.

La radiación de fluorescencia de la muestra de aerosol en el filtro es medida con un detector de Si (Li), Canberra Modelo SL30170, con un cristal de 30 mm<sup>2</sup> x 3 mm montado en un criostato con una ventana de berilio de 2,5  $\mu$ m. Los pulsos de la señal eléctrica son procesados a través de un preamplificador, seguido de un amplificador Canberra 2020 y finalmente recibidos en un multicanal MCA Nucleus acoplado a un computador Microway PC-AT (IBM compatible), donde todos los datos se almacenan para su posterior análisis.

La evaluación del área de los fotopicos en el espectro con un ámbito de energías entre 3,6 y 15 KeV se realiza con el programa AXIL, el cual hace un ajuste por mínimos cuadrados no lineal en cada fotopico. La cuantificación del plomo se basa en la medida de la intensidad de su fotopico  $L_\alpha$  (10,54 KeV). Esta línea espectral no presenta interferencia con ningún otro elemento presente en el espectro obtenido de la muestra del aerosol.

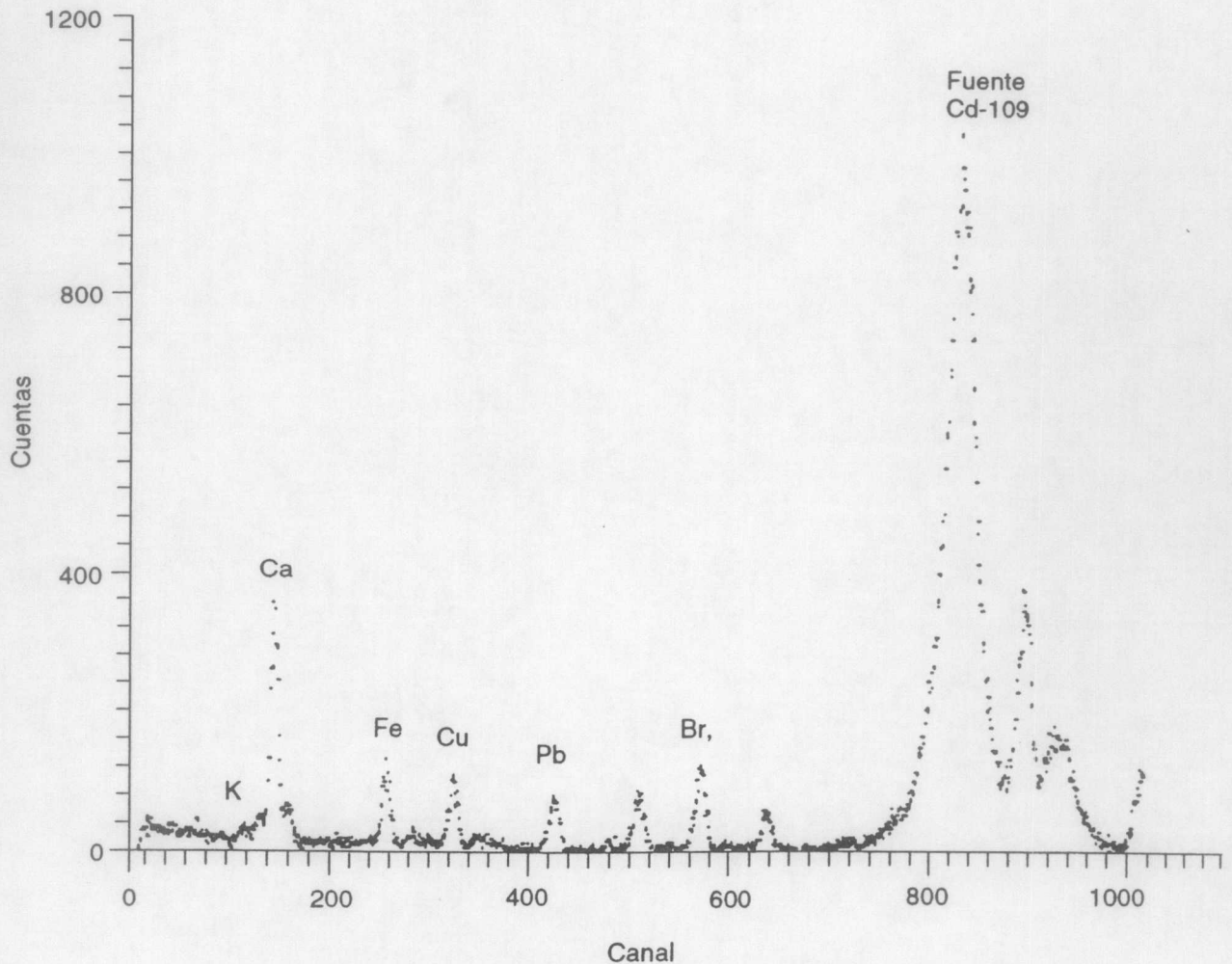
## Muestras

Con el fin de reducir los errores sistemáticos, las muestras y los estándares se preparan utilizando el mismo tipo de filtro (filtro de fibra de vidrio). La Figura 1 muestra el espectro de emisión de rayos-x dispersivo en energía de un filtro en blanco típico. Varios elementos propios del filtro pueden ser identificados: Potasio, Calcio, Hierro, Estroncio y muy levemente los elementos Cobre y Zinc. Estos elementos no pueden ser evaluados cuantitativamente utilizando FRXDE. Sin embargo, si se requiere, podrían analizarse si el filtro es evaluado antes de recolectar la muestra.

El Plomo, elemento de primordial interés, puede ser determinado sin dificultad al no presentarse interferencia espectral debido a los elementos del filtro colector.

