

2766

c1

UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
BASICAS Y FARMACEUTICAS

APLICACION DEL METODO PIXE  
AL ESTUDIO DE AEROSOLES  
ATMOSFERICOS.

Tesis para optar al  
grado de Magister en  
Ciencias Físicas.

Patrocinante: Dr. Roberto Morales P.

CARLOS ROMO KRÜGER

1983.



Facultad de Ciencias  
Básicas y Farmacéuticas  
Universidad de Chile

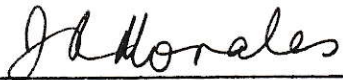
I N F O R M E   D E   A P R O B A C I O N  
T E S I S   D E   M A G I S T E R

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magister presentada por el Candidato:

CARLOS ROMO KRÖGER

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para el grado de Magister en Ciencias Físicas

Patrocinante de Tesis:  
Dr. J. Roberto Morales P.

  
\_\_\_\_\_

Comisión Informante de Tesis:

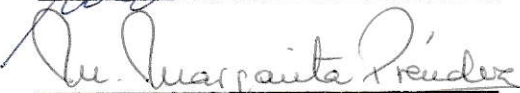
Dr. Carlos Infante B.

  
\_\_\_\_\_

Dr. Herbert Massmann L.

  
\_\_\_\_\_

Dra. Margarita Préndez B.

  
\_\_\_\_\_

Dr. Alex Trier G.

  
\_\_\_\_\_



A mis padres  
A mi esposa e hijo.



## AGRADECIMIENTOS.

A mi profesor guía, Sr. Roberto Morales, quién siempre aportó la ayuda oportuna para avanzar y contribuyó a formar un ambiente de trabajo grato y humano.

A mis condiscípulos y personal asociado al Laboratorio, que en gran medida permitieron que este trabajo llegara a concretarse.

Al personal del Programa de Contaminación del Aire, Servicio de Salud del Ambiente, Ministerio de Salud (ex S.N.S.), encabezado por la Sra. Catalina Silo, quién tuvo la mejor disposición a colaborar en el momento requerido.

A todos los que aportaron con sus conocimientos o permitieron que con sus resultados este trabajo se enriqueciera.

A mi familia que fue el incentivo principal de este esfuerzo.





## RESUMEN

Se analiza la necesidad de realizar un buen análisis elemental, en el problema de la contaminación atmosférica, destacando lo adecuado del método empleado.

Se exponen los fundamentos del método de excitación de rayos-X con partículas cargadas, especialmente con deuterones, y se analiza el sistema de detección de los fotones.

Se describe el sistema de muestreo de aire, los distintos tipos de muestras empleados y la forma de preparar estas muestras para su análisis.

Se detallan los pasos intermedios del análisis cuantitativo. Esto es: 1) el tratamiento de los espectros para obtener la máxima información, 2) la forma de conseguir una buena calibración para la energía de los peaks, 3) la forma de descontar el background, 4) el cálculo de áreas de los peaks, 5) la determinación de las secciones eficaces de producción, 6) la determinación experimental del ángulo sólido del detector, 7) la medición del factor de transmisión de los fotones, 8) la determinación experimental de la eficiencia del detector, etc. Se discute además, el problema de las incertezas y se entrega una curva de detección mínima.

Finalmente, se muestran algunos resultados para zonas urbana y rural. Se analiza con gran detalle un conjunto de muestras especialmente seleccionadas.

Análisis complementarios se realizaron con XRF y  $\gamma$ -XRF permitiendo una ampliación de los resultados.

Se muestran concentraciones elementales, sus promedios y distintas correlaciones. Se presentan conclusiones respecto a los perfiles elementales y su relación con el índice de material particulado con factores climáticos y otros.



## INDICE

1.- INTRODUCCION .....	1
2.- EL METODO PIXE .....	9
3.- MUESTRAS .....	22
3.1 Muestras Propias .....	22
3.2 Muestras provenientes del S.N.S. ....	31
4.- ANALISIS CUANTITATIVO .....	35
4.1 Calibración .....	37
4.2 Background .....	38
4.3 Area de los Peaks .....	41
4.4 Interferencia de los Peaks .....	46
4.5 Sección Eficaz de Producción .....	49
4.6 Angulo Sólido .....	51
4.7 Factor de Transmisión .....	53
4.8 Eficiencia del Detector .....	56
4.9 Incertezas .....	60
4.10 Límite de Detección Mínima .....	62
4.11 Análisis Complementarios .....	64
5.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES .....	68
APENDICE .....	90
A.1 Eficiencia del Nuclepore .....	90
A.2 Espectro de Correlación .....	90
A.3 Centroide .....	94
A.4 Interferencias de los Peaks .....	95
A.5 Correlaciones .....	95
BIBLIOGRAFIA .....	102



1.- INTRODUCCION,

La presencia de material particulado en la atmósfera (aerosoles) data desde los comienzos mismos del planeta Tierra. Hasta épocas muy recientes de nuestra historia la existencia de los aerosoles se debía esencialmente a fenómenos naturales: erosión de la corteza terrestre por vientos, erupciones volcánicas, quema de bosques, etc.

Con el advenimiento de la industrialización y la técnica moderna, el esquema cambió al agregarse nuevas fuentes de aerosoles (fuentes antropogénicas), como parte de un problema creciente de contaminación atmosférica.

Pocos estudios se han realizado en un sentido histórico retrospectivo del problema.

La presencia de Plomo en la atmósfera, un elemento esencialmente antropogénico, a través de la historia, se ha determinado analizando la concentración de este elemento en las distintas capas de hielo polar (1). Los resultados están en la siguiente figura (Fig. 1):

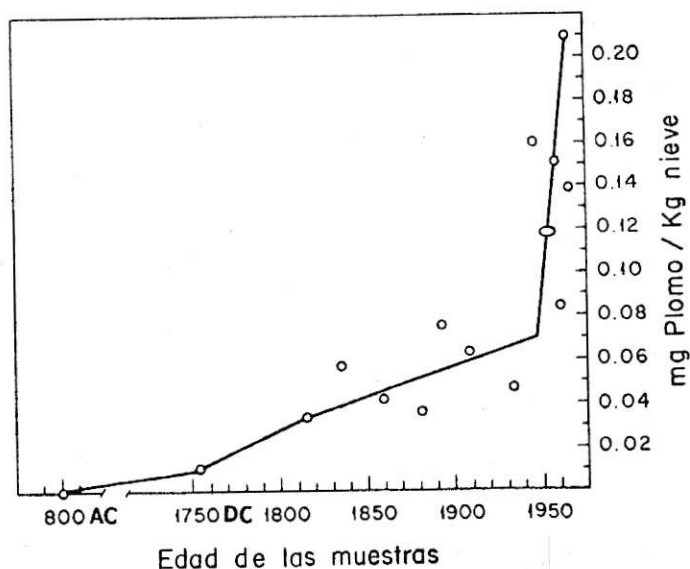


Fig. 1



Paralelamente al aumento de la contaminación atmosférica, se ha notado un aumento en la preocupación mundial por buscar soluciones. Como ejemplo, digamos que el Gobierno Federal de los E.E. U.U. en 1954 dispuso cerca de 1 millón de dólares para actividades de control del aire, en 1970 disponía de 100 millones de dólares para el mismo efecto (2).

El estudio de los aerosoles ocupa un lugar principal en el problema general de la contaminación. El interés creciente por esta materia se refleja en la siguiente figura (Fig. 2). En ella se representa el número de publicaciones internacionales informadas en el Physics Abstracts (3) bajo el encabezamiento de Aerosoles, en función del año:

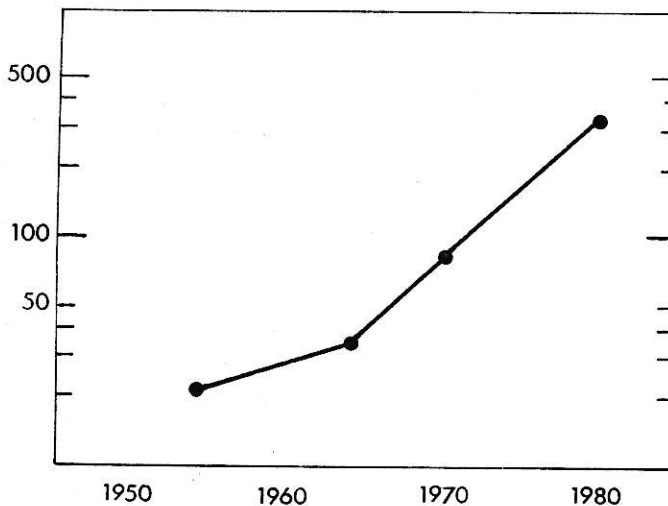


Fig. 2

El número de publicaciones aparecidas en Chile sobre la materia se estima en 15 en los últimos 10 años.

Precisando el concepto de Aerosol, digamos que es cualquier partícula, sólida o líquida, suspendida en el





aire. Polvo, niebla, humo y smog caen bajo esta denominación.

Los aerosoles en la atmósfera se encuentran en variados tamaños y formas, además, su composición química puede ser muy diversa, siendo característica del lugar donde se originan (automóviles, industrias, agua del mar, etc.). Parte del contenido elemental de los aerosoles lo forman elementos de alta toxicidad para el organismo, como Pb, Cd, Hg, etc. (4,5).

Aparte del material particulado que es disuelto por la sangre en las mucosas de los pulmones, éste puede ser incorporado al organismo por diversos mecanismos. Por sedimentación o por impactación, los aerosoles van quedando depositados en las plantas, en los suelos que surten a éstas, en las aguas y en las nieves que forman los ríos. Los animales que sirven de alimento al hombre pueden haber ingerido vegetales y bebido agua con este material. Luego, el hombre puede recibir el material en los alimentos y en el agua que bebe.

No sólo la parte soluble de los aerosoles puede ser dañina. La parte insoluble, difícilmente es eliminada del tracto respiratorio cuando ha sido ingresada, permaneciendo en él semanas y años, ocasionando diversas alteraciones en la salud (6). Además algún material que sea insoluble por vía pulmonar puede ser disuelto en los jugos gástricos del estómago del hombre, o de los animales que le sirven de alimento.

Los aerosoles se presentan en tamaños dentro de un rango de 0.01 a 100  $\mu\text{m}$  (52). Diámetros menores que éstos caen en las dimensiones moleculares y diámetros mayores corresponden a fragmentos de materia que se eliminan del aire rápidamente por gravedad. La distribución de tamaños típica de una población de aerosoles tiene forma bimodal, es decir, se presentan en dos modos principales de acumulación separados por



un límite de corte de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ , como se evidencia en la siguiente figura (Fig. 3) obtenida por K.T. Whitby (7):

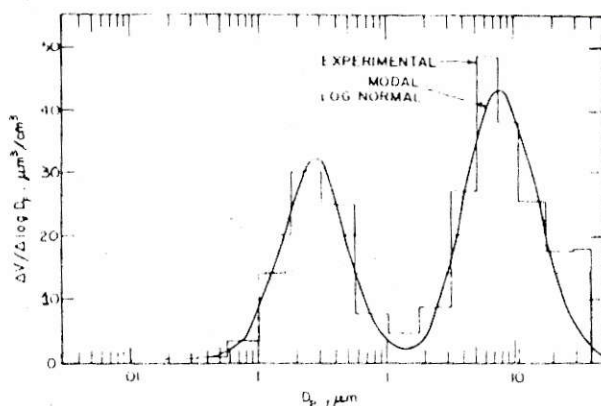


Fig. 3

El Modo Fino (partículas entre  $.01$  y  $1 \mu\text{m}$ ) presenta mayor inestabilidad, en un sentido químico, mayor solubilidad y mayor contenido líquido. Por su alto número de partículas, es el responsable de la pérdida de visibilidad en las ciudades, principalmente por scattering múltiple de la luz. Se origina especialmente en fenómenos de coagulación, precipitación y condensación que acompañan, por lo general a la combustión.

El Modo Grueso (partículas entre  $1$  y  $100 \mu\text{m}$ ) proviene principalmente del desgaste mecánico de los materiales (corteza terrestre, maquinaria, etc.). Presenta mayor cantidad de partículas insolubles que son difícilmente eliminadas desde los pulmones. Por ser partículas más masivas son más afectas a la gravedad.

El primer análisis que se hace del material particulado en la atmósfera es un análisis gravimétrico del to-



tal de partículas en suspensión, o MPS (Material Particulado en Suspensión). Los límites fijados por la EPA, organismo que controla la calidad del aire en los E.E. U.U. y adoptados también en Chile (81), son de  $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , como promedio geométrico anual de concentración del particulado y de  $260 \text{ g}/\text{m}^3$ , como límite máximo para un muestreo de 24 horas. Resultados de concentraciones diarias de material particulado obtenidos por el SNS en su estación 2 del centro de Santiago (Santo Domingo con Puente) para los años 1979, 1980 y 1981 se muestran en la Fig. 4, indicando que en esta ciudad, los límites fijados por la EPA son sistemáticamente sobrepasados; las barras horizontales representan los promedios mensuales.

Para un estudio más completo de aerosoles, incluyendo análisis elemental, se necesita contar con un sistema de muestreo expedito. Las muestras a medida que se obtienen, deben entregar la máxima información posible, ser analizadas cuanto antes y procesada la información.

Un método de análisis que ha demostrado ajustarse a tales exigencias es el método PIXE (Particle-Induced X-ray Emission), puesto que es un análisis multielemental, no destructivo de la muestra, usa un haz de partículas livianas de baja energía y puede entregar información de un rango amplio de elementos de la muestra en una sola irradiación, de pocos minutos. Es además un análisis intensivo de la muestra, que va depositada sobre una matriz plástica y cuya masa es relativamente chica (de 1 mg aproximadamente).

Fue en 1970 que se publicó (8) por primera vez la posibilidad de hacer análisis elemental con haces de baja energía y el uso de detectores no dispersivos de rayos-X.

El gran interés de los grupos involucrados en problemas del ambiente, la alta sensibilidad del método y la posibilidad de utilizar numerosos aceleradores de baja energía trajeron un rápido desarrollo de esta técnica de análisis con sus consecuentes alcances físicos y biológicos.



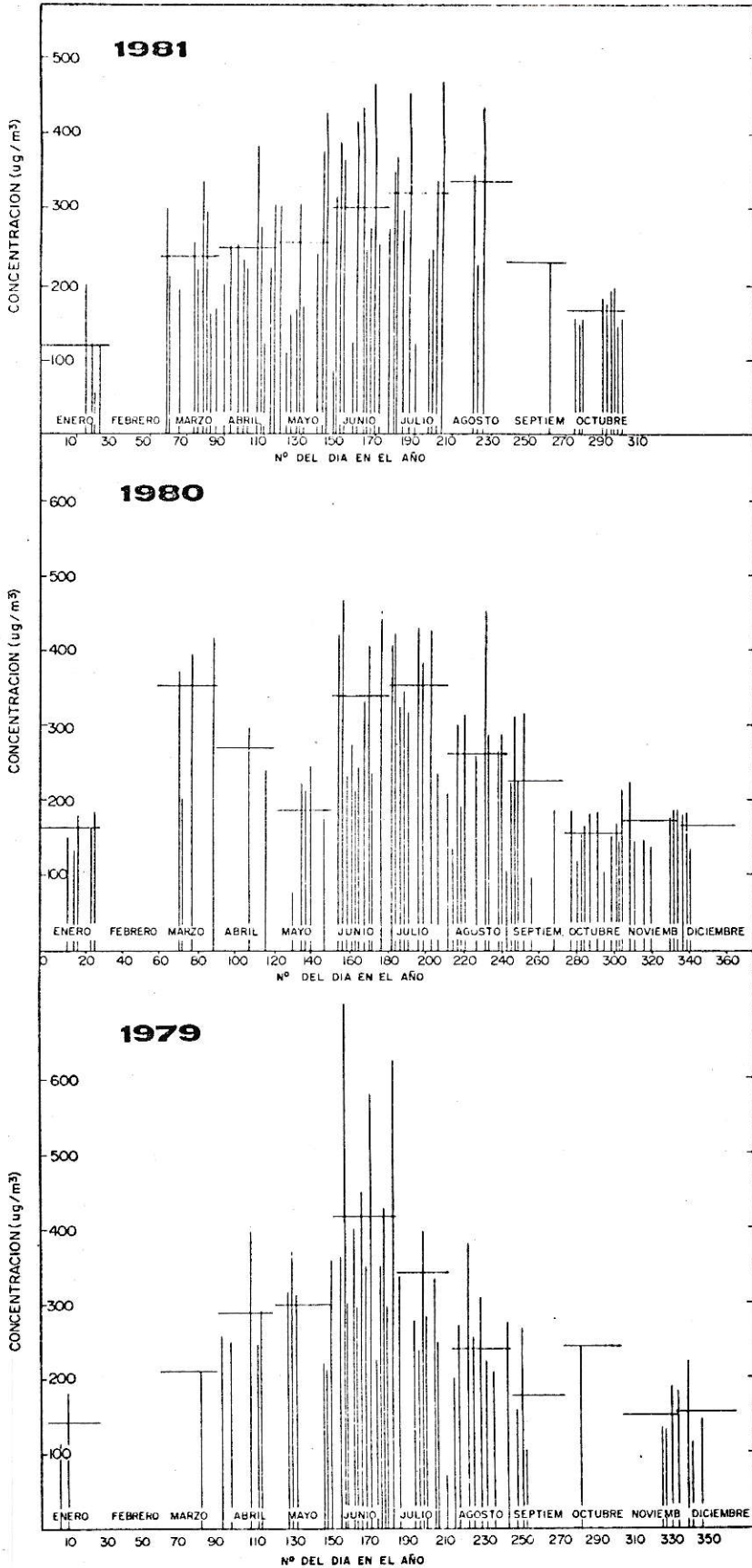


Fig. 4





Técnicas cuyos usos son más antiguos, como la de Absorción Atómica, Fluorescencia de Rayos-X y otras, son alternativas para fines específicos. Por ejemplo, cuando se está interesado en un rango de elementos muy grande se usa Activación Neutrónica, cuando se necesita determinación muy precisa de la concentración se usa Espectroscopía de Masa o cuando la porción de muestra es abundante se puede usar XRF o  $\gamma$ -XRF.