Las muestras que se analizan en este trabajo se tomaron usando un colector de alto volumen GMWL 2000H el cual usa una impresora GMW-105. El filtro de fibra de vidrio tiene un tamaño de 20 x 25 cm<sup>2</sup>, y un área colectora de 414 cm<sup>2</sup>. Este tipo de filtro es normalmente utilizado para realizar mediciones de densidad de partícula. Su peso se mantiene constante durante los cambios de humedad debido a sus propiedades no-higroscópicas. Estos

FIGURA 2. Espectro de rayos-x del filtro con depósito de partículas del aire. Elementos como cobre y plomo pueden ser evaluados sin interferencia del filtro. Tiempo de conteo: 3000 s.



filtros tienen una mayor capacidad de almacenamiento de partículas que los filtros de celulosa pues la textura ultrafina de los micro filamentos de vidrio le dan una gran eficiencia de muestreo.

El análisis usando fluorescencia de rayos-x se realiza para filtros que han permanecido recolectando la muestra por 24 horas. La irradiación en el espectrómetro de rayos-x se hace con una geometría fija. Esta condición permite que el conteo se repita sin pérdida de la información.

Usando una fuente isotópica anular de Cd-109, se establece una distancia fija de 3,4 cm entre la muestra y el detector, dando un área de irradiación promedio de 2,82 cm<sup>2</sup>. El soporte del filtro está hecho de plexiglass, material que no introduce modificación en la razón de fotopico-fondo, ni interferencia en los elementos presentes.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La utilidad de los filtros de fibra de vidrio para la determinación de plomo depende de las características del filtro. Estos filtros son normalmente utilizados para la evaluación gravimétrica de contaminación por partículas en el aire. Para medir concentraciones de los elementos que componen estas partículas es necesario establecer en el filtro ciertas condiciones básicas. Estas condiciones básicas corresponden a:

- 1) La homogeneidad de la distribución de las partículas en el filtro y
- 2) La distribución de los elementos, en nuestro caso el Plomo.