Desde 1975 pocas innovaciones se han hecho a esta técnica y la resolución de energía de los detectores casi no ha cambiado. Sólo se ha mejorado en cuanto al manejo y adquisición de datos y en la incorporación de otras técnicas como la activación nuclear por un haz de iones, técnicas de backscattering de iones, el uso de "Proton Microprobes", etc.

El tipo de partículas más comunmente usado para la irradiación es el Protón (ión de hidrógeno), con energías entre 1 y 8 MeV, también se usan partículas  $\alpha$  (iones de Helio-4) con velocidades similares.

Desde hace unos dos años, en el Laboratorio de Física Nuclear se ha estado empleando en el análisis, el deuterón (ión de deuterio), como partícula incidente. Estos, de 4,2 MeV de energía, son equivalentes en cuanto a sección eficaz a protones de 2,1 MeV. Todos los análisis PIXE que a continuación se describen han sido realizados en estas condiciones.

El uso de deuterones en el método PIXE ha resultado ser ventajoso en cuanto a la resolución de los resultados debido a una notable disminución de la radiación de fondo, Por otro lado, en cambio, restringe el análisis sólo a un grupo de elementos livianos, debido a la baja sección eficaz de producción de rayos -X de esta partícula sobre átomos pesados, comparada con la sección eficaz de protones de la misma energía. También, la poca ligazón del neutrón en el deuterón implica una tendencia a liberar neutrones durante las colisiones, lo que obliga a tomar las medidas de seguridad y de blindaje necesarias.



Unas 70 muestras de aerosoles se han examinado por este método en el Laboratorio, 29 de las cuales se examinaron además con los equipos de fluorescencia de rayos-X (XRF) existentes en la Universidad de Santiago y otras 20 se examinarion en el Centro de Energía Nuclear con fluorescencia de rayos-X excitada con fuente de emisión  $\gamma$ ( $\gamma$ -XRF).

Se estudió la composición elemental de muestras que, tomadas en días muy próximos, presentan un cambio marcado en la concentración total del material particulado. Estas se eligieron de un gran conjunto de muestras obtenidas por el SNS en distintas estaciones en Santiago, Se eligió, por ejemplo, los días 157 y 159 del año 1980, estación 2, cuyas concentraciones en MPS fueron 469 y 235  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente (ver figura 4).

En este trabajo se da cuenta de los aspectos experimentales que se desarrollaron para poder realizar estos análisis en el Laboratorio. Se describe el método de análisis cuantitativo y los programas de computación asociados. Finalmente se presenta una comparación del contenido elemental para días de alto MPS seguidos de días de bajo MPS.

Los resultados indican una fuerte correlación de algunos elementos con el MPS. Algunos casos anómalos, como el del Cl y Cu, parecen ser afectados de distinta forma por los agentes de limpieza de la atmósfera, como el viento, la lluvia, etc.

Estudios que se realizan con muestras propias, de la zona del Cajón del Maipo y del centro de Santiago, indican la presencia en zonas remotas, de elementos como azufre, que en otros países son considerados de origen antrópico.



## 2.- EL METODO PIXE.

La radiación X fue descubierta en 1895 por Röntgen y es la radiación proveniente de un átomo en estado excitado que decae. Un átomo que ha sido excitado de algún modo, por ejemplo con el choque de una partícula cargada, emite una radiación característica. Este fenómeno se llama fluorescencia.

El comienzo del análisis elemental de los materiales con fluorescencia de rayos X se sitúa en 1913, cuando Moseley reconoce la posibilidad de determinar concentraciones de elementos en una muestra de bronce, por la razón de intensidades de las líneas de emisión-X del Cu y del Zn.

Los electrones en el átomo sólo pueden ocupar ciertos niveles de energía bien determinados por las reglas de la Mecánica Cuántica. Un modelo que postula la cuantización de los niveles de energía en el átomo fue dado por Niels Bohr en 1913. Posteriormente Schrödinger (1926) encontró que los niveles de energía podían ser determinados rigurosamente al resolver la ecuación de onda que describe al sistema. Aunque para átomos de varios electrones, el hamiltoniano es muy complejo y el problema sólo es resuelto haciendo aproximaciones.

Cada nivel de energía tiene asociado tres números cuánticos:  $n$ ,  $\ell$  y  $j$ ; con las siguientes restricciones:

$$n = 1, 2, 3, \dots = K, L, M, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots (n-1) = s, p, d, \dots$$

$$j = |\ell \pm 1/2|$$

Un átomo que ha sido excitado por transferencia de energía volverá a su estado fundamental en un tiempo medio de  $10^{-8}$  seg con la emisión de un fotón de energía equivalente al salto de nivel, lo que asegura la conservación de la energía. Varias transiciones de energía son posibles, cada una con una probabilidad de ocurrencia, lo que genera un espectro de emisión de energías bien definidas, que da origen a las líneas espectrales



características del átomo.

La figura siguiente (Fig. 5) muestra un diagrama de los niveles de energía para el elemento Uranio ( $Z = 92$ ), indicando los números cuánticos asociados y las posibles transiciones con su nomenclatura (9):

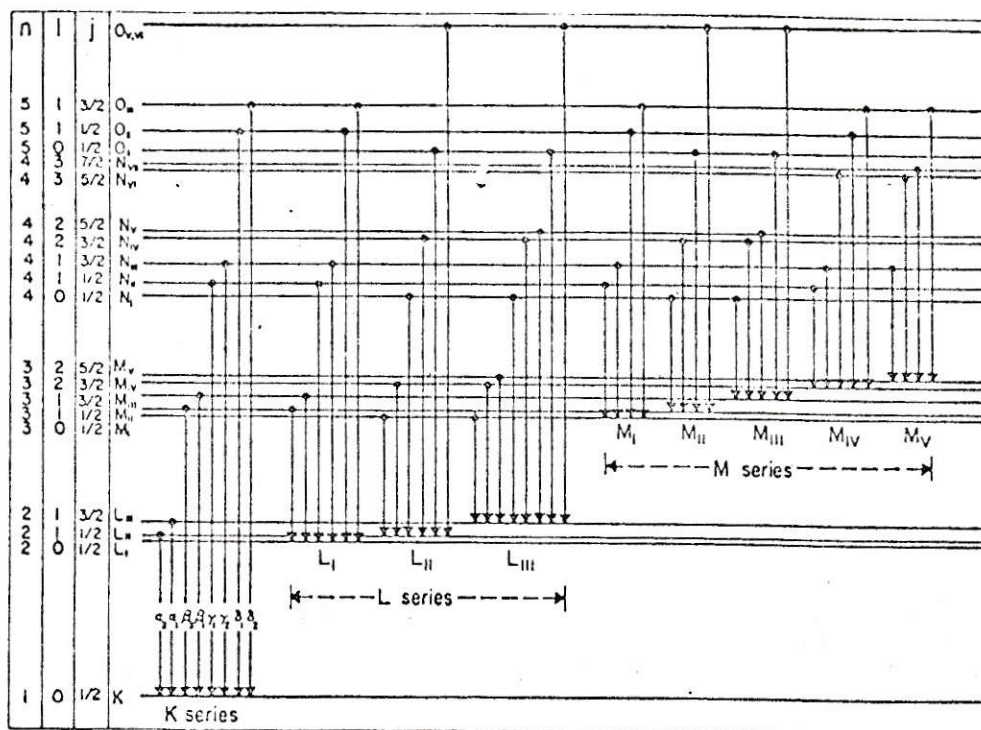


Fig. 5

Todas las transiciones posibles al nivel K dan origen a la serie K, las transiciones al nivel L forman la serie L, etc. Dentro de la serie K, por ejemplo, están las subdivisiones  $K_{\alpha}$  (transiciones desde el nivel L),  $K_{\beta}$  (transiciones desde el nivel M),  $K_{\gamma}$ , y así. Las subdivisiones  $K_{\alpha_1}$  y  $K_{\alpha_2}$  pertenecen a la estructura fina de la línea  $K_{\alpha}$ . Estas últimas son difícilmente diferenciables, sólo se distinguen con un buen sistema dispersivo en longitud de onda.

Las energías de emisión de los distintos elementos han sido ampliamente determinadas en forma experimental (10) así como la intensidad relativa de las líneas en una misma serie (11, 65). Razones  $K_{\alpha}/K_{\beta}$  se determinaron en este Laboratorio (12).





Existen dos maneras de excitar los átomos en una muestra: 1) irradiándola con ondas electromagnéticas, 2) irradiándola con partículas cargadas generadas en un acelerador. En el primer caso, la radiación excitadora puede provenir de un tubo de rayos-X, de una fuente radioactiva que emita radiación-X o de una que emita rayos- $\gamma$ . En el segundo caso las partículas incidentes pueden ser electrones, protones, deuterones, partículas- $\alpha$  y también iones de átomos más pesados.

Algunos usos del método PIXE efectuados en el Laboratorio, previos a este trabajo, son el análisis elemental cuantitativo de muestras de carbón de piedra y aleaciones metálicas irradiadas con protones de 8,45 MeV (13) y la irradiación con deuterones de 4,2 MeV de blancos puros para la determinación de razones  $K_{\alpha}/K_{\beta}$  (12).

El método PIXE, con el uso de protones, en el análisis elemental de aerosoles ha sido ampliamente empleado (14 - 33), también se ha empleado este método con partículas  $\alpha$  (33 - 35). El uso de deuterones, en cambio, es exclusivo de este trabajo.

Los efectos de distintos iones utilizados en el análisis elemental con fluorescencia de rayos-X han sido estudiado por F. Folkmann et al. (36). En ese trabajo se destacan dos aspectos que tienen relación con el uso del deuterón en la irradiación.

El primero está relacionado con la generación del background. El background debido a la radiación de frenado del proyectil ( $Z_1, A_1$ ) se hace nulo cuando se usan proyectiles de la misma razón carga/masa que el núcleo blanco ( $Z, A$ ) dado que en primera aproximación la sección eficaz para este proceso es proporcional al  $(Z_1/A_1 - Z/A)^2$  (ec. 14). En nuestro caso el deuterón ( ${}^2_1\text{H}^+$ ) así como los elementos principales de la matriz tienen una razón  $Z/A = 1/2$ , esto hace que efectivamente nuestros espectros tengan una relación señal-ruido más favorable que en el caso de un haz de protones de energía equivalente.



El otro aspecto que se hace notar es la llamada regla de "scaling" para las secciones eficaces..

La sección eficaz de ionización para un proyectil con energía  $E_1$ , masa  $A_1$  y carga  $Z_1$  es equivalente a la sección eficaz que tendría un protón de energía  $E = E_1/A_1$  multiplicada por  $Z_1^2$  (ec. 3). Esto hace que en el caso de un deuterón de 4.2 MeV incidiendo sobre un blanco cualquiera, su sección eficaz de ionización de una capa dada sea igual a la sección eficaz que se tiene con un protón de 2.1 MeV. Una comprobación experimental de ésto la dió Z. Szökefalvi-Nagy e I. Demeter (37), quienes determinaron las secciones eficaces de producción de distintos elementos irradiados con deuterones de 1.6 - 4.0 MeV y protones de 1.4 - 2.0 MeV.

La sección eficaz de ionización  $\sigma^i$  de una cierta capa atómica con una determinada partícula incidente se define en términos de la probabilidad de creación de una vacancia en dicha capa con la incidencia de la partícula en cuestión.

Cuando se crea una vacancia en un nivel del átomo, ésta es llenada con electrones de capas superiores y el proceso es acompañado por la emisión de un rayo-X característico de la transición. Este rayo-X puede ser reabsorbido en el átomo al entregar su energía a un electrón de capas superiores, arrancándolo del átomo (efecto Auger). Esto reduce el número de rayos-X observados respecto al número de transiciones predichas, hasta una cierta capa. Si  $\Gamma(i)$  mide la probabilidad de ocurrencia de transiciones hasta un determinado nivel  $i$ , y  $\Gamma_R(i)$  mide la probabilidad de observar una radiación-X correspondiente a dichas transiciones, se define el "yield" o rendimiento de fluorescencia de la capa  $i$  como

$$\omega_i = \Gamma_R(i)/\Gamma(i)$$

De modo que la sección eficaz de emisión (o de producción) de un rayo-X de la serie K, por ejemplo, está relacio-



nada con la sección eficaz de ionización de esa capa por:

$$\sigma_K^{\text{emis.}} = \omega_K \sigma_K^i \quad (2.1)$$

El Yield de fluorescencia no depende de la energía de la partícula incidente que provoca la vacancia en el átomo blanco, puesto que el cociente  $\Gamma_R(i)/\Gamma(i)$  es independiente de la forma en que se crean las vacancias. Entonces la misma dependencia con la energía para la sección eficaz de ionización se tiene para la sección eficaz de emisión de rayos-X.

Según las teorías de colisiones (36,38,39,84) el máximo de  $\sigma_K^i(E_1)$  se verifica cuando la energía de ionización  $I_K$  del átomo blanco es del orden de la energía máxima que puede transferir un proyectil, de masa  $M_1$  y energía incidente  $E_1$ , a un electrón, de masa  $m_e$ , en la capa K. En otras palabras, la condición para el máximo en la sección eficaz es

$$E_1 \approx (M_1/m_e) I_K \quad (2.2)$$

La energía de ionización  $I_K$  crece como el cuadrado del Z del elemento, lo que hace que el máximo de sección eficaz para los elementos pesados se alcance a energías incidentes cada vez más altas. Además, la curva de sección eficaz cae notablemente en la zona de valores inferiores a  $(M_1/m_e)$ .

En la práctica, con el uso de deuterones de 4.2 MeV, la sección eficaz es apreciable sólo para elementos de Z menor que 29.

Esto restringe el análisis a un grupo de elementos livianos, como ya se había mencionado, perdiéndose información de los elementos pesados, como Cadmio, Mercurio y Plomo, que son de interés en contaminación atmosférica. Que la sección eficaz se favorece con el aumento de la energía incidente para



los elementos pesados, queda claro en la Tabla I debida a Sera et al. (38):

TABLA I

Energía del Protón (MeV)	Sección eficaz de emisión, capa K(barn)	
	<u>Al</u> (Yield = 0.0333)	<u>Cu</u> (Yield = 0.445)
2.5	947	69
6.07	879	246
12.21	613	406

E. Merzbacher y H.W. Lewis (39), desarrollando la aproximación de Born, determinan la sección eficaz total de ionización para la línea K. Los resultados se muestran en la figura 2 de la referencia 39. Esta curva es universal, es decir, es única para distintas partículas incidentes y distintos blancos irradiados. Usando un número de apantallamiento de 0.75 y protón como partícula incidente, determinamos la curva de  $\sigma_K$  en la función de la energía incidente E para el Al ( $Z_K \sim 13$ ), Cu ( $Z_K \sim 29$ ) y Pb ( $Z_K \sim 82$ ). Los resultados se muestran en la figura 6 e indican que a la energía de 2,1 MeV, para protones, la sección eficaz  $\sigma_K$  para el Cu es muy inferior a la del Al y es prácticamente nula para el Pb. Se agrega la curva de  $\sigma_L$  para el Pb que también resulta ser considerablemente baja.

Diversas dificultades de funcionamiento del Ciclotrón, no han permitido la extracción de un buen haz de protones o de deuterones de más alta energía, como partículas para la irradiación de los blancos. De tal modo, nuestro análisis elemental se restringe a un rango de 12 elementos livianos, que van del Al al Cu, con una sensibilidad de masa en una parte en  $10^5$ .

Este trabajo usó haces de deuterones generados por el Ciclotrón Isócrono de la Universidad de Chile, cuya procedencia es la Universidad de California, Davis. E.E. U.U. y ha sido descrito por J.A. Jungerman (40). Una visión esquemática





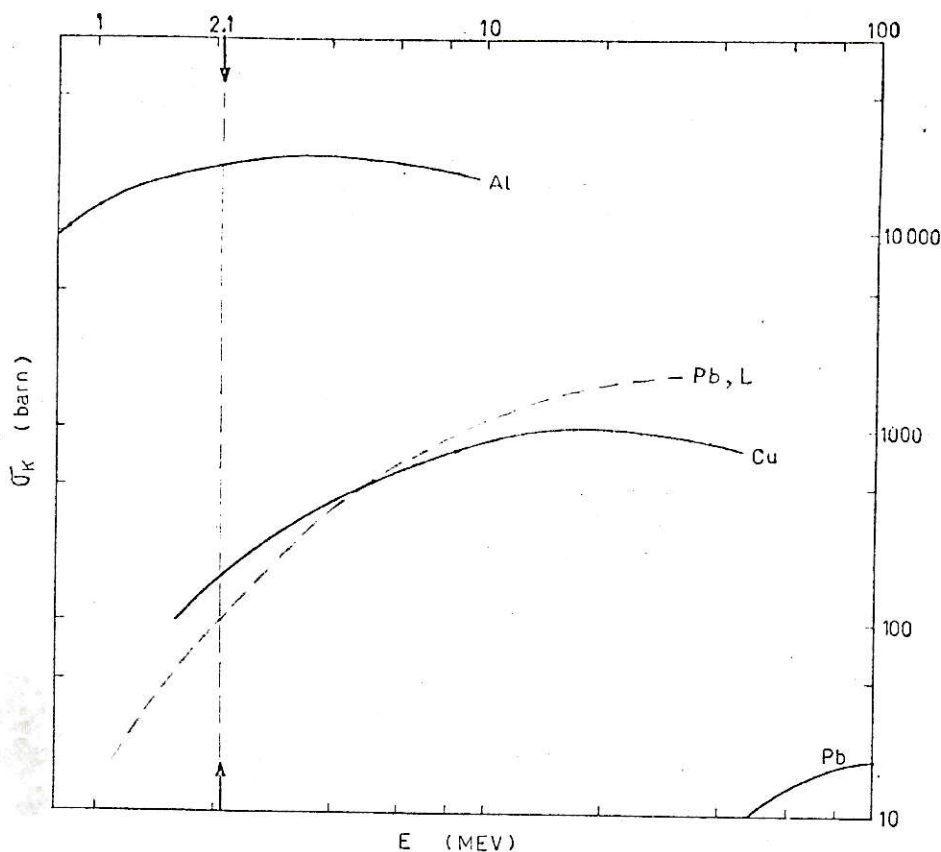


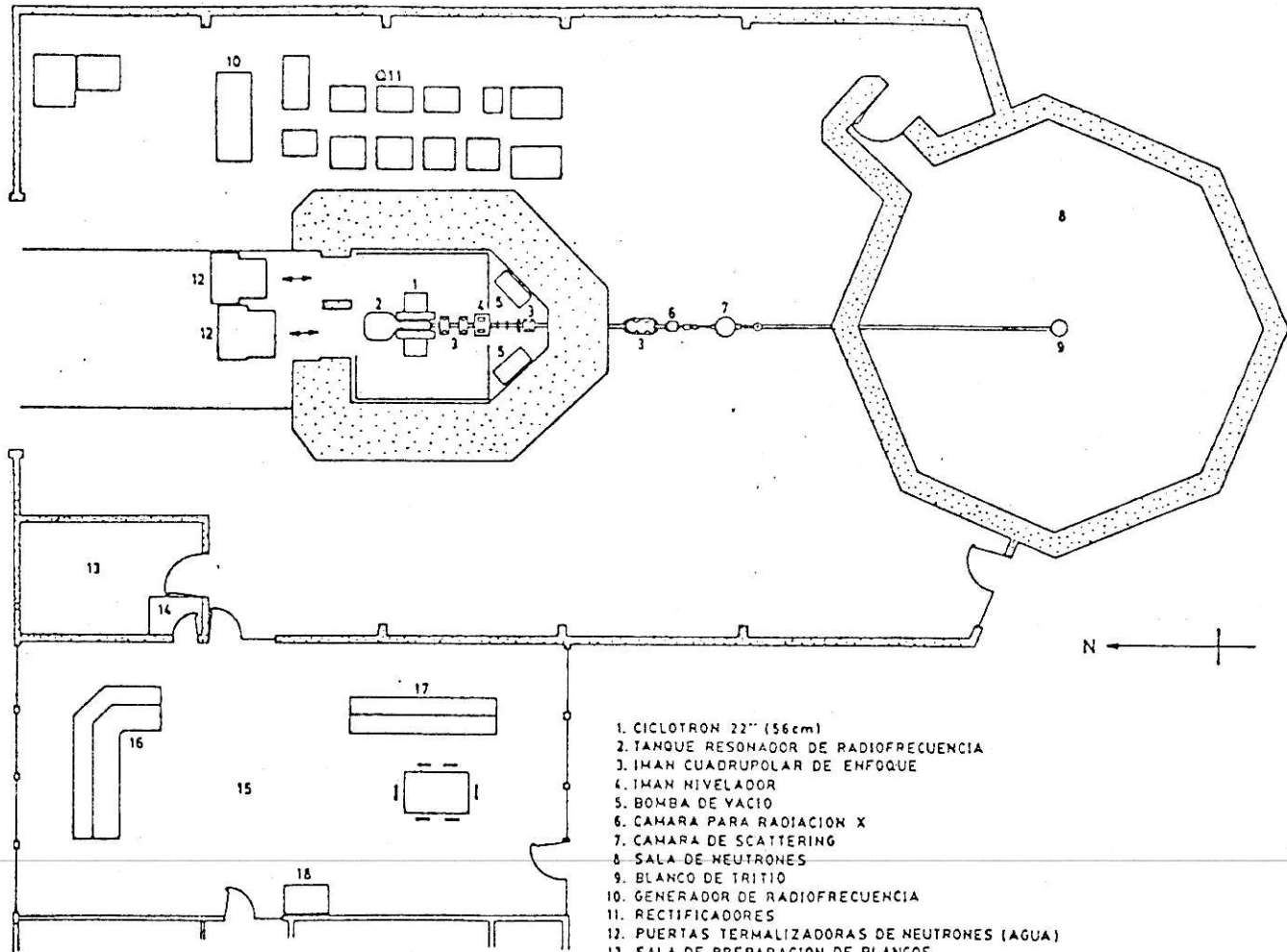
Fig. 6

de sus instalaciones la dá la figura 7.

La irradiación de los blancos se realiza en la cámara de radiación X (cámara-X), cuyo espacio interior es de  $22 \times 19 \times 19 \text{ cm}^3$  y su esquema se presenta en la figura 8. El haz de deuterones se orienta hacia un colimador situado a la entrada de la cámara-X. Este colimador consiste en 4 barras de grafito, 2 verticales y 2 horizontales, que dejan una abertura cuadrada regulable por control remoto desde el panel de control del experimento. Normalmente esta abertura se mantuvo en  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ . La posición del colimador se ha ajustado de modo que el haz incida en el centro del blanco, que consiste en un marco de diapositiva conteniendo una lámina de Kapton ( $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ ) de 0.033 mm de espesor donde vá depositada la muestra. Seis blancos puede contener el portamuestras y sus posiciones se desplazan verticalmente por medio de la barra exterior debidamente ca-

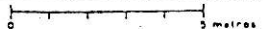


Fig. 7



1. CICLOTRON 22" (56cm)
2. TANQUE RESONADOR DE RADIOFRECUENCIA
3. IHAN CUADRUPOLO DE ENFOQUE
4. IHAN NIVELADOR
5. BOMBA DE VACIO
6. CAMARA PARA RADIACION X
7. CAMARA DE SCATTERING
8. SALA DE NEUTRONES
9. BLANCO DE TRITIO
10. GENERADOR DE RADIOFRECUENCIA
11. RECTIFICADORES
12. PUERTAS TERMALIZADORAS DE NEUTRONES (AGUA)
13. SALA DE PREPARACION DE BLANCOS
14. BAÑO
15. SALA DE CONTROL
16. PANEL DE CONTROL DEL CICLOTRON
17. PANEL DE CONTROL DE EXPERIMENTOS
18. ACONDICIONADOR DE AIRE

PLANTA DEL LABORATORIO DE FISICA NUCLEAR

ESCALA  5 metros

mdgr



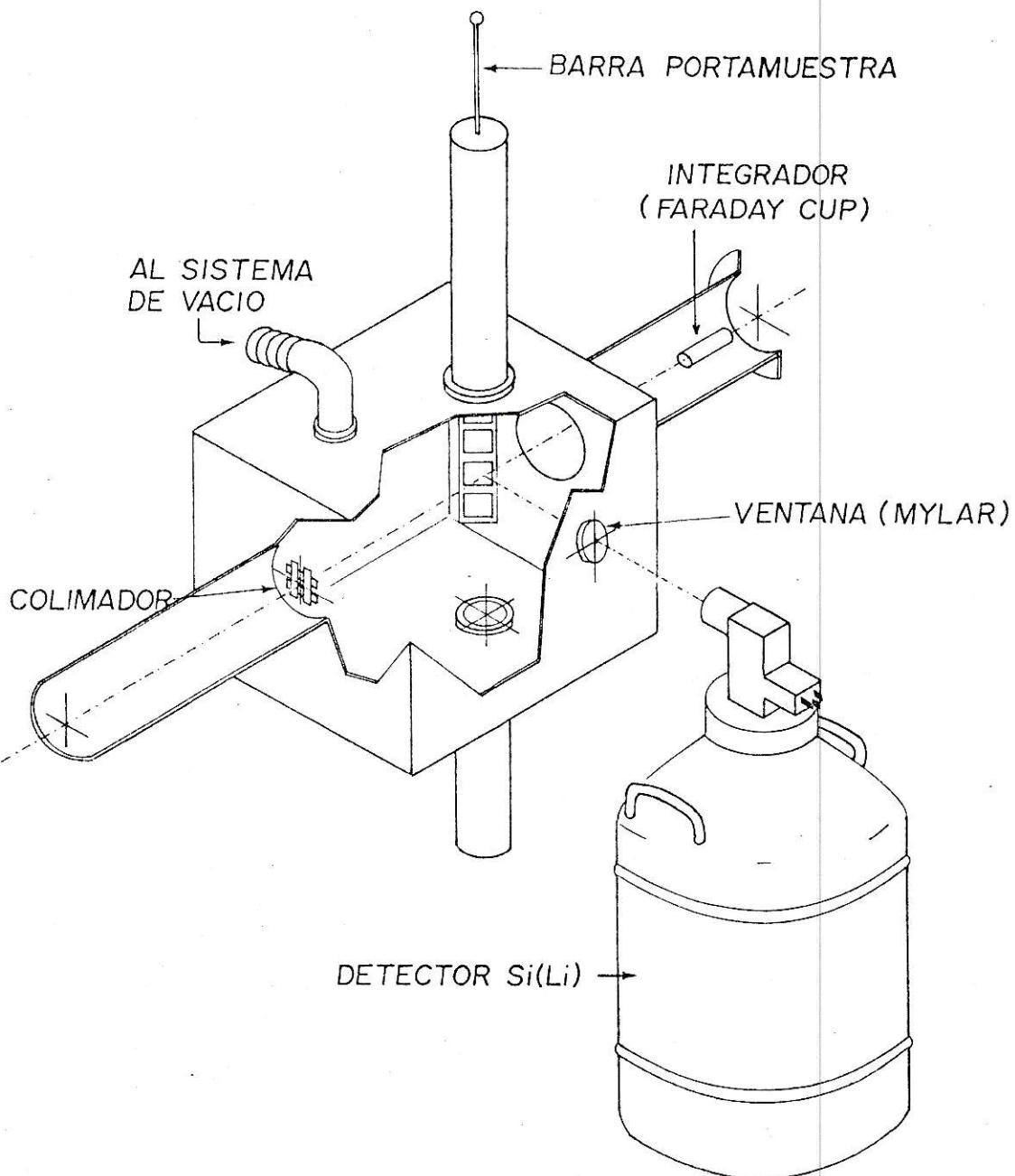


Fig. 8



librada, sin alteración del vacío ( $\sim 10^{-5}$  Torr). Para colocar un nuevo conjunto de blancos se requiere dejar entrar aire. Por el frente hay una tapa de Lucita. Sobre esta tapa está la ventana de mylar, que es un agujero circular sellado con una lámina de mylar ( $C_{10}H_8O_4$ ) de  $7.5 \mu m$  de espesor. El integrador, jaula de Faraday, suma toda la corriente de partículas cargadas que atraviesan el blanco. Frente a la ventana de mylar se coloca el detector de la radiación-X siguiendo la línea que forma el centro del blanco con la ventana. Esta línea es perpendicular a la dirección del haz y forma un ángulo de  $45^\circ$  con la superficie de la muestra. El ángulo sólido que presenta el detector a la radiación-X proveniente del blanco resultó ser  $8 \times 10^{-4}$  Sr (ver pg. 53).

Se bloqueó interiormente la cámara con láminas de plomo de modo de frenar la radiación-X debida a bremsstrahlung en el grafito del colimador y demás materiales presentes en el interior. Esta radiación contribuye como una radiación de fondo indeseable.

Para obtener la máxima intensidad de partículas en el blanco se necesita alinear muy bien la dirección del haz lo que se consigue variando campos magnéticos deflectores al final de la trayectoria espiral del haz. A esto se debe agregar un buen enfoque producido por el imán cuadrupolar. Un circuito cerrado de televisión permite determinar la posición de la zona irradiada en el blanco. El colimador se ajustó de modo que el haz, ya colimado, dé en el centro del blanco. Para esto se usó la marca dejada en un papel cuadriculado, ubicado en el lugar del blanco, luego de ser irradiado.

Además se usó como alineador un haz de rayos LASER atravesando el centro del blanco, el colimador y un punto de pasada del haz de partículas.

El sistema de detección lo forma un detector de Si(Li) CANBERRA modelo 7300, compuesto de un cristal semiconductor de Silicio dopado con Litio enfriado por medio de un dedo frío conectado al Nitrógeno líquido de un termo, estando todo el





sistema al vacío y sellado por una ventana de Be de 25  $\mu\text{m}$  de espesor. El cristal semiconductor está polarizado a una tensión negativa de - 600 V. A la salida del detector se encuentra un preamplificador de señal que lleva la señal hasta un amplificador en el panel de control y de ahí a un multicanal donde la señal es almacenada de acuerdo a su energía. La figura 9 es un diagrama en bloque del sistema de detección.

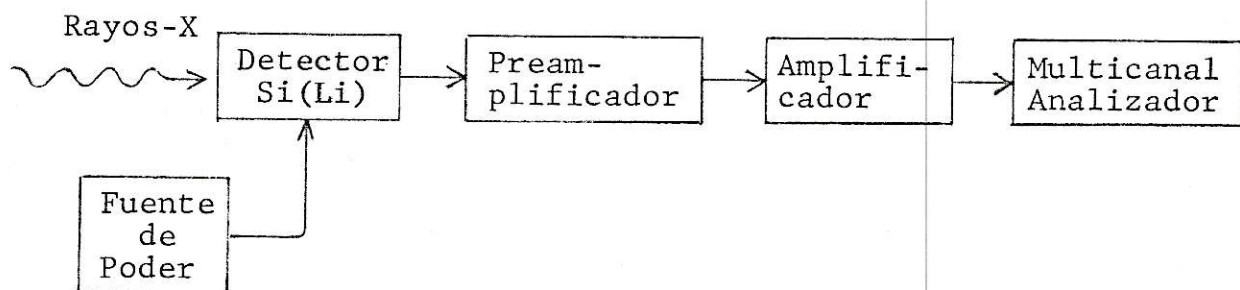


Fig. 9

La llegada de un fotón al cristal semiconductor de Si(Li) produce una ionización haciéndolo momentáneamente conductor. Esta ionización es descrita en términos de la creación de pares electrón-hueco, es decir, cargas negativas y positivas dentro del cristal. Idealmente el número de cargas libres creadas en el cristal es proporcional a la energía del fotón absorbido. Esta carga es extraída del cristal, gracias al potencial aplicado, y tomada como un pulso de carga que debe ser amplificada por el preamplificador y el amplificador. Esta linealidad entre la carga creada y la energía depositada en el cristal es la base para la espectroscopía dispersiva en energía de los rayos-X. El multicanal analizador se encarga de enviar los pulsos de acuerdo a su voltaje, a los distintos canales, cuya posición es función lineal de la energía del fotón incidente. La eficiencia o respuesta del detector la determina su geometría y tamaño. En nuestro caso, la superficie del cristal



Si(Li) es de unos 20 mm<sup>2</sup> y fue determinada experimentalmente, como se verá en el punto 4.6.

Los detectores de Si(Li) comerciales son muy adecuados para el rango de energías de rayos-X que nos interesa detectar, digamos de 1 a 20 Kev. Curvas de eficiencia proporcionadas por el fabricante del detector CANBERRA 7300 se muestran en la figura 10:

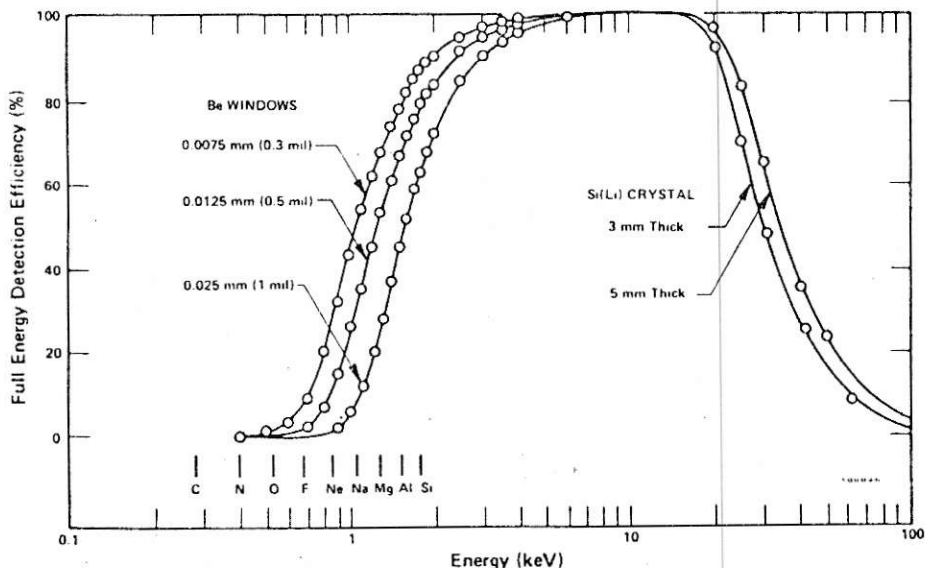


Fig. 10

Hasta hace poco más de una década el análisis de rayos-X era un análisis dispersivo en longitud de onda, esto es, el espectro se separa en varias líneas de distinto  $\lambda$  y se estudia la intensidad relativa de ellas. El análisis dispersivo en energía se extendió con la aparición de los detectores de cristal semiconductor. Sólo dos materiales se han desarrollado como buenos cristales semiconductores: el Si(Li) y el Ge(Li), y recientemente el llamado Germanio Intrínseco.

El ancho a media altura <FWHM> del peak correspondiente a la línea K del espectro de radiación-X del Mn resultante del decaimiento de una fuente de <sup>55</sup>Fe, visto con un detector de centelleo de NaI(Tl), con un detector proporcional y con uno de Si(Li), son respectivamente (9): 3070, 1000 y 160.



ev. Sólo en el último caso es posible distinguir la línea  $K_{\alpha}$  de la línea  $K_{\beta}$  del Mn.

Un espectro típico de una fuente de  $^{57}\text{Co}$ , que decae a  $\text{Fe}^*$ , tomado con nuestro detector de  $\text{Si}(\text{Li})$ , se muestra en la figura 11. En ella se aprecian los peaks correspondientes a las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  del Fe, de 6.400 y 7.057 KeV respectivamente, y el correspondiente a la emisión  $\gamma$  del  $^{57}\text{Co}$ , de 14.413 KeV. El ancho a media altura del peak de 6.4 KeV es  $\langle\text{FWHM}\rangle = 171$  ev.