La distribución de las partículas es medida usando la técnica gravimétrica sobre varias pequeñas áreas del filtro. Estas áreas recortadas en círculos de 7,94

cm<sup>2</sup> mantienen una razón de 1:63 con el área total del filtro. El análisis realizado sobre el filtro pequeño se extiende al filtro grande por medio de la relación de estas áreas. La distribución de la masa para dieciocho puntos del filtro se muestra en la Figura 3, donde se observa una distribución bastante homogénea. Esto permite afirmar que solo 3 pequeñas áreas son necesarias para una adecuada cuantificación de cada uno de los filtros y del error asociado a la concentración.

Para conocer la distribución de Plomo en el filtro se irradian diversos filtros pequeños tomados de un filtro grande y se mide la intensidad del fotopico característico. La distribución de este elemento en el filtro se observa en la Figura 4. Las diferencias de intensidad encontradas en cada filtro pequeño son menores que el error estadístico de conteo (10%), lo que permite sugerir que su distribución en el filtro grande es bastante homogénea.

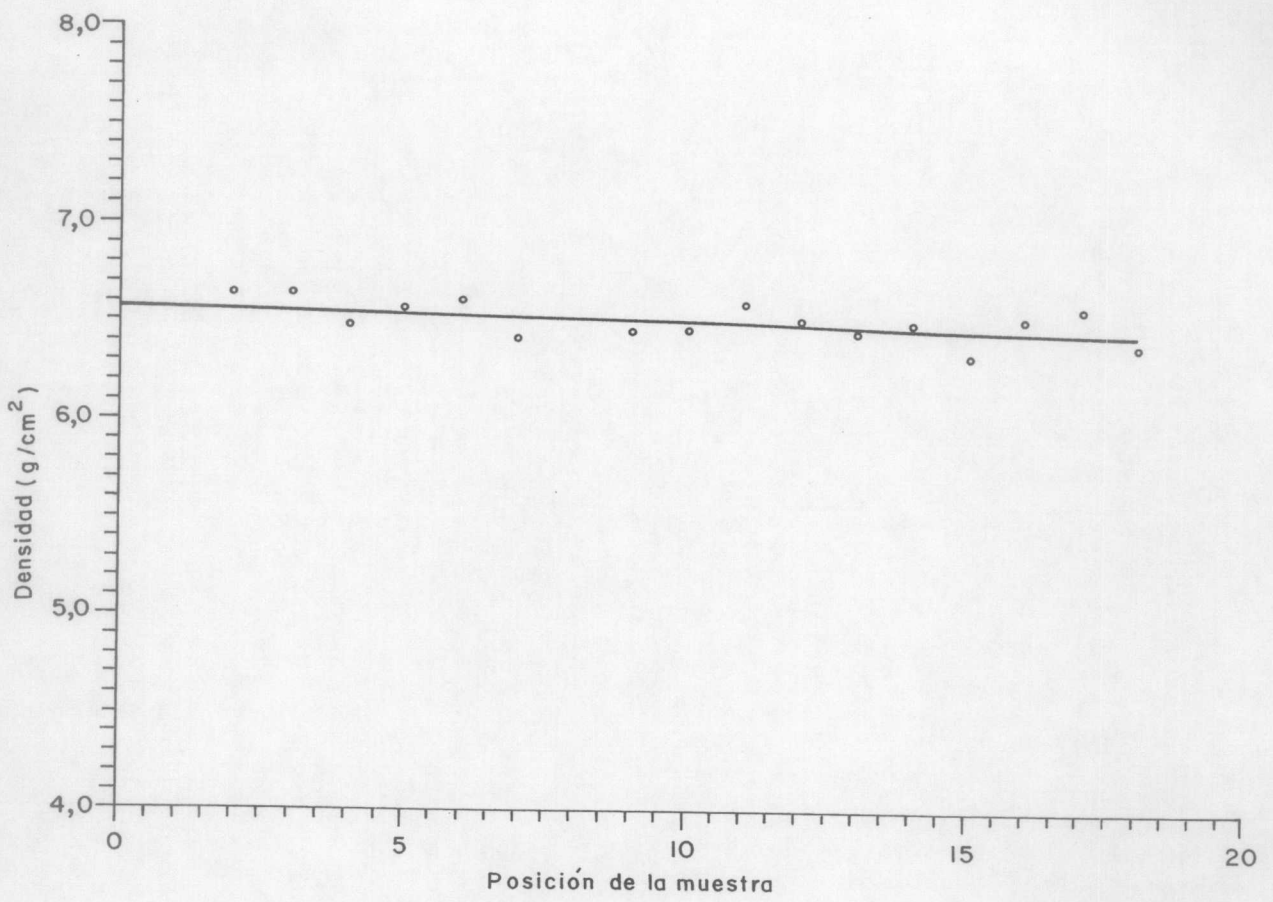
La baja intensidad de la fuente isotópica Cd-109 (10 mCi) y la geometría de irradiación obligan a un conteo de 3000 s.