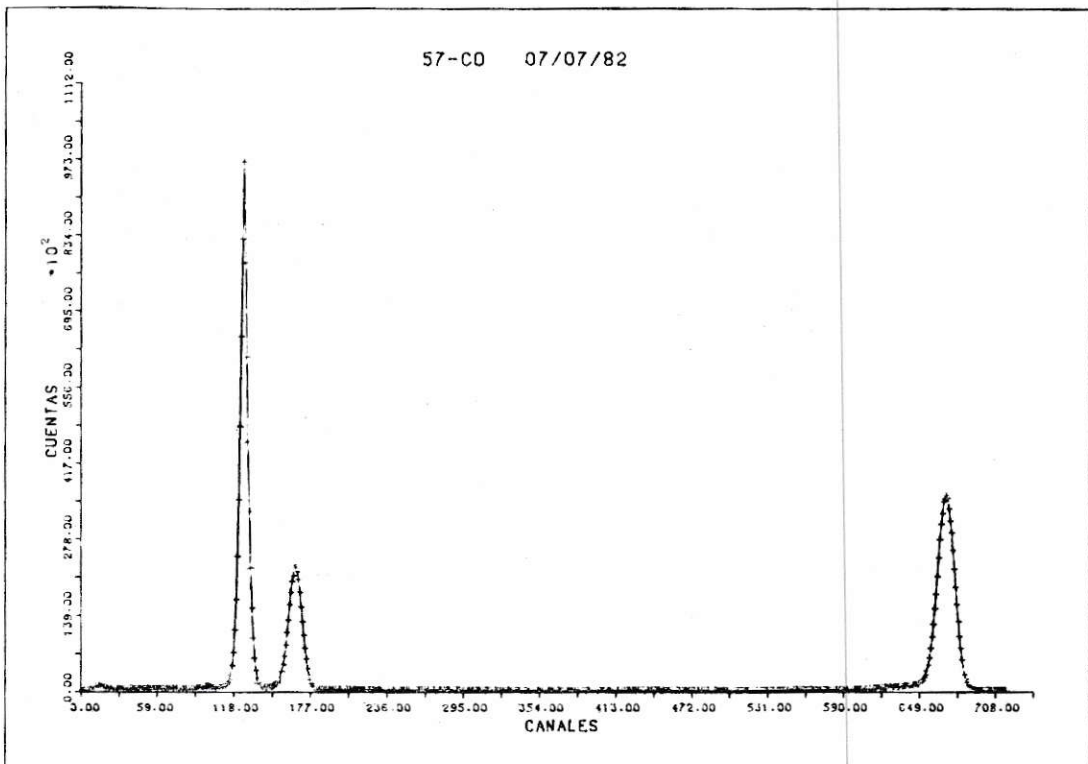


Fig. 11



### 3.- MUESTRAS.

Las muestras de material particulado en el aire que se analizaron en este trabajo corresponden a dos tipos diferentes: un total de 31 muestras fueron obtenidas con nuestros propios sistemas de muestreo y corresponden a aire filtrado sobre filtros Nuclepore, otras 41 muestras se prepararon usando el material particulado depositado sobre filtros de fibra de vidrio como resultado de muestreos realizados por el Servicio Nacional de Salud (S.N.S.).

#### 3.1 Muestras Propias.

Son muestras de aerosoles depositados sobre filtros Nuclepore de policarbonato obtenidas por filtración del aire en diversos puntos de la ciudad de Santiago, del Cajón del Maipo y Las Melosas. Normalmente se filtró con un flujo constante de unos 6 litros por minuto durante unas 24 horas, aunque hay muestreos de más de 48 horas en los lugares más apartados.

Hemos diseñado y construido en el Laboratorio dos sistemas de muestreo independientes cuya fotografía aparece en la figura 12. Son sistemas portátiles, cada uno de 32x32x53 cm<sup>3</sup> y unos 12 kg. de peso, consistentes en una estructura metálica con base de madera donde van adosados los distintos elementos del muestreo. Tapas de madera encierran totalmente cada sistema de modo de protegerlo durante el traslado. El aire es obligado a circular por medio de una bomba aspirante modelo 7530-50 de la Cole-Parmer Instruments (Air Cadet Pump) conectada a una corriente alterna de 220 volts y una intensidad de 0.75 Amperes. Es una bomba no rotatoria que no usa aceite, de una sola cavidad, con una membrana vibratoria y válvulas de entrada y salida. Ha sido especialmente diseñada para el muestreo del aire. Se determinó la estabilidad en el rendimiento de las bombas haciendo mediciones del flujo, cada hora, durante un tiempo con-





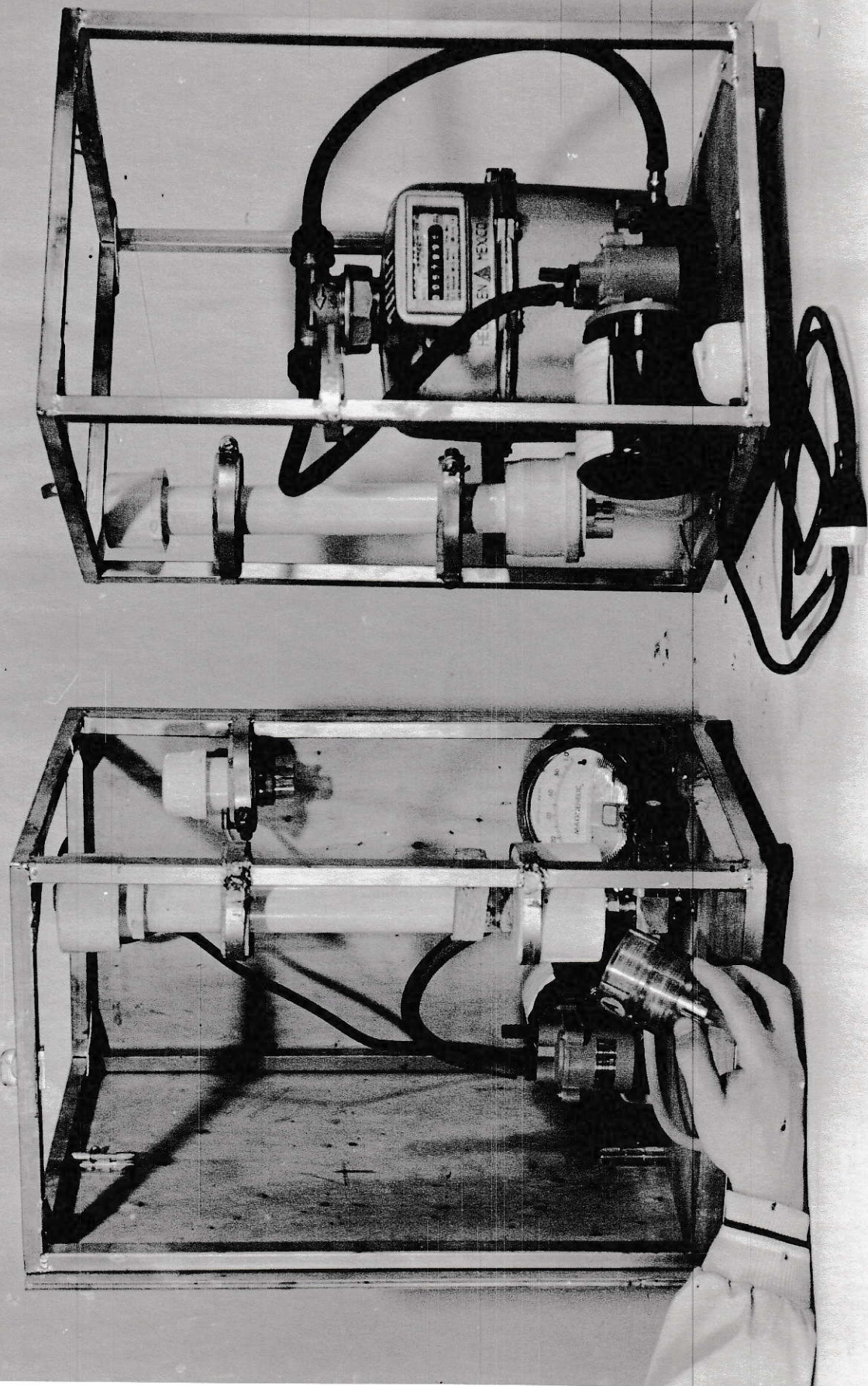


Fig. 12



tinuado de funcionamiento de 10 horas; resultando que el flujo se mantuvo en un valor fijo de  $10.5 \pm 0.2$  litros por minuto.

Cada sistema cuenta con un instrumento distinto para la medición del flujo de aire. El sistema A (izquierda) consta de un manómetro de baja presión, marca Dwyer (Magnehelic), que mide la diferencia de presión en la entrada del porta-filtro y en el exterior de la boquilla (parte superior derecha) donde éste se conecta. En este caso el flujo de aire se determina de acuerdo a curvas de calibración encontradas experimentalmente intercalando un medidor integrador de volumen previamente calibrado y midiendo la variación en un determinado tiempo. Se determinó que el flujo a través del filtro, a medida que transcurre el tiempo, disminuye casi linealmente, de modo que basta con hacer mediciones de flujo al iniciar y al finalizar el muestreo para conocer el volumen total. Sólo, son necesarias mediciones intermedias en los ambientes de alto MPS. El sistema B (derecha) consta de un medidor integrador de flujo, del tipo medidor de gas doméstico, que se chequeó con un Rate Meter facilitado por el SNS, instrumento que mide el flujo con gran precisión. Entre el medidor de flujo y la bomba aspirante hay una válvula, que eventualmente se usa para disminuir el paso del aire.

Siguiendo en dirección contraria a la del flujo, encontramos el portafiltros, que puede contener uno o dos filtros según si estamos interesados en acumular el total de material particulado en un filtro o si queremos acumular fraccionado el "modo fino" y el "modo grueso" en dos filtros distintos (pg. 30). Se usan arosellos alrededor de los filtros para obligar a pasar todo el aire por ellos. El portafiltros va conectado a un tubo de plástico PVC con forma de chimenea para conseguir que el aire llegue al filtro en forma laminar y con un flujo estable.

Ambos sistemas de medición del flujo presentan ventajas y desventajas. La ventaja de usar el medidor de gas es que da una medida directa del volumen de aire filtrado, por la diferencia de su lectura inicial y final, sin embargo esta medida es



afectada por la diferencia de presión a la cual trabaja el medidor. Una experiencia en que se usaron dos medidores conectados a ambos lados de una bomba Air Cadet, que hace circular el aire, demostró que hay un aumento de un 6% en la medida del volumen total de cada medidor cuando es conectado a la entrada de aire a la bomba en vez de a la salida.

En el caso del medidor diferencial de presión, la exactitud de su lectura no es tan afectada por variaciones en la caída de presión, sin embargo su lectura periódica del flujo no da cuenta de las variaciones no lineales. Midiendo el flujo a intervalos de tiempo constante se han determinado curvas de flujo en función del tiempo en muestreos de 24 horas. Estas indican que se puede cometer hasta un error de un 8% en la medida del volumen de aire filtrado, por medio de las lecturas de flujo inicial y final, debido a la no linealidad de éste respecto al tiempo.

El filtro Nuclepore (nombre de fábrica) es una lámina delgada de un plástico polímero con agujeros normales a su superficie formados por el daño dejado en el material por el bombardeo de fragmentos nucleares de la fisión del  $^{235}\text{U}$ ; un baño en un líquido corrosivo remueve el material dañado dejando un diámetro de poro determinado por el tiempo y la temperatura del tratamiento. Tiene características similares al filtro de membrana, con la diferencia que es mecánicamente más resistente, con una estructura simple y de agujeros rectos. Ha sido empleado para la separación de partículas del aire especialmente por ser un blanco liviano, muy poco higroscópico y, lo que es importante en el análisis elemental, tiene baja contaminación por elementos traza.

Muchos trabajos en que se aplica el método PIXE al estudio de los aerosoles atmosféricos han sido realizados con el empleo del filtro Nuclepore (14, 15, 18, 20, 23-25, 27, 29, 30, 33-35, 41-43).

Se ha caracterizado detalladamente la filtración de aerosoles por medio del filtro Nuclepore (44-46). Tres procesos principales determinan la eficiencia de retención de partículas



en el filtro (44): 1) La impactación, que describe el depósito de partículas debido al cambio de dirección en el flujo. Las partículas más pesadas no pueden seguir el movimiento del gas hacia los agujeros y colisionan con la superficie del filtro. 2) Di fu sión. Las partículas viajan, por movimiento Browniano, hacia las superficies del filtro, donde la concentración es cero. 3) In ter ce p ción. Las partículas de tamaños similares al de los poros son atrapadas por éstos. Se ha estudiado separadamente la eficiencia de cada uno de estos fenómenos de retención de las partículas en el filtro:

1) La eficiencia por impactación  $\epsilon_i$  se expresa por la ecuación de Pich (1964):

$$\epsilon_i = \frac{2\epsilon'_i}{1 + \xi} - \frac{\epsilon'_i{}^2}{(1 + \xi)^2} \quad (3.1)$$

donde  $\epsilon'_i = 2 \text{ Stk} \sqrt{\xi} + 2 \text{ Stk}^2 \xi \left( \exp \left[ - \frac{1}{\text{Stk} \sqrt{\xi}} \right] - 1 \right)$

$$\xi = \frac{\sqrt{P}}{1 - \sqrt{P}}, \quad , P = V_p/V_F$$

$V_p$  : Volumen total de poros en el filtro

$V_F$  : Volumen total del filtro

$$\text{Stk} = \frac{mq}{6\eta r R_o} \quad : \quad \text{número de Stokes}$$

$m$  : masa del aerosol

$q$  : velocidad frontal del gas en el filtro.

$\eta$  : viscosidad cinemática del gas.

$r$  : radio del aerosol

$R_o$  : radio de poros del filtro limpio





2) La eficiencia debida a la difusión  $\epsilon_D$  se expresa en función del parámetro  $N_D$ ;

$$N_D = \frac{LDP}{R_o^2 q} \quad (3.2)$$

L : longitud de los poros

D : Difusividad de la partícula

Para  $N_D < 0.01$  vale la ecuación de Gormley y Kennedy (1949):

$$\epsilon_D = 2.56 N_D^{2/3} - 1.2 N_D - 0.177 N_D^{4/3} \quad (3.3)$$

Para  $N_D > 0.01$  se usa la fórmula de Twomey (1962):

$$\epsilon_D = 1 - 0.81904 \exp(-3.6568 N_D) - 0.09752 \exp(-22.3045 N_D) - \\ - 0.03248 \exp(-56.95 N_D) - 0.0157 \exp(-107.6 N_D) - \dots$$

3) La eficiencia debida a la intercepción  $\epsilon_R$  es igual a 1 cuando  $r > R_o$  y cuando  $r < R_o$  se obtiene de la expresión de Natanson (1957):

$$\epsilon_R = N_R(2 - N_R) \quad (3.4)$$

donde  $N_R = r/R_o$

En los tres casos anteriores, hay que reemplazar  $R_o$  por  $R_t$  para obtener la eficiencia en función del tiempo de filtración.

$$R_t = \sqrt{R_o^2 - 2[R_o/R_o + ar]r^3 \eta_o t (q/L N_p)} \quad (3.5)$$

t : tiempo de filtración

$\eta_o$  : concentración de partículas

$N_p$  : número de poros por unidad de superficie

a =  $(R_o/r)$  0.57



Finalmente la eficiencia compuesta del filtro, debida a los tres efectos anteriores, se calcula como:

$$E = \epsilon_i + \epsilon_D + 0.15\epsilon_R - \epsilon_i \cdot \epsilon_D - 0.15\epsilon_i \cdot \epsilon_R \quad (3.6)$$

El programa EFI FORTRAN (Apéndice) realiza un cálculo numérico de la eficiencia expresada en (3.6) en función del tiempo de filtración. Para efectuar este cálculo introdujimos parámetros correspondientes al tipo de filtro Nuclepore usado por nosotros y a los aerosoles de la ciudad de Santiago. Tomando una distribución bimodal de masas (7) para los aerosoles, con masas iguales en ambos modos de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , un tamaño de poros del filtro de  $0.4 \mu\text{m}$ , una densidad de masa de las partículas de  $2 \text{g}/\text{cm}^3$  (52) y diámetro promedio del modo grueso de  $10.5 \mu\text{m}$  (53) y de  $0.3 \mu\text{m}$  para el modo fino; resultó la curva de eficiencia mostrada en la figura 13 a). Esta curva coincide, en forma, con la encontrada por Spurny et al. (44) para aerosoles sólidos generados artificialmente, de un radio de  $0.01 \mu\text{m}$ .

Para saber más sobre el mecanismo de retención de partículas del filtro en uso, realizamos varias experiencias consistentes en filtraciones de hasta 16 horas sobre filtros nuclepore de policarbonato con  $0.4 \mu\text{m}$  de diámetro de poros. Las filtraciones se realizaron en horario diurno, y con mediciones de la masa acumulada  $M$  cada hora de filtración.

Los resultados de cinco filtraciones diferentes se muestran en la figura 13 b). Estas se han seleccionado como las que presentan condiciones atmosféricas más estables, durante su desarrollo. Los resultados representados con  $\circ$ ,  $\bullet$  y  $\Delta$  corresponden a filtraciones en días de alto índice de material en suspensión (MPS) y las dos restantes ( $\square$  y  $\Delta$ ) corresponden a días de bajo índice MPS y posteriores a una lluvia.