La profundidad equivalente del material depositado depende del flujo de aire, de la velocidad y del tamaño de las partículas (Adams y Van Grieken, 1975). Si las partículas que flotan en el aire están compuestas principalmente de materia liviana, se espera una mayor penetración. Cuando los valores de las intensidades de los fotopicos de emisión tomados por el frente y por detrás del filtro, son muy cercanos entre sí, se considera que la profundidad equivalente es aproximadamente igual al grosor del filtro. En este caso no es necesario realizar ninguna corrección en la absorción, como se muestra en el Cuadro 1.

La calibración para el Plomo se realiza con el fin de establecer el ámbito

FIGURA  
Distribuc  
espacial  
densidad  
partícula  
filtro. El  
as indica  
línea co

FIGURA 3. Distribución espacial de la densidad de partículas en el filtro. El promedio es indicado por la línea continua.



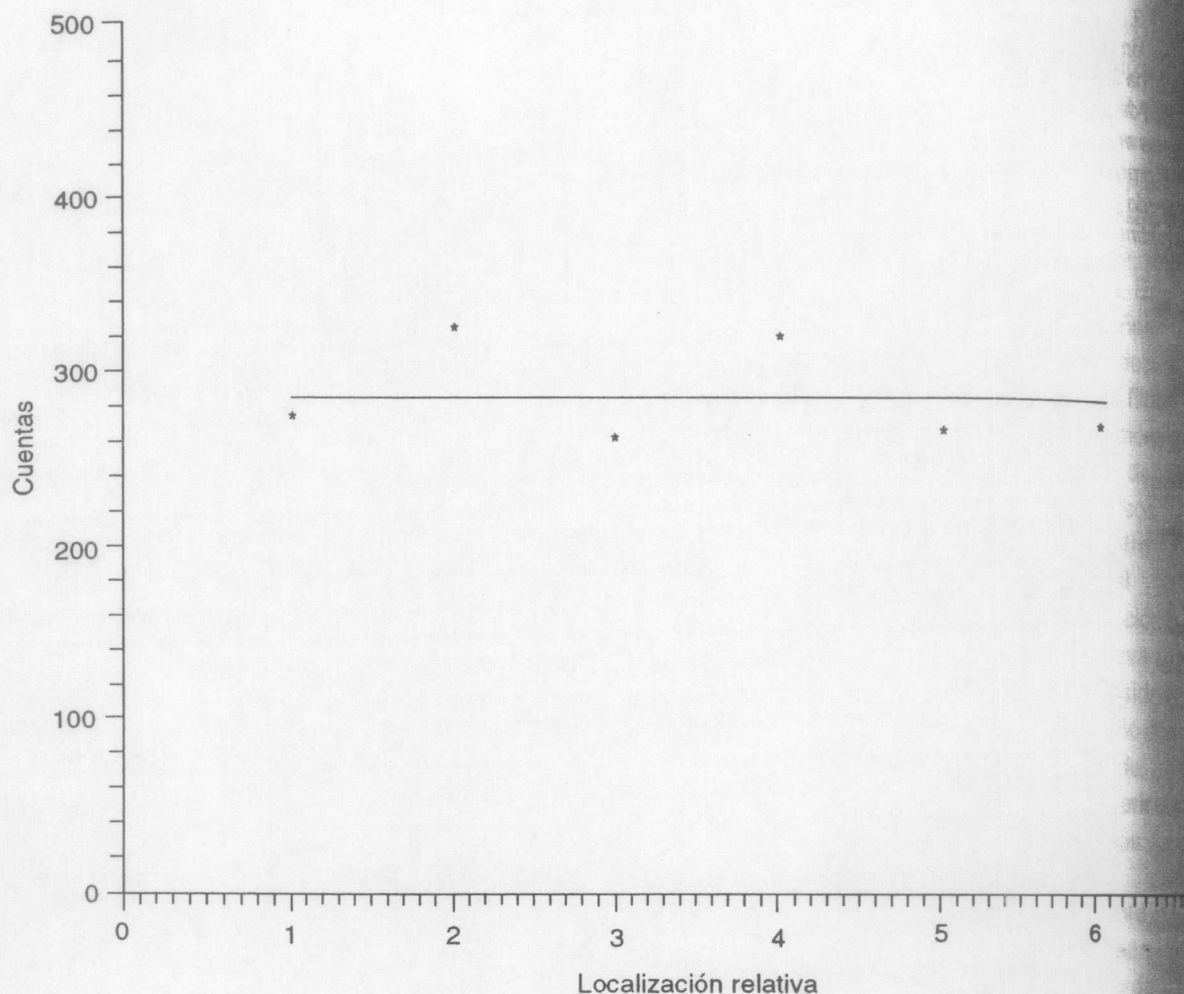
CUADRO 1. Análisis de concentración de Plomo (Pb) en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , utilizando la técnica de fluorescencia de rayos-x dispersiva en energía e irradiando con una fuente isotópica de Cd-109.