Se encontró que la masa acumulada en función del tiempo  $M(t)$  se ajusta con la función:



$$M(t) = M_{\infty} \left[ \frac{e^{(t-T)/\tau}}{1 + e^{(t-T)/\tau}} - \frac{e^{-T/\tau} e^{-t/T}}{1 + e^{-T/\tau}} \right] \quad (3.7)$$

Esta es una función que parte en el valor cero y termina en una asíntota con valor  $M_{\infty}$ , tiene una zona de crecimiento centrada aproximadamente en  $t = T$  y de ancho  $\Delta t = \tau$ . En la figura 13 b) se ha dibujado con línea llena

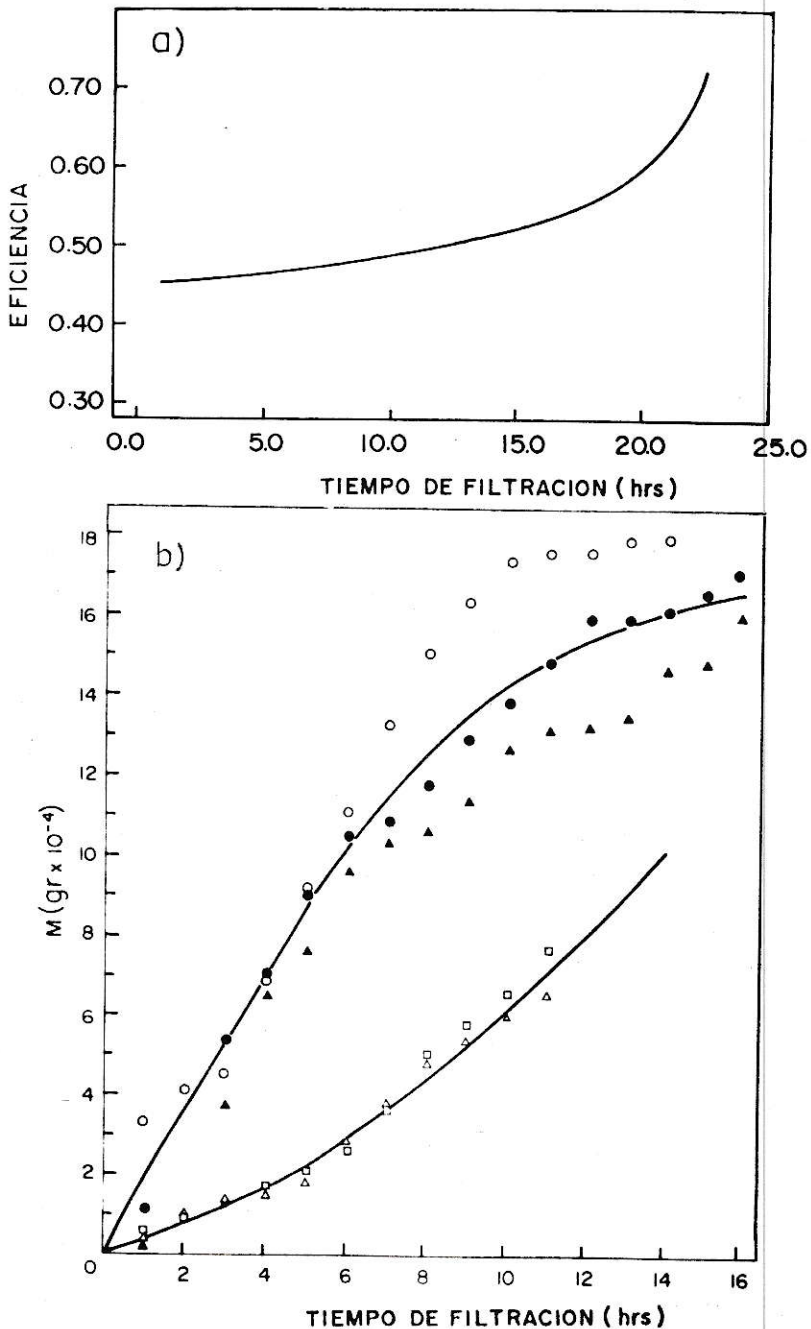


Fig. 13.



las curvas que mejor se ajustan a los resultados, para alto MPS y bajo MPS, con parámetros ( $T = 4$ ,  $\tau = 3.2$ ,  $M_{\infty} = 17$ ) y ( $T = 12$ ,  $\tau = 4.5$ ,  $M_{\infty} = 17$ ) en cada caso.

La derivada de la función  $M(t)$  debe ser proporcional a la eficiencia del filtro, como función del tiempo. Efectivamente, el comportamiento de la derivada de  $M(t)$  en su primera etapa, es el mismo del de la figura 13 a).

También se ha usado el filtro Nuclepore como un fraccionador de aerosoles por tamaños, como lo ha hecho Cahill et al. (47). Se coloca en el portafiltros un primer filtro de  $8 \mu\text{m}$  de diámetro de poro, para filtrar la fracción de partículas que corresponde al modo grueso de la distribución bimodal, y enseguida un filtro de  $0.4 \mu\text{m}$  para filtrar el modo fino. La figura 14 se obtuvo del catálogo sobre Filtración de la Nuclepore Corporation (86), está basada en un trabajo de Liu y Lee (45) y muestra la eficiencia del filtro Nuclepore de  $8 \mu\text{m}$  y de  $0.4 \mu\text{m}$  en función del diámetro de la partícula filtrada, a una velocidad del gas de  $5 \text{ cm/seg}$ . Abajo se agregó la curva de distribución de volumen urbana típica, en función del diámetro de partícula. Esta figura indica lo adecuado del uso del Nuclepore para la separación por tamaños de los aerosoles.

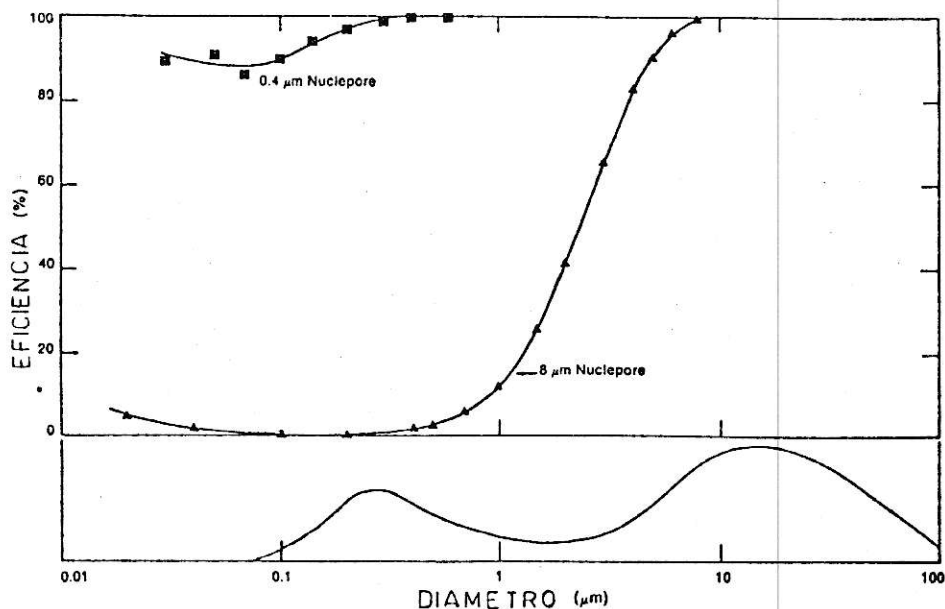


Fig. 14





### 3.2 Muestras provenientes del S.N.S.

El Servicio Nacional de Salud (Laboratorio de contaminación, Servicio de Salud del Ambiente, Región Metropolitana) cuenta con distintas estaciones de muestreo del aire en la ciudad de Santiago. Se usa un filtro de fibra de vidrio, tipo Network, de unos 20x25 cm sobre el cual se hace pasar un volumen de aire de unos 2000 m<sup>3</sup> con un sistema "High Volume" durante unas 24 horas. En condiciones normales de muestreo, por cada estación se tienen muestras con una frecuencia de 1 cada dos o tres días.

Luego de un análisis gravimétrico del filtro éste es almacenado por el S.N.S. sin que se le dé otro uso.

Se nos facilitó porciones de los filtros que nos interesaban, de acuerdo a los objetivos planteados para nuestro análisis. Estos corresponden a muestreos realizados los años 1979, 80 y 81 en la estación 2, preferentemente.

Las características del filtro fibroso y en especial del filtro de fibra de vidrio, que han sido estudiadas por distintos autores (46, 48-50), no lo hacen un blanco adecuado para el análisis directo con el método PIXE. En cada filtro existe una gran cantidad de elementos traza, proveniente de su fabricación, que interfiere en el análisis. Además las partículas son atrapadas en todo su espesor (~ 0.5 mm) y no en la superficie, lo que acarrea complicadas correcciones en los resultados. Sin embargo tiene propiedades que lo hacen más adecuado que el filtro de celulosa y, en régimen "High volume," es 100% eficiente a todos los tamaños de partículas (46).

Se examinó un blanco de fibra de vidrio limpio con PIXE y con  $\gamma$ -XRF determinándose la presencia de elementos como Ca, Si, K, Cr y Fe.

En vista de lo anterior nos vimos en la necesidad de desarrollar un método que permitiera extraer el material particulado desde el filtro de fibra y con dicho material formar un blan



co adecuado para ser analizado con PIXE.

En un vaso de precipitado limpio se coloca el trozo de filtro en forma vertical rodeando las paredes del vaso, luego se agrega alcohol etílico absoluto (grado 99.8) hasta que este trozo queda totalmente sumergido. Se tapa el vaso con un papel limpio para evitar caída de polvo externo y se introduce en el depósito de un vibrador ultrasónico conteniendo agua que se hace funcionar durante una hora. De este modo se desprende el material particulado del filtro y estimamos que más del 90% queda suspendido en el alcohol. Con ese material agregado al alcohol debemos preparar un blanco delgado y adecuado para la irradiación y posterior análisis. Para tal objeto se han usado tres procedimientos:

- 1) Evaporar el alcohol dejando que el material se deposite en el fondo y cuando ya tenga consistencia de pasta depositarlo cuidadosamente, y de manera uniforme, sobre la superficie de una lámina de Kapton de 34  $\mu\text{m}$  de espesor, que sirve de matriz. El Kapton presenta muy bajo contenido de elementos en el rango de los analizados, lo que se determinó por un análisis separado, es autosoportante y no contribuye demasiado a la generación del background en el espectro de radiación.
- 2) Dejar evaporar lentamente el alcohol que hay en el vaso, habiendo colocado previamente un trozo de Kapton en el fondo, con lo cual una vez seco, el material queda adherido a esta lámina. El material queda uniformemente repartido en la superficie, si es que no ha habido ebullición al evaporar.
- 3) El alcohol con el material particulado en suspensión se hace pasar a través de un filtro de membrana Millipore (44, 46) de poros de diámetro 0.2  $\mu\text{m}$  colocado dentro de un portafiltros adaptado a una jeringa que empuja el líquido. Supuestamente todas las partículas de un diámetro superior al del poro quedan atrapadas, y el mismo filtro servirá de blanco para la irradiación.

Este último método de preparación de los blancos se descartó porque hay evidencias de que gran parte del material



particulado es disuelto en el alcohol y por lo tanto no queda depositado en el filtro Millipore.

Una experiencia para determinar el porcentaje del material que es disuelto en el alcohol se realizó de la siguiente manera:

Se pesaron dos vasos de precipitado limpios. En el primer vaso se colocó una porción determinada del alcohol con el material en suspensión que resulta luego de la vibración ultrasónica de un filtro de fibra de vidrio. Una porción igual del mismo líquido anterior, pero filtrado por un Millipore, se colocó en el segundo vaso. Luego se secó el alcohol por evaporación en ambos vasos y se midió el exceso de peso. Esto daría, en principio, la fracción de material particulado soluble respecto del total del material. Los resultados indicaron que en el segundo vaso la masa es el 40% de la masa registrada en el primero.

También se intentó un método directo de extracción de las partículas desde el filtro de fibra de vidrio. Se colocó en un portafiltros un filtro de fibra, proveniente del S.N.S., y un filtro Nuclepore limpio, de 0.4  $\mu\text{m}$  de diámetro de poros. Con una bomba Air Cadet se hizo circular aire desde el filtro de fibra hacia al Nuclepore, en sentido contrario a la filtración original. Las partículas deberían ser arrancadas del filtro de fibra para ser depositadas en el Nuclepore. Poca carga se notó en el filtro Nuclepore después de varias horas de funcionamiento. Creemos que la experiencia se debió realizar a más alto flujo, del orden del de la filtración original.

Finalmente se adoptó como método de preparación de los blancos provenientes del S.N.S., el procedimiento 1), por ser más controlable en cada uno de sus pasos.

Tanto en el caso de los blancos preparados sobre láminas de Kapton como sobre Nuclepore, se debe tener un pesaje previo y otro posterior, una vez que es depositada la muestra en la lámina, para determinar la concentración superficial de



masa. El pesaje se realiza en balanzas de precisión de 1 diezmilésimo de gramo. En el caso del filtro Nuclepore se coloca en la proximidad del platillo de la balanza una fuente radioactiva de  $^{210}\text{Po}$  con una actividad de 500 micro-curies, con el fin de ionizar y desprender las partículas que se adhieren al filtro por efectos de electricidad estática, fenómeno que es notorio en el filtro Nuclepore.

La cantidad de muestra en los blancos preparados sobre Kapton es aproximadamente de 1 mg repartida en un área de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , determinando una concentración superficial de masa de  $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ , que es el límite que define a un blanco delgado en un análisis con PIXE (51). Las concentraciones de masa en los blancos de Nuclepore, en cambio, están uno o dos órdenes de magnitud por debajo de este límite.





## 4.- ANALISIS CUANTITATIVO.

Una vez que se ha irradiado la muestra el multicanal entrega un espectro como el de la figura 15, a). Este espectro corresponde a la irradiación de la muestra FA-16, que es un filtro Nuclepore sobre el cual se filtró 7.6 m<sup>3</sup> de aire del centro de Santiago, se irradió con deuterones de 4.2 MeV hasta obtener una carga integrada de 5  $\mu$  Coulomb. En el eje vertical se representa el número de cuentas por canal y en el eje horizontal está el número de canal.

El espectro de datos, además de los parámetros referentes a la irradiación y al sistema de detección, contienen toda la información para el análisis posterior de la muestra y para la determinación cuantitativa de su contenido elemental.

La concentración superficial de masa del elemento  $j$  ( $Z_j$ ,  $A_j$ ) en una muestra delgada viene dada por la fórmula fundamental del análisis cuantitativo (33, 36, 82, 83):

$$t_j = \frac{4\pi \cdot A_j \cdot M \cdot n_j}{\Delta\Omega \cdot N_o \cdot T_j \cdot \sigma_j^{emis} \cdot \epsilon_j} \quad (4.1)$$

$n_j$ : número de cuentas en el detector

$\sigma_j^{emis}$ : sección eficaz total de emisión del elemento  $j$  inducida por el proyectil

$\Delta\Omega$ : ángulo sólido subtendido por el detector.

$N_o$ : número de partículas que inciden en el blanco

$T_j$ : factor de Transmisión del fotón en el material antes de llegar al detector.

$\epsilon_j$ : eficiencia del detector a la energía del fotón.

$A_j$ : número másico del elemento  $j$ .

$M$ : masa de un nucleón.



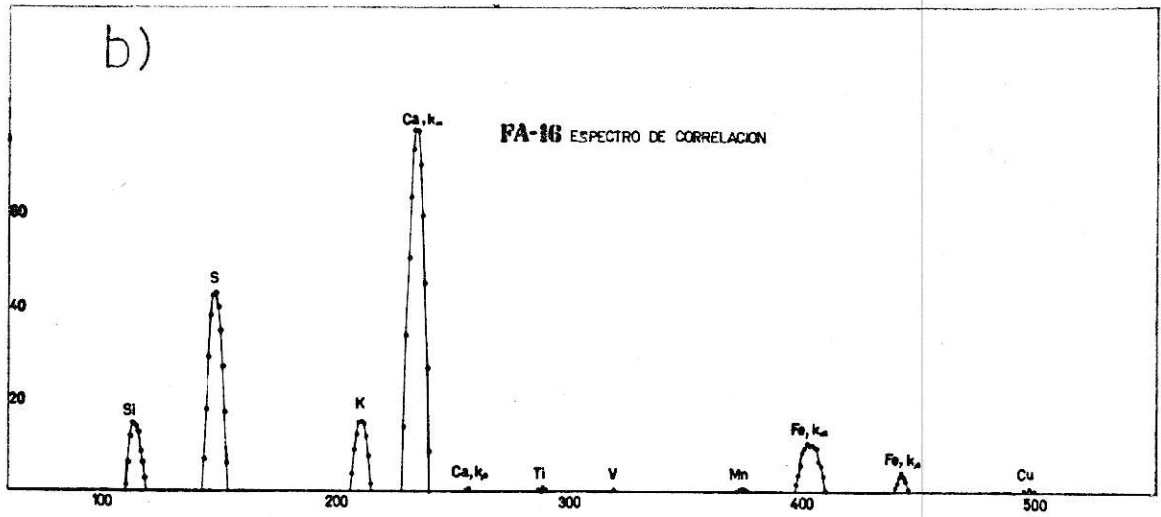
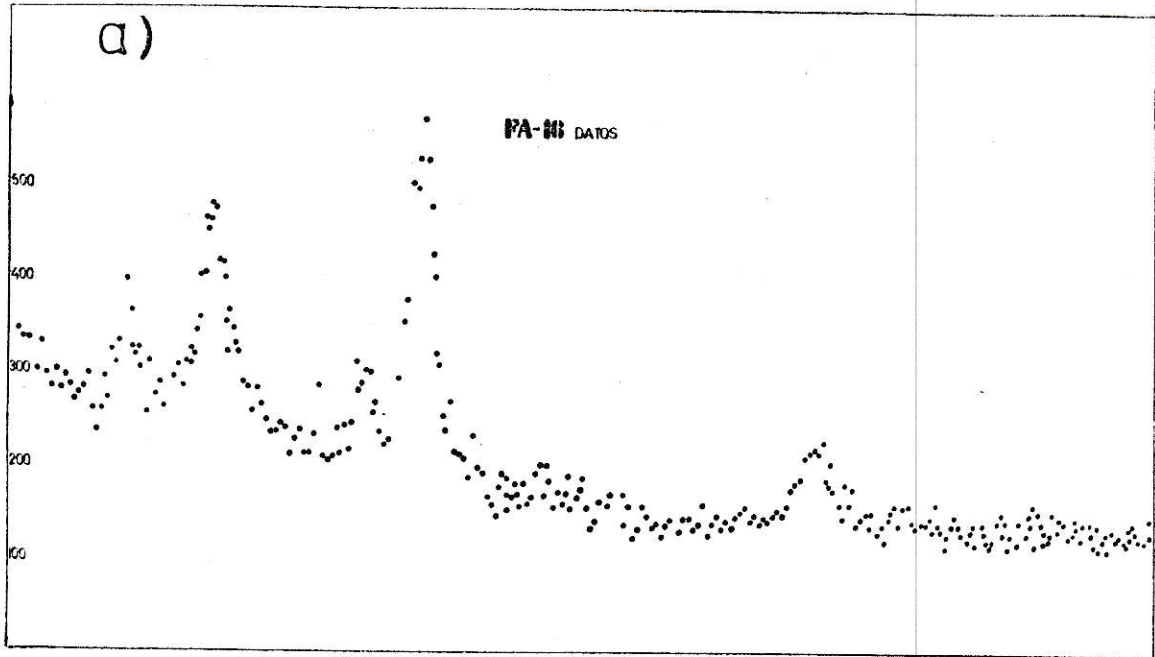


Fig. 15



En el proceso de transferencia de la energía del fotón al detector la energía depositada en el cristal lleva a la creación de pares electrón-hueco, pero además pueden haber otras formas de excitación que involucren toda la red cristalina, como la generación de calor, etc. Esto se traduce en que no todos los fotones que lleguen con la misma energía al detector, y que alcanzan a ser detectados, aparecen en el multicanal en el mismo canal. Lo que se obtiene es un peak, centrado en el canal correspondiente a la energía del fotón y de un ancho determinado, que define la resolución del detector.

En el espectro de la figura 15,a) se aprecian varios peaks, acusando la presencia de líneas de emisión características de los elementos de la muestra.

Debido a la mala estadística y al escaso número de cuentas, no es posible definir bien todos los peaks ni centrarlos adecuadamente. Esto se consigue usando las técnicas de correlación cruzada de W.W. Black (54) en los datos originales para obtener un espectro de correlación como el de la figura 15,b) y usando el método del centroide (ver apéndice).

#### 4.1 Calibración

Una vez aislados todos los peaks en un espectro, hay que determinar a qué línea espectral pertenecen. Para esto es preciso introducir una ecuación de calibración, que relacione el número de canal con la energía correspondiente. Esta relación entre el número de canal y la energía es, muy aproximadamente, una función lineal. Se ha determinado (56) la desviación que representa en la posición de los peaks el uso de una relación lineal para la calibración entre 2 y 6 Kev. La desviación media entre la posición verdadera del peak y la esperada resulta ser de 1.5 ev, lo que representa aproximadamente el 0.8% del ancho medio de los peaks.

Entonces la ecuación que relaciona el número de canal  $t_{oi}$  del centro del peak  $i$  y la energía  $E_i$  correspondiente es:



$$t_{oi} = C_1 + C_2 E_i \quad (4.2)$$

A veces  $C_2$  se llama la ganancia y  $C_1$  el cero. Como se trata de una relación lineal, basta con tener dos peaks bien definidos y separados en posición y de energías conocidas, para determinar completamente esta función.

La forma usual de conseguir la calibración para analizar el espectro de una muestra, es usar los peaks de un espectro de calibración obtenido con una fuente radiactiva de  $^{57}\text{Co}$  (Fig. 11) en un momento anterior o posterior a la radiación de ésta. La calibración depende de las condiciones electrónicas y puede variar en el transcurso del tiempo.

Otra forma de calibrar, que se ajusta muy bien a los resultados, es usar dos peaks prominentes del mismo espectro, como el de  $\text{Si}(K_\alpha)$  y el del  $\text{Fe}(K_\alpha)$ , que aparecen bien separados y están presentes en todos los espectros. Las energías de estos peaks son 1.74 y 6.40 Kev. Esto representa una ventaja sobre el método ya descrito en que se hacía el ajuste lineal con el peak de  $\text{Fe}(K_\alpha)$  de 6.4 Kev y el del  $\gamma$  de 14.4 Kev, que es un rango de energías mayor y no corresponde al rango de energías de interés. Este rango es 1.49-8.04 Kev y está determinado por las líneas extremas de los elementos analizados: Al-Cu. Otra ventaja de este segundo método de calibración es que no media un tiempo entre la medición de los datos de calibración y la irradiación misma de la muestra.

Hemos encontrado diferencias de 0.6% en el valor de la ganancia al calibrar con uno y otro método.

#### 4.2 Background.

Una vez determinada la línea espectral a que pertenece cada peak falta por evaluar el número de cuentas  $n_i$  en dicho peak. Este es el número que finalmente permitirá calcular el número de fotones emitidos por la muestra a tal energía. En general los peaks se levantan por sobre una línea base que corresponde a una radiación de fondo o background.





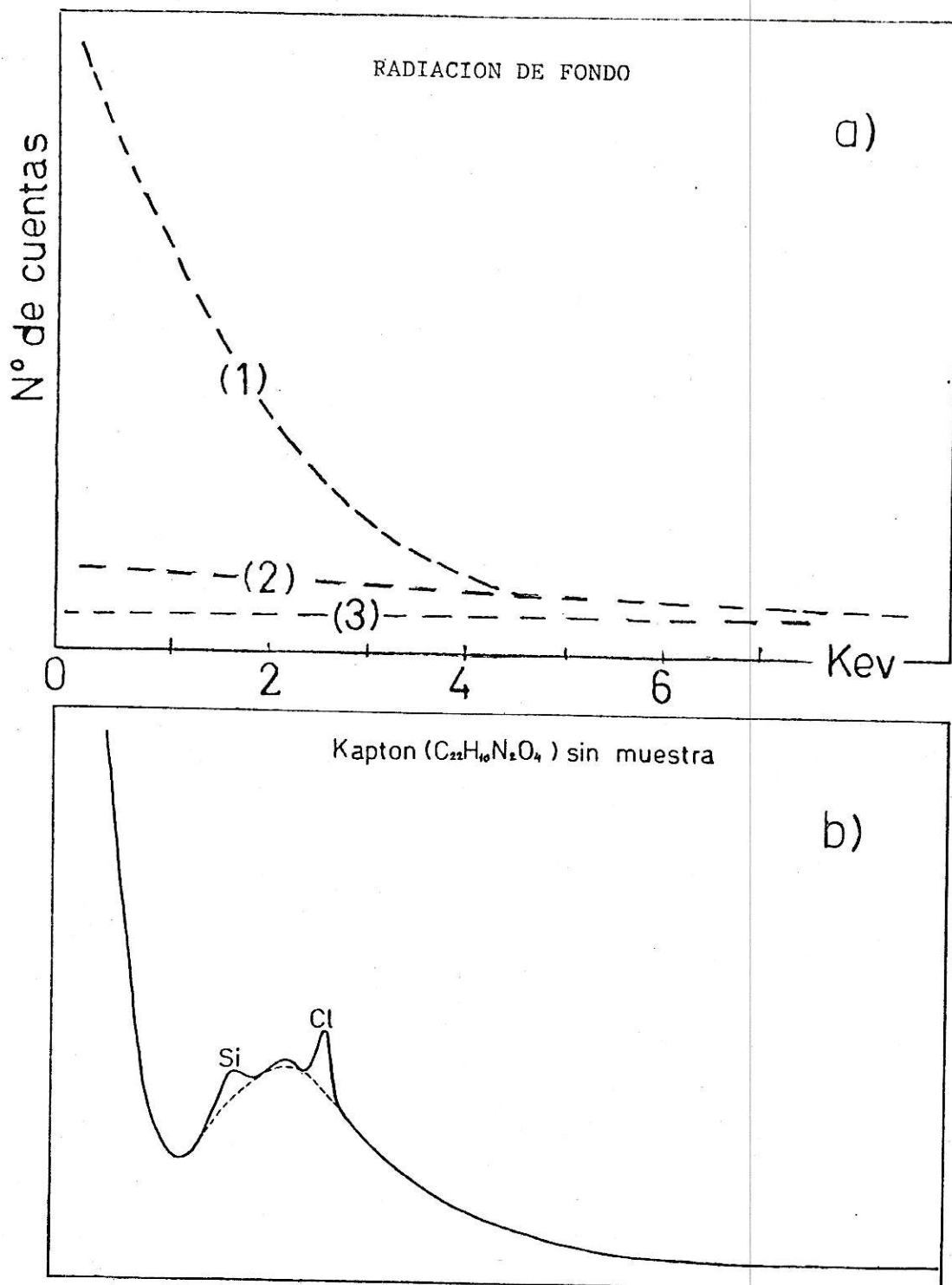


Fig. 16



La radiación de fondo proviene principalmente de tres efectos diferentes (36). En la figura 16,a) se muestran las curvas dadas por Mayer y Rimini (59), representando el background generado por cada uno de estos tres efectos, para la irradiación de una muestra típica con protones. El primer efecto, curva (1), es la bremsstrahlung de los electrones secundarios que son arrancados por el paso de la partícula incidente en el blanco. Esta curva es mayor para las bajas energías y cae a cero para una energía  $E$  igual a la energía máxima transferida a un electrón de masa  $m_e$  por un proyectil de masa  $M_1$  y Energía  $E_1$ . Esto es:

$$E = E_1 \cdot \frac{2K (\gamma + 1)}{1 + 2K\gamma + K^2}$$

con  $K = m_e/M_1$  y como aquí  $K \ll 1$  y  $\gamma = \sqrt{\frac{1}{1 - v^2/c^2}} \approx 1$

$$E = E_m \approx \frac{4m_e}{M_1} E_1 \quad (4.3)$$

En nuestro caso (deuterones de 4.2 MeV) esta "energía de corte" es  $E = 4.57$  Kev.

La curva (2) representa el segundo mecanismo para la generación del background que es la bremsstrahlung del proyectil en el blanco y lleva asociada una sección eficaz  $\frac{d\sigma}{dE}$  que es proporcional a  $\frac{Z_1}{A_1} - \frac{Z}{A}$  ( $Z_1/A_1$ ,  $Z/A$ ; razones carga/masa del proyectil y del blanco). La curva (3) se debe al scattering de Compton en el detector de los rayos  $\gamma$  que se emiten en los núcleos del blanco al ser excitados por las partículas incidentes. La intensidad de esta radiación de fondo es fuertemente dependiente de la presencia en la muestra de algunos elementos tales como  $^{19}\text{F}$  y  $^{23}\text{Na}$ , que tienen una alta sección eficaz de excitación de los niveles de baja energía (36). Los elementos F y Na no alcanzan a ser detectados en nuestro análisis.



En una muestra delgada, la radiación de fondo se debe esencialmente al efecto que produce la presencia del sustrato, en este caso la lámina de Kapton. La muestra misma, produce una radiación de fondo igual en forma a la anterior, pero menos intensa (35). Hemos irradiado láminas de Kapton limpias, de las que se usan en la preparación de las muestras. La figura 16,b) corresponde al espectro que resulta de una tal irradiación.

Cada espectro de Kapton se caracteriza por la presencia de dos peaks que, por la calibración, corresponden a las líneas K del Si y del Cl. Las causas de la existencia de éstos no ha sido determinada.

La figura 16,b) es la suma de los tres efectos representados en la figura 16,a) multiplicados por la eficiencia del detector que, como se verá, es menor hacia las bajas energías. La subida brusca del número de cuentas en el extremo izquierdo del espectro, se debe principalmente a ruido electrónico.

Para descontar el background en el espectro de una muestra se procede del siguiente modo: Se usa un espectro de Kapton solo, como el de la figura 16,b). Se corrige la escala horizontal, usando los peaks de Si y Cl, de modo que la calibración Energía/Canal sea la misma que en el espectro de la muestra. Se aplican factores de escala (verticales cada ciertos intervalos de canales, de modo que la curva de background pase por los "valles", o sea las zonas del espectro de la muestra en que no existen peaks.

La figura 17 muestra el espectro que resultó de la irradiación de la muestra R-118, con una carga total de 2  $\mu\text{C}$ . Esta muestra se preparó sobre una lámina de Kapton con material particulado proveniente de una filtración del S.N.S. en la estación 10, de Ñuñoa. En este espectro ya se han identificado los peaks principales y se ha ajustado el background, de la forma descrita. Los valles se sitúan, como se ve, entre los peaks de Cl y K, Ca y Ti, Mn y Fe, Fe y Cu, etc.

#### 4.3 Area de los Peaks

En la expresión (4.1)  $n_j$ , el número de cuentas asocia-



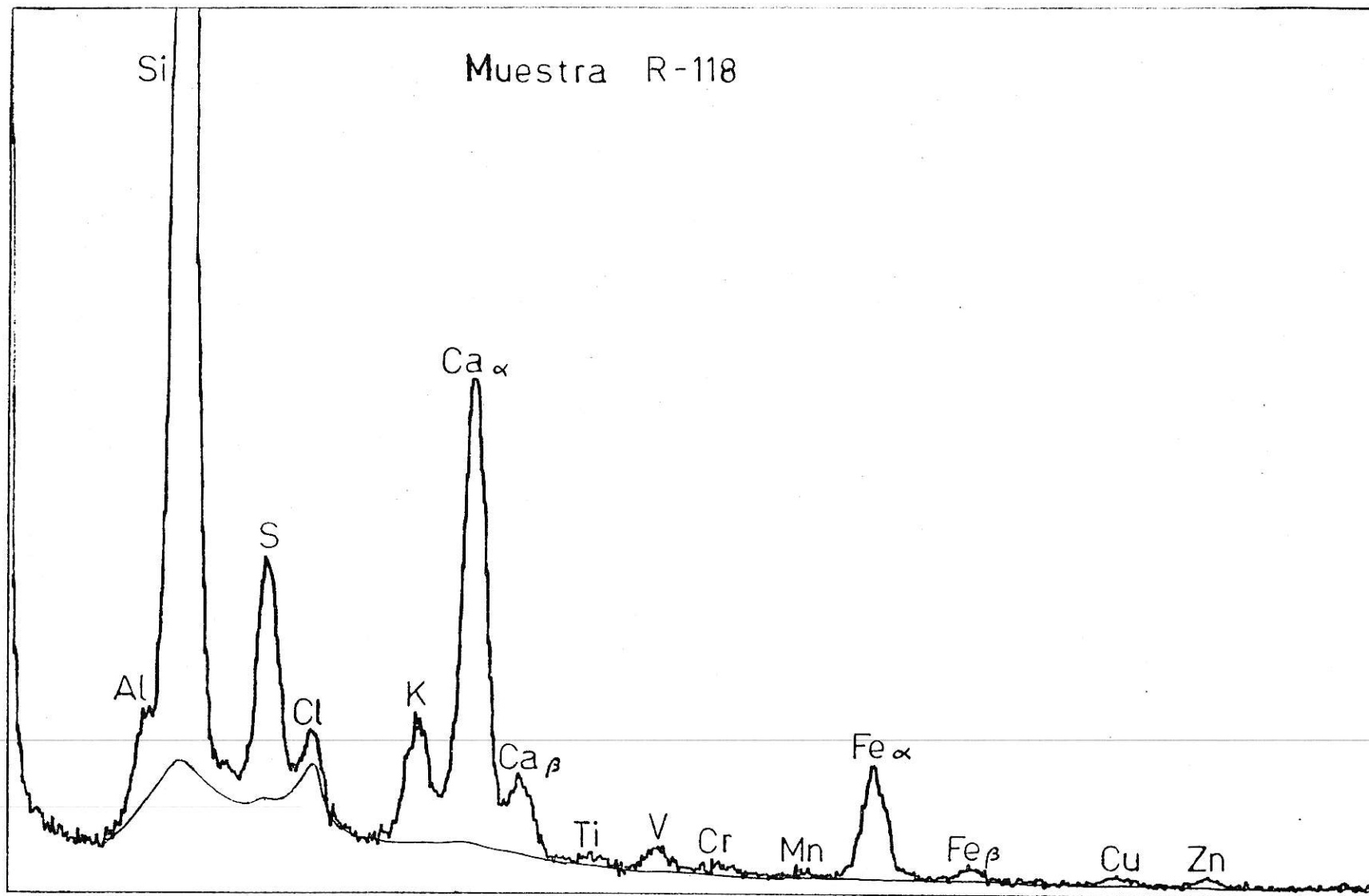


Fig. 17





do al elemento  $j$  en la muestra, es el área del o los peaks del elemento  $j$  en el espectro. Es decir, el área bajo la curva, habiendo descontado previamente el background.

La forma funcional más comunmente usada para representar los peaks en un espectro obtenido al usar un detector semiconductor, es la distribución Gaussiana (54-58).

Macnelles y Campbell (57) encontraron que la función que mejor se ajusta a los peaks producidos por un detector de Si(Li) es la función de "Robinson modificada", que consiste en una Gaussiana principal acompañada de otra Gaussiana pequeña, corrida hacia la zona de bajas energías, de ancho independiente. En lenguaje matemático esta función es:

$$f_i = A \exp \left[ \frac{-(i-m)^2}{2\sigma^2} \right] + D \exp \left[ \frac{-(i-m+p\sigma)^2}{2\sigma'^2} \right] \quad (4.4)$$

$f_i$ : cuentas en el canal  $i$

$p\sigma$ : separación de ambas Gaussianas

$\sigma'$  independiente de  $\sigma$ ,  $A \gg D$ .

Sin embargo, estos autores enfatizan que para el cálculo de intensidades ha de incluirse sólo la Gaussiana principal (centrada en  $m$ ) puesto que la segunda proviene de fotones que han sufrido scattering fuera del cristal Si(Li).

Nuestros propios resultados experimentales muestran lo bien que se ajusta la distribución Gaussiana a los datos reales: Se estudió nueve espectros que contienen peaks aislados, en un fondo parejo, con energías entre 1.49 y 8.63 Kev, correspondientes a líneas  $K_\alpha$  de los elementos: Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu y Zn. Se descontó el background de acuerdo a la línea base. Se midió la altura máxima  $H_0$  de cada peak y su ancho a media altura FWHM. El área se calculó como:

$$A_c = \sqrt{2\pi} H_0 \sigma = 1.06446 H_0 \langle \text{FWHM} \rangle, \quad (4.5)$$

que es el área de una Gaussiana de altura  $H_0$  y desviación



standard  $\sigma = 0.42466 \langle \text{FWHM} \rangle$ . Se determinó  $A_m$  como la suma de todas las cuentas que caen bajo el peak. Los cuocientes  $A_c/A_m$  resultan ser muy próximos a 1, como lo muestra la figura 18, lo que indica que los peaks realmente tienen una forma Gaussiana. Las principales causas de la desviación de los resultados creemos que son la interferencia con el peak de líneas  $K_\beta$  y la presencia de la Gaussiana secundaria, ya mencionada,; también la forma de descontar el background y la incerteza estadística.