Muestra: filtros de fibra de vidrio con partículas del aire.  
 Proveedor: Ministerio de Salud, Costa Rica (1989-1990).

Muestra	Volumen (m³)	Conc. S/C* (μg/m³)	A <sub>f</sub> Mat.**	A <sub>f</sub> Fil.***	Conc. T. **** (μg/m³)
KO-451	1730	1,25	0,91	0,97	1,42 ± 0,04
KO-452	1658	0,78	0,92	0,97	0,87 ± 0,04
KO-453	1624	1,49	0,90	0,96	1,72 ± 0,03
KO-456	1600	1,90	0,91	0,95	2,19 ± 0,02
KO-457	1622	1,09	0,92	0,94	1,26 ± 0,03
SN-545	1672	1,20	0,93	0,97	1,33 ± 0,04
SN-546	1625	0,86	0,93	0,97	0,95 ± 0,04
SN-547	1700	0,60	0,93	0,96	0,67 ± 0,05
SN-548	1630	0,90	0,93	0,96	1,01 ± 0,04
SN-549	1750	0,87	0,94	0,97	0,96 ± 0,04

\* : concentración en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sin corrección en la absorción.  
 \*\* : atenuación debida a la capa de partículas en el filtro.  
 \*\*\* : atenuación debida al filtro.  
 \*\*\*\* : concentración total en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

FIGURA 4.  
Distribución de plomo en el filtro grande. El promedio es indicado por la línea continua. Tiempo de conteo: 3000 s.



de concentraciones del elemento dentro de la muestra (Figura 5). Se sigue el método de J.R. Rhodes (1975). El análisis de otro elemento pesado, metal o no, depende de una evaluación previa del filtro que se utiliza para la toma de muestra.

El monitoreo de Plomo se hace necesario en Costa Rica, en donde la fuente primaria es el escape de los motores de combustión a gasolina, pues ésta utiliza Tetraethyl de Plomo como aditivo detonante.