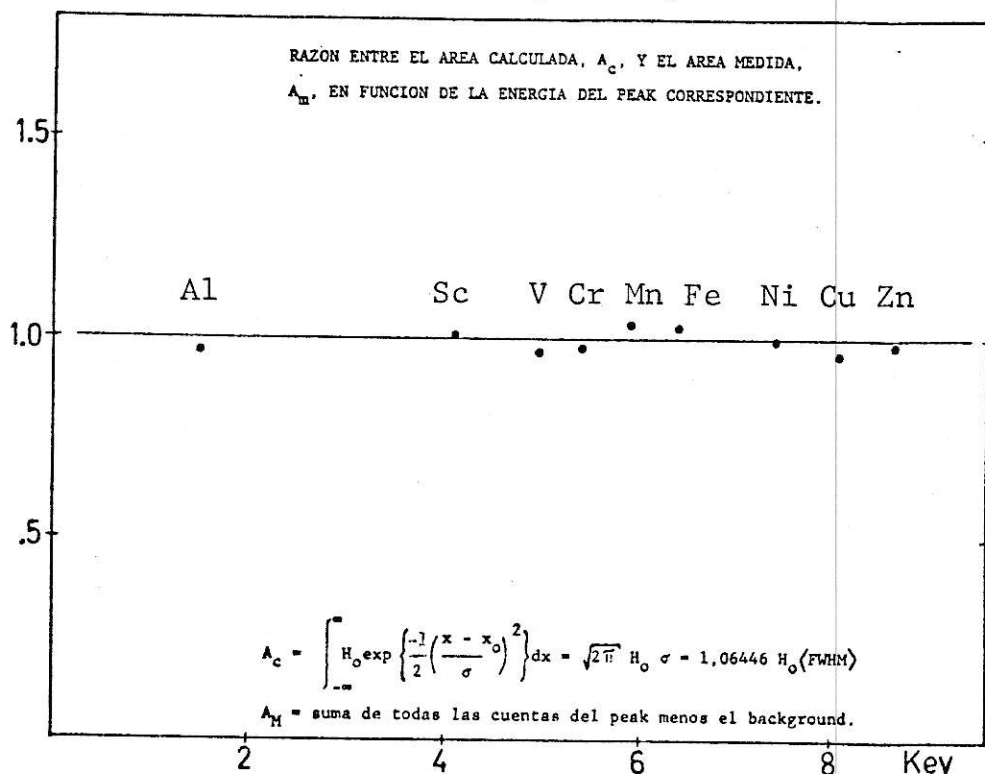


Fig. 18

La variación del ancho a media altura de los peaks en función de su energía resulta ser casi lineal en el rango de energías de interés, para este tipo de detectores (55,56). Entonces conociendo los anchos a media altura  $\langle \rangle_1$  y  $\langle \rangle_2$  de los peaks de 6.40 y 14.41 Kev respectivamente, del espectro de  $^{57}\text{Co}$  (Fig. 11) más cercano a la fecha de irradiación de la muestra, podemos tener el ancho a media altura  $\langle \rangle$  a cualquier energía E. La relación de linealidad es:



$$\frac{\langle \rangle - \langle \rangle_1}{E(\text{Kev}) - 6.40} = \frac{\langle \rangle_2 - \langle \rangle_1}{14.41 - 6.40} ,$$

lo que lleva a una expresión para el ancho a media altura a una energía E:

$$\langle \rangle = \frac{\langle \rangle_2 - \langle \rangle_1}{8.01} \{E(\text{kev}) - 6.40\} + \langle \rangle_1 \quad (4.6)$$

Se confeccionó una tabla con los datos de las calibraciones tomadas con fuente de  $^{57}\text{Co}$  dentro del período en que fueron analizadas las muestras. En ella se lista: la fecha de obtención del espectro, los anchos a media altura  $\langle \rangle_1$  y  $\langle \rangle_2$  que se midieron, el número de cuentas bajo el peak mayor y la razón  $\langle \rangle_1/\langle \rangle_2$ , que no varía mucho en el transcurso del tiempo. Esta tabla nos sirvió para calcular el ancho de peak  $\langle \rangle$  en el espectro de una muestra, tomando los espectros de  $^{57}\text{Co}$  más próximos a la fecha de irradiación de ésta.

Toda área bajo el peak en este trabajo se calculó como  $A_c = 1.06446 H_0 \langle \text{FWHM} \rangle$ .

Existen otras formas de medir las áreas, como ser el método del "área total" y el método "Covell" (60).

El método del área total consiste en integrar el número de cuentas bajo la curva entre el borde inicial y final del peak, restando todas las cuentas que quedan por debajo de la línea recta que une estos bordes (ver figura 19,a). Matemáticamente:

$$\text{área} = \sum_{t=i+1}^{f-1} C_t - (C_i + C_f)(f - i)/2$$

$C_t$  : número de cuentas en el canal  
 $t$   
 $i$  : canal inicial  
 $f$  : canal final



El criterio para determinar los bordes del peak, es que en estos puntos la diferencia entre cuentas consecutivas debe ser menor que la incerteza estadística, es decir:

$$C_{f+1} - C_f < \sqrt{C_f}$$

$$C_{i+1} - C_i < \sqrt{C_i}$$

El método Covell para el cálculo del área consiste en tomar un número constante  $n$  de canales hacia cada lado del centro del peak (canal  $\tau$ ) y considerar sólo las cuentas que quedan sobre la recta que une los puntos extremos (ver figura 19,b). Esto equivale a considerar una fracción del área de cada peak. Sólo en el caso que el ancho de los peak no varíe, esta fracción será una constante. Algebraicamente:

$$\text{área} = \sum_{t=\tau-n}^{\tau+n} C_t - (n + 1/2) (C_{\tau+n+1} + C_{\tau-n-1})$$

Estos dos últimos métodos para medir el área son imprecisos cuando la forma del peak está "deformada" por la interferencia con otros peak próximos a él. En un espectro típico, ningún peak se encuentra totalmente aislado de los demás. Incluso en un cálculo del área a partir de una curva ajustada paramétricamente, por algún método iterativo como el de cuadrados mínimos, la determinación de las interferencias es un cálculo complicado que requiere de varias hipótesis.

#### 4.4 Interferencia de Peaks.

El problema de las interferencias consiste en la evaluación de la contribución de líneas vecinas en la determinación del área de peak de una determinada línea espectral. Aquí debemos distinguir dos casos: 1) cuando las energías son tan próximas que los peaks no alcanzan a ser resueltos. 2) cuando los peaks están resueltos pero la presencia de uno afecta la medida del área del otro. En el primer caso, la





distorsión es el crecimiento del peak, que mantiene su posición y su ancho a media altura. En el segundo caso, se altera la forma original gaussiana del peak,

Cuando hay interferencia de otros peaks, el área que se calcula del peak por cualquiera de los métodos descritos, resulta ser incorrecta. Sin embargo, con la forma que nosotros calculamos las áreas, usando el producto del ancho y la altura del peak, resulta fácil descontar la contribución de algún peak vecino, puesto que la altura no se afecta tanto como el área del peak con la presencia de un peak vecino, lo que se determinó numéricamente (ver Tabla II en el Apéndice).

La figura 20 muestra las principales líneas espectrales, en función de la energía, que aparecen en un análisis típico. Con traza delgada se han dibujado las líneas que resultan menos intensas, de acuerdo a su sección eficaz y a la abundancia del elemento en la muestra.

El ancho promedio típico de los peaks es de 185 ev. Con este dato y con ayuda de la Tabla II (Apéndice), además de un conocimiento de las intensidades relativas, se encuentra que los únicos casos importantes de interferencia son el caso del Br y Al (líneas  $L_{\alpha}$  y  $K_{\alpha}$ ) y el caso del S y Pb (líneas  $K_{\alpha}$  y  $M_{\alpha}$ ). Por ejemplo, en la muestra FA-149, los peaks del Potasio ( $K_{\alpha}$ , 3.312 Kev) y el Calcio ( $K_{\alpha}$ , 3.690 Kev) están separados por dos anchos medios y sus alturas están en la razón 1/2, con esto la influencia en la medida de la altura de uno y otro peak es menor al 1 por mil.

En el caso de las interferencias Br-Al y S-Pb las energías son tan próximas que los peaks no alcanzan a ser resueltos. La superposición de dos peak correspondientes a líneas muy próximas resulta en un nuevo peak de área igual a la suma de las anteriores. Basta con descontar el área de una línea, al área total, para conocer el área de la otra línea que se superpone.



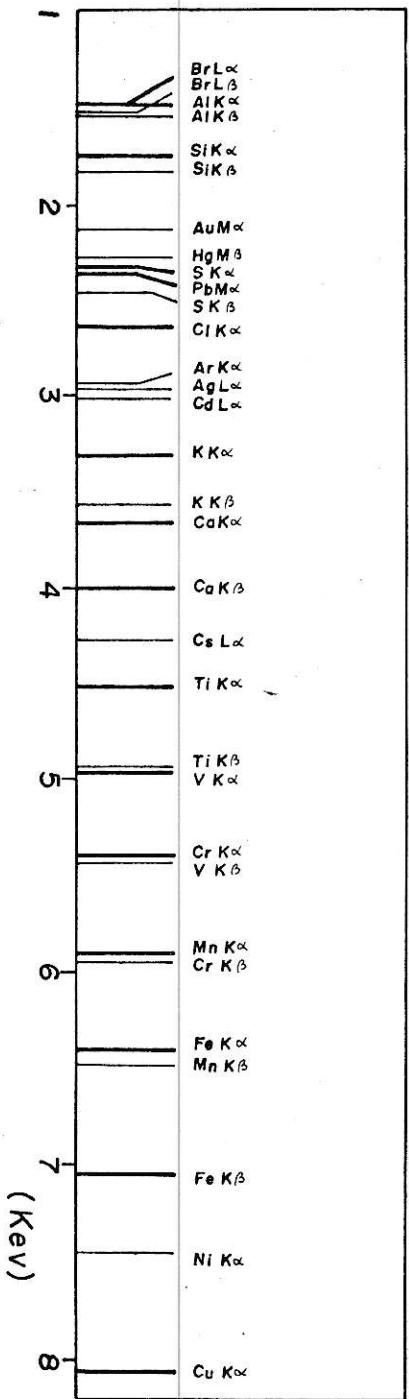


Fig. 20

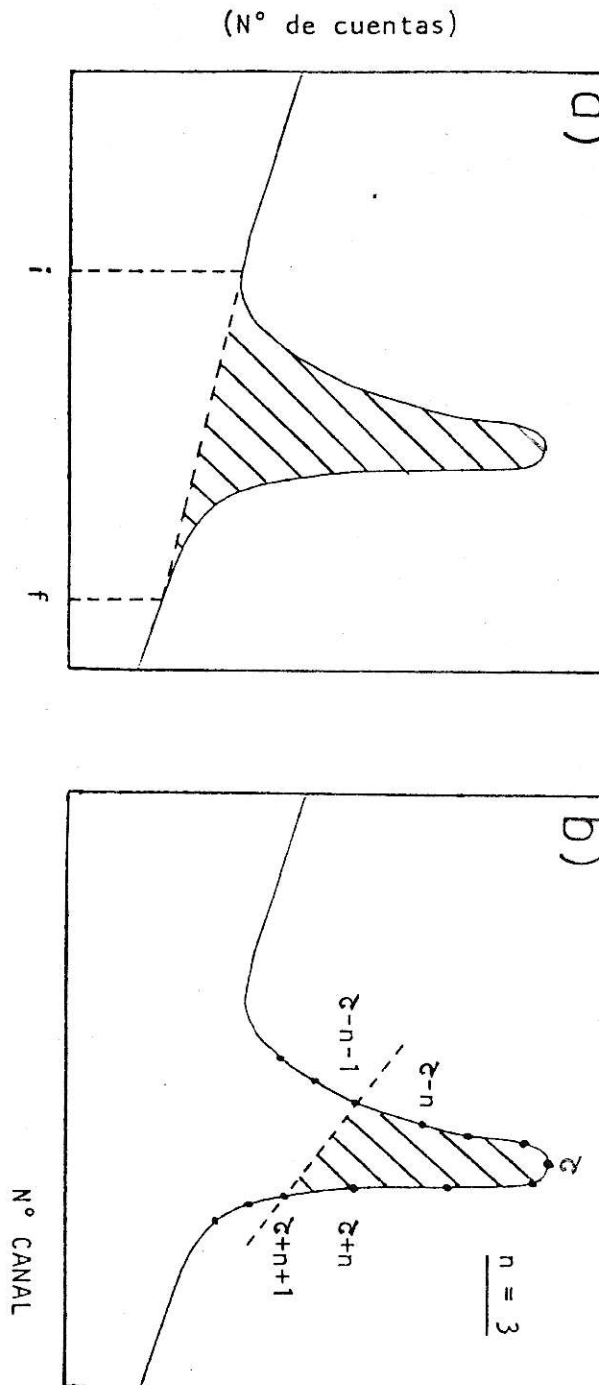


Fig. 19 (Figs. 4 y 5, Ref. 60)



Para conocer las áreas  $L_\alpha$  del Br y  $M_\alpha$  del Pb, que hay que descontar en los peaks  $K_\alpha$  del Al y del S, recurrimos al análisis realizado sobre las mismas muestras con el método  $\gamma$ -XRF. Con éste se determinan las concentraciones de Br y Pb presentes en la muestra, como se describe más adelante, en la deducción de (4.17) y (4.18). Conocidas las concentraciones de Br y de Pb,  $t_{Br}$  y  $t_{Pb}$ , se puede deducir a partir de la fórmula general (4.1), con los parámetros adecuados, los números de fotones detectados al excitar con deuterones las líneas  $L_\alpha$  del Br y  $M_\alpha$  del Pb:

$$N_{BrL_\alpha}^{deut.} = \frac{1}{4\pi A_{Br} M} t_{Br} \Delta\Omega (\sigma_{BrL_\alpha}^{emis})^{deut.} T_{BrL_\alpha} \epsilon_{BrL_\alpha} N_o \quad (4.7)$$

$$N_{PbM_\alpha}^{deut.} = \frac{1}{4\pi A_{Pb} M} t_{Pb} \Delta\Omega (\sigma_{PbM_\alpha}^{emis})^{deut.} T_{PbM_\alpha} \epsilon_{PbM_\alpha} N_o$$

#### 4.5 Sección Eficaz de Producción.

Otra variable que debe ser evaluada para la determinación cuantitativa en un análisis PIXE, es la sección eficaz de producción de las distintas líneas de emisión que aparezcan con un cierto número de cuentas en el espectro.

La sección eficaz de ionización de las líneas K y las L se determinó con el procedimiento de Hansteen et al. (61). Se usa una expresión deducida a partir de la Aproximación Semi-clásica, en un modelo de trayectoria recta para el proyectil. La sección eficaz total de ionización de la capa A, con números cuánticos  $n$ ,  $\ell$  y  $j$ ; viene dada por

$$\sigma_A = \mu_{n\ell}(\theta_A, X_A) \frac{2j+1}{2\ell+1} \frac{1}{Z_A^2 \theta_A} F_{n\ell}(X_A). \quad (4.8)$$



Los factores  $\mu_{nl}$  y  $F_{nl}$  han sido evaluados por métodos numéricos y aparecen tabulados en función de las variables  $\theta_A$  y  $X_A$ ;  $\theta_A = E_B(A)n^2/13.6 Z_A^2$ ;  $X_A = Z_A \theta_A/nE^{1/2}$ ,

$Z_A$ : número atómico apantallado del elemento.  
 $E_B(A)$ : Energía de ionización de la capa A.  
 $E$ : Energía del Proyectoil

Los valores de  $\sigma_A$  se multiplican por los correspondientes valores de Yield de fluorescencia dados por Bambynek et al. (62), para obtener la sección eficaz de emisión del elemento  $j$ , que es la que aparece en la fórmula fundamental del análisis (4.1).

Los resultados así obtenidos se confrontaron con mediciones experimentales y cálculos teóricos de sección eficaz de Sera et al. (38), Merzbacher y Lewis (39), Akselsson y Johansson (63), Busch et al. (64) y datos recopilados por Mayer y Rímini (59). Los valores de  $\sigma_L$  y  $\sigma_M$  del Pb dados por Busch, fueron especialmente útiles en el cálculo de la interferencia del Pb con el S y, como veremos, en el ajuste de la curva de eficiencia del detector.

En nuestros espectros aparecen peaks de una sola capa por cada elemento  $j$ . Por lo tanto, consecuentemente con usar una sección eficaz total de la capa, el valor de  $n_j$  que entra en el cálculo de las concentraciones, debe ser el correspondiente a la suma de las áreas de los peaks de esa capa. En el caso del Ca y del Fe se miden separadamente las contribuciones  $K_\alpha$  y  $K_\beta$ , en el caso del Si y del Al las líneas K aparecen como un solo peak casi monoenergético. En los otros casos la contribución  $K_\beta$  hay que estimarla de acuerdo a los valores publicados para la razón de intensidades  $K_\beta/K_\alpha$ . Algunos valores predichos por Scofield aparecen en la referencia 65, y son:





0.013(Al), 0.029(Si), 0.066(S), 0.121(K), 0.132(Ca), 0.134(Cr) y 0.139(Fe).

#### 4.6 Angulo Sólido.

El factor  $\frac{\sigma \Delta \Omega}{4\pi}$  que aparece en la fórmula fundamental, (4.1), es el resultado de la integración  $\int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$  extendida al ángulo sólido  $\Delta \Omega$  que sustenta el detector respecto a la fuente de emisión, que es la muestra. En este cálculo se hace uso del hecho que la radiación-x emitida por la muestra es, en buena aproximación, isotrópica (36), y por tanto la sección eficaz diferencial es  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi}$ .

El ángulo sólido se puede expresar en función del área del detector y de la distancia que lo separa de la muestra:

$$\Delta \Omega = \text{sen} \theta \Delta \theta \Delta \varphi = \frac{\Delta A}{r_0^2} \quad (4.9)$$

En la medición de la distancia  $r_0$  se consideró la longitud desde el centro del blanco hasta la pared de la cámara-x (12.2 cm), el espesor de ésta (1.2 cm), la separación entre las ventanas de la cámara-x y el detector (0.3 cm) y la distancia nominal entre el cristal y la ventana de Be (0.3 cm).

El valor dado por el fabricante del detector para el área del cristal de Si(Li) es  $\Delta A = 30 \text{ mm}^2$ , lo que implica un diámetro de 6.18 mm.

La importancia que tiene la medida del área del detector en el análisis cuantitativo nos llevó a hacer nuestra propia determinación de la superficie efectiva del cristal, en la detección de fotones que inciden frontalmente. Una fuente radioisotópica de  $^{55}\text{Fe}$  se colocó en el extremo de un colimador de 48 mm de longitud con un agujero de 1 mm (figura 21,a). Se dibujaron ejes "x" e "y" en la cara externa del detector, centrados respecto a la ventana de Be. El colimador con la fuente de  $^{55}\text{Fe}$  está solidario a un sistema de vernier con desplazamientos vertical y horizontal y una incerteza de 0.1 mm en la



posición. El detector y el colimador son coaxiales al eje z y están muy próximos ( $\sim 2$  mm de separación). Con el haz de fotones colimado, proveniente de la fuente de  $^{55}\text{Fe}$ , se hizo un barrido perpendicular a la ventana del detector a través de los ejes coordenados x e y, y de los ejes diagonales (xy) y (-xy). Se tomó la lectura de las cuentas colectadas en tiempos de 200 y 400 seg. en posiciones desplazadas 1 mm, en los ejes x e y, y 1.41 mm, en los ejes diagonales. Estas cuentas son esencialmente fotones de líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  del Mn que alcanzan a ionizar el cristal Si(Li). El sondeo a través del eje x y del eje y se repitió dos veces.