En el presente estudio, el análisis se realiza en 25 muestras. Cada una contiene partículas que flotan en el aire, colectadas durante un período de 24 horas, con diferentes volúmenes de aire. Las muestras

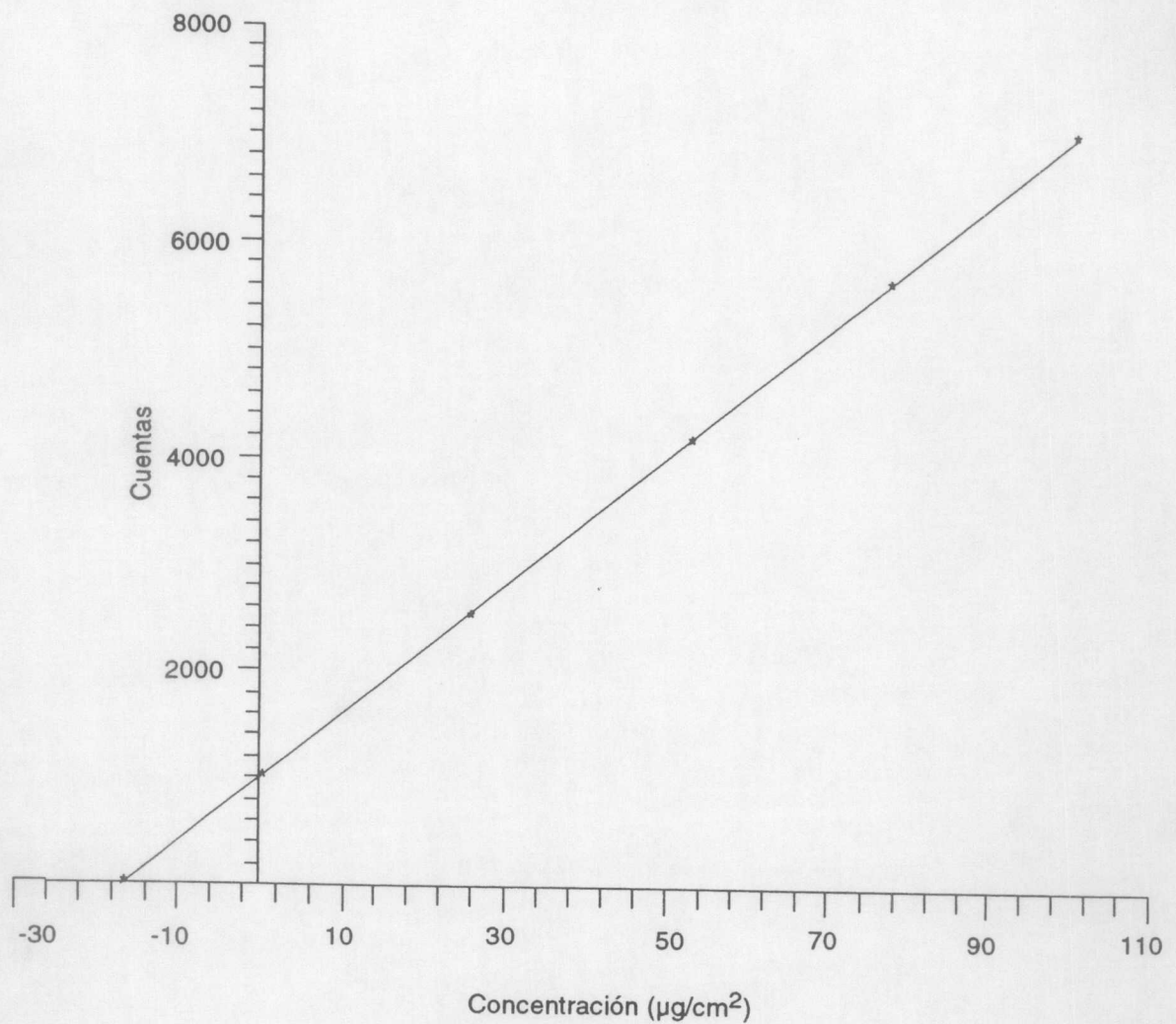
fueron recolectadas en dos lugares diferentes:

- a) El parque Karen Olsen, localizado al oeste de la ciudad de San José, donde se observa alta concentración de vehículos automotores y
- b) El parque Solón Núñez, localizado al frente del edificio del Ministerio de Salud, en la zona central de San José, también con una alta circulación de vehículos automotores.

Los resultados para diez de las muestras se presentan en el Cuadro 1. En estos resultados se observa que los



FIGURA 5.  
Curva de  
calibración para  
Plomo en un  
filtro cargado con  
partículas del  
aire. Tiempo de  
conteo: 3000 s.



factores de atenuación  $A_t$ , para el material y para el filtro, son próximos entre sí. Esto indica que la contribución del filtro es comparable a la contribución de las partículas depositadas en él. El valor de este factor se observa cercano a la unidad, el efecto de absorción debido al filtro puede despreciarse.

### CONCLUSIONES

FRXDE ha probado ser una técnica apropiada para evaluar plomo en muestras de partículas en el aire depositadas en un filtro de fibra de vidrio. El uso de este filtro podría considerarse limitado, por cuanto

esta técnica tiene la ventaja de ser multielemental, cualidad que no puede aplicarse abiertamente en este tipo de filtro debido a las interferencias que se presentan.

Sin embargo la utilización de este tipo de filtro para la determinación de Plomo en el aire es factible y tiene la ventaja de que la muestra no necesita ninguna preparación previa (Schneider y Hill, 1982).

En los análisis rutinarios por fluorescencia de rayos-x, la absorción de los rayos-x por el filtro puede ser omitida sin introducir un gran error (Ohmo *et al*, 1979). Los efectos de refuerzo que se presentan debido a la excitación de otros

elementos presentes es despreciable, por cuanto la muestra es considerada delgada.

Aunque los análisis y las correcciones han sido realizadas para el sistema de irradiación de la fuente isotópica Cadmio-109, se obtienen resultados similares y con mejor sensibilidad, cuando se considera el sistema de irradiación basado en el tubo de rayos-x, con un blanco secundario de Zirconio, en cuyo caso la intensidad de la radiación primaria es mayor y el tiempo de irradiación es menor.

El filtro de fibra de vidrio tiene la ventaja de que no es afectado por la humedad ambiental o por los cambios esporádicos que normalmente ocurren en las zonas tropicales, lo que permite utilizarlos por períodos de recolección más largos.

El método utilizado para la evaluación de los fotopicos en cada espectro de rayos-x está basado en un ajuste no lineal por mínimos cuadrados (AXIL) (Adams y Van Grieken, 1975). Este programa permite considerar las interferencias de los fotopicos presentes y también la estadística de bajo conteo, principalmente en el caso de irradiación con la fuente de Cadmio-109.

La técnica analítica utilizada y el filtro de fibra de vidrio se consideran apropiados

para el monitoreo y la evaluación de la concentración de Plomo en las partículas del aire, y abre la posibilidad de aplicación a otros programas de investigación dentro del área de la contaminación atmosférica por metales pesados.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Schneider, E.W.; Hill, R.F. *Rapid determination of lead for industrial hygiene surveys. Nuclear Instruments and Methods* 198, p. 303-307, 1982.
2. Ohmo, K; Fujiwara, J.; Morimoto, I. *Determination without standards of small amounts of metal compounds on micro filters by x-ray fluorescence spectrometry. X-ray Spectrometry*, Vol 8, no. 2, p. 76-78, 1979.
3. Adams, F.C.; Van Grieken, R.E. *Absorption correction for x-ray fluorescence analysis of aerosol loaded filters. Analytical Chemistry*, Vol. 47, p. 1767, 1975.
4. Camp, D.C.; VanLehn, A.L.; Rhodes, J.; Pradzynski, A.R. *Inter comparison of trace element determinations in simulated and real air particulate samples. X-ray Spectrometry*, Vol. 4, p. 123-127, 1975.
5. Rhodes, J.R. *Recommended procedures for the use of C.S.I. thin standards for x-ray fluorescence spectrometry. ARD Internal Report No. 206 to U.S. Environmental Protection Agency*, 1975.