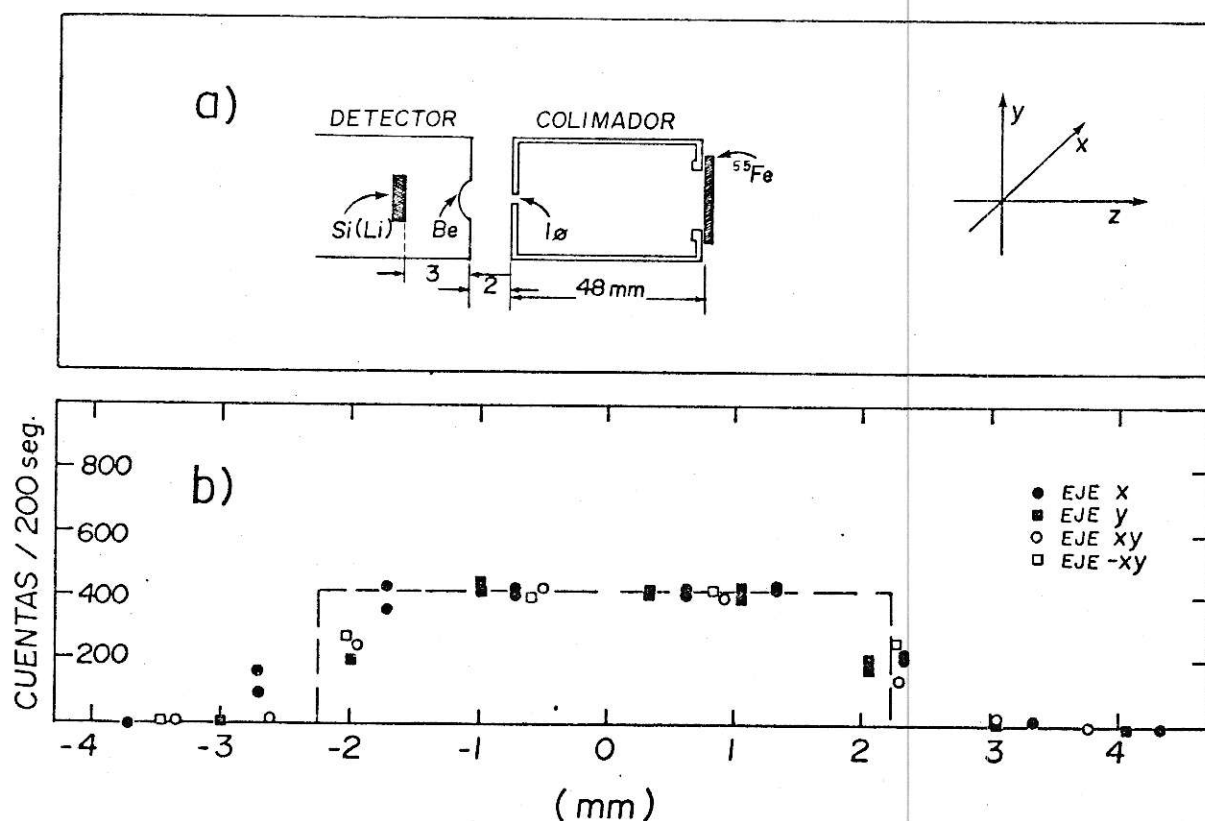


Fig. 21

La figura 21,b) presenta el número de cuentas obtenido, nor-



malizadas a un tiempo de 200 seg., en función de la posición a través de los distintos ejes. La línea de trazos indica el tamaño estimado del cristal, que equivale a un cristal circular de diámetro  $4.5 \pm 0.4$  mm (la incerteza se estimó por la dispersión de los valores a media altura) y consecuentemente a un área de  $16 \pm 2$  mm<sup>2</sup>.

El haz de deuterones es perpendicular a la línea que une el centro del blanco con el detector, la abertura del colimador del haz es de 4 mm x 4 mm y la distancia entre el centro del blanco y la superficie del cristal es  $r_0 = (140 \pm 2)$  mm. Esto hace que los rayos-x emitidos por la muestra, al ser irradiada con los deuterones, provengan de una zona cuyos puntos extremos son  $r_1 = r_0 - \frac{\Delta r}{2}$  y  $r_2 = r_0 + \frac{\Delta r}{2}$ , con  $\Delta r = 4$  mm. Cada punto del blanco se encuentra a una distancia del detector  $r$  distinta, por lo tanto cada uno contribuirá con un valor distinto de ángulo sólido en la determinación de la concentración  $t_j$ . De modo que la concentración se obtendrá integrando, del siguiente modo:

$t_j = K \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{\Delta \Omega} \cdot \frac{dr}{\Delta r}$ , donde K contiene todos los otros términos que incluye la fórmula de  $t_j$ . Reemplazando  $\Delta \Omega$  e integrando:

$$t_j = K \int_{r_1}^{r_2} \frac{r^2}{A} \frac{dr}{\Delta r} = \frac{K}{3A\Delta r} (r_2^3 - r_1^3),$$

Se obtiene un valor equivalente de ángulo sólido:

$$\frac{3A\Delta r}{r_2^3 - r_1^3} = \frac{3(16 \pm 2 \text{ mm}^2)4 \text{ mm}}{(142 \pm 2 \text{ mm})^3 - (138 \pm 2 \text{ mm})^3} = 8.16(1 \pm 0.13) 10^{-4} \text{ Sr}$$

#### 4.7 Factor de Transmisión

El factor de Transmisión  $T_j$  de los fotones provenientes de alguna línea del elemento  $j$  se calcula haciendo uso de los coeficientes de absorción  $\mu_i$  y los espesores  $X_i$  de los distintos materiales que atraviesa dicha radiación antes de llegar



al detector:

$$T_j = \exp(-\sum \mu_i X_i) = \exp(-\sum \frac{\mu_i}{\rho_i} \rho_i X_i) \quad (4.10)$$

El cuociente  $(\mu_i/\rho_i)$  define el coeficiente de absorción másico ( $\rho$  es la densidad del material) y se deduce a partir de la sección eficaz de absorción total como:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sigma_{Tot} \frac{N_o}{A} \quad (4.11)$$

en que  $N_o = 6.022 \times 10^{23}$  áts/mol es el número de Avogadro,  $A$  es el peso atómico del material y  $\sigma_{Tot}$  proviene de la suma de los efectos fotoeléctricos, scattering coherente y scattering incoherente:

$$\sigma_{Tot} = \sigma_{fe} + \sigma_{coh} + \sigma_{inc}$$

La determinación del factor de transmisión  $T_j$  se realizó a partir de los valores obtenidos por Veigele (66) para la sección eficaz total de absorción  $\sigma_{Tot}$ , a distintas energías incidentes, sobre los distintos elementos químicos. Otras tablas (59,67) de valores obtenidos para los coeficientes de absorción  $\frac{\mu}{\rho}$  sirvieron para probar la exactitud de los resultados. Fue necesario extrapolar los resultados a la energía exacta de las líneas de emisión analizadas.

Los distintos materiales que debe atravesar el fotón antes de llegar al detector son: la lámina de mylar que sella el vacío en la cámara-x y la capa de aire que separa las ventanas de mylar y de Be del detector. El paso a través de la lámina de Be está considerado en la eficiencia del detector. El aire dentro de la cámara-x está suficientemente enrarecido como para despreciar su efecto. Estamos dentro del límite que define un blanco delgado, por tanto despreciamos efectos de autoabsorción, la absorción que se produce en la muestra misma del fotón emergente.





El mylar y el aire son materiales compuestos de distintos elementos. El coeficiente de absorción másico para un material compuesto es (68):

$$\frac{\mu}{\rho} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 \omega_1 + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 \omega_2 + \dots \quad (4.12)$$

en que  $\omega_1, \omega_2, \dots$  son las fracciones de peso de cada componente respecto al peso total, por unidad de volumen.

La fórmula del mylar es  $C_{10}H_8O_4$ , por lo tanto

$$\omega_C = \frac{10 A_C}{10A_C + 8A_H + 4A_O} = 0.625, \quad \omega_H = \frac{8 A_H}{10A_C + 8A_H + 4A_O} = 0.042,$$

$$\omega_O = \frac{4 A_O}{10A_C + 8A_H + 4A_O} = 0.333.$$

en que  $A_C, A_H, \dots$  son los pesos atómicos.

El valor de la densidad del mylar  $\rho_M$  está en el rango 1.380 - 1.395 g/cm (69).

El espesor  $X_M$  de la ventana de mylar se midió con un micrómetro para tener una estimación, luego, por pesada de un trozo de área conocida resultó ser de  $(7.42 \pm 0.04)10^{-4}$  cm.

Con esto, la transmisión a través del mylar es:  $\exp\{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M \rho_M X_M\} = \exp\{-\left(1.03 \times 10^{-3} \frac{g}{cm^2}\right)\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M\}$ , en que hemos despreciado la incerteza en el valor de  $\rho_M X_M$ , que es menor que el 1%,  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M$  se determina para cada energía de fotón incidente.

El aire está compuesto principalmente por N, O y Ar; en los porcentajes de 78.04%, 21.02% y 0.94% respectivamente (68). Así es que usando la ecuación (4.12):

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A = 0.780\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_N + 0.210\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O + 0.009\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ar}$$



La densidad del aire en condiciones normales (68) es  $0.001293 \text{ g/cm}^3$  y el espesor estimado que atraviesa el fotón es de  $0.3 \text{ cm}$ , lo que da para la transmisión en el aire:

$$\exp \left\{ - \left( 3.88 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right) \cdot \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{A}} \right\}$$

Finalmente resulta el factor de transmisión:

$$T_j = \exp \left\{ - \left( 1.03 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right) \cdot \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{M}} - \left( 3.88 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right) \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{A}} \right\}$$

#### 4.8 Eficiencia del Detector

La eficiencia del detector es la capacidad de respuesta de éste ante la llegada de un fotón y es una función de la energía incidente. El valor de eficiencia  $\epsilon_j$ , que entra en el cálculo de la concentración del elemento  $j$ , puede obtenerse de tres formas distintas:

- 1) La eficiencia nominal, es el valor obtenido de acuerdo a las curvas proporcionadas por el fabricante. Estas curvas aparecen en la figura 10. En nuestro caso, seleccionamos la correspondiente a una ventana de Be de  $0.025 \text{ mm}$ , que es el espesor nominal.
- 2) La eficiencia calculada. La eficiencia se puede obtener a través de una expresión que debe incluir los parámetros que caracterizan al detector. E. Wood et al. (70) proporciona una expresión para calcular la eficiencia de un detector de Si(Li). Si excluimos el efecto del ángulo sólido, que se calcula aparte, y no despreciamos la absorción de los fotones en la superficie de contacto de Au en el cristal, dicha expresión toma la forma:

$$\epsilon = \exp \left\{ - \left( \frac{\mu t}{\rho} \right)_{\text{Be}} - \left( \frac{\mu t}{\rho} \right)_{\text{Au}} - \left( \frac{\mu t}{\rho} \right)_{\text{SiM}} \right\} \left[ 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\mu_{\text{fe}} t}{\rho} \right)_{\text{SiA}} \right\} \right] \quad (4.13)$$

en que  $t$  es el espesor de la capa,  $\mu/\rho$  y  $\mu_{\text{fe}}/\rho$  son los coeficientes de absorción másico total y fotoeléctrico; y Be, Au, SiM, SiA se refieren a la capa de berilio, de oro, capa muerta



y capa activa del cristal de silicio.

3) Curva experimental de eficiencia. Esta curva se determina generalmente a partir de las intensidades absolutas de emisión de rayos X o  $\gamma$  de varias fuentes radioactivas calibradas en intensidad, en relación con el número de cuentas registradas en el detector. Ocurre que normalmente la información sobre la fabricación y montaje de la fuente es incompleta, lo que acarrea una indeterminación en el valor absoluto de la intensidad.

Un camino diferente escogimos para determinar nuestra curva experimental de eficiencia, que adoptamos finalmente como base para determinar los valores de  $\epsilon_j$  en el análisis cuantitativo. Este consistió en utilizar la misma fórmula fundamental del análisis cuantitativo pero en un sentido inverso, es decir, se determinan experimentalmente todos los parámetros que ella encierra excepto  $\epsilon_j$ , que queda como incógnita.

Se irradió una lámina de mylar cubierta con un baño de Plomo de 0,38  $\mu\text{m}$  de espesor con una carga total de 2  $\mu\text{C}$  lo que llevó a la obtención de un espectro con tres peaks bien diferenciados: el peak M, el  $L_\alpha$  y el  $L_\beta$  del Pb, cuyas áreas fueron respectivamente de 170441, 4777 y 2860 cuentas.

Las energías de las líneas L del Pb (10.5 y 12,6 Kev) caen en una zona en que la eficiencia es del 100% para un rango amplio de valores de los parámetros del detector.

La hipótesis de que la eficiencia  $\epsilon_{L_{\alpha,\beta}}$  es del 100% permite reducir en un buen grado la incerteza en el cálculo de la eficiencia  $\epsilon_M$ , puesto que ésta se puede calcular a partir del cociente  $\epsilon_M/\epsilon_L$  lo que hace que al usar la fórmula (4.1) se cancelen todas las variables que son comunes, quedando finalmente:

$$\frac{\epsilon_M}{\epsilon_{L_{\alpha,\beta}}} = \frac{T_{PbL_{\alpha,\beta}} \sigma_{PbL_{\alpha,\beta}}^{emis} n_{PbM}}{T_{PbM} \sigma_{PbM}^{emis} n_{PbL_{\alpha,\beta}}} \quad (4.14)$$

Las secciones eficaces de producción de las líneas L y M del Pb se extrajeron de los resultados obtenidos por Busch



et al. (64). La sección eficaz resulta ser una función de la energía,  $\sigma = \sigma(E)$ , que a su vez es función de la distancia de penetración,  $E = E(x)$ . El efecto de frenado de los deuterones en el Pb es importante de modo que la sección eficaz se calculó como

$$\sigma = \frac{1}{(E_1 - E_2)} \int_{E_1}^{E_2} \sigma(E) dE;$$

$E_1$  y  $E_2$  son las energías del deuterón al incidir y al emerger de la capa de Pb.

$n_{PbM}$  y  $n_{PbL}$  se obtuvieron como las áreas bajo el peak M y los peak L.  $\alpha, \beta$

En el coeficiente de transmisión está el efecto de la absorción de la ventana de mylar de la cámara-x, del ai-

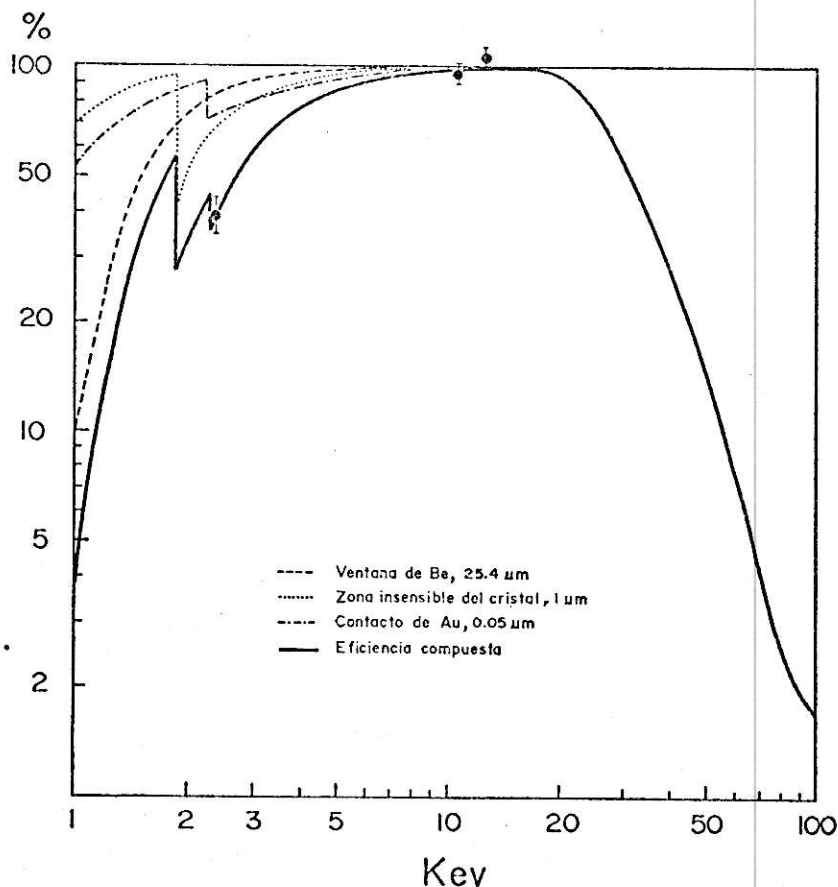


Fig. 22





re antes del detector y el efecto de autoabsorción en el blanco mismo, que en este caso no es despreciable.

$\epsilon_M$  se calculó a partir de la expresión (4.14) asumiendo que  $\epsilon_{L\alpha}$  y  $\epsilon_{L\beta}$  son del 100%; pero como éstos son valores experimentales existe una discrepancia entre ellos, lo que nos permitió estimar la incerteza en el valor de  $\epsilon_M$ .

Se encuentra la curva de eficiencia que mejor se ajusta a los resultados experimentales (figura 22). Para ello se introducen los valores adecuados del espesor de Be, ad Au, de SiM y SiA en la expresión dada para el cálculo de la eficiencia (ecuación 4.13).

Así, la curva de eficiencia experimental difiere de la curva del fabricante en forma apreciable (Fig. 10), lo que ocurre con frecuencia. Las causas de esta discrepancia pueden ser las siguientes (71):

- 1) Inexactitud en la determinación del espesor de la ventana de berilio.
- 2) El espesor de la capa muerta del cristal de Si(Li) crece lentamente con el tiempo de uso. A veces difiere hasta en 1 orden de magnitud con el valor que dá el fabricante (70).
- 3) La atenuación debida a la capa de contacto de Au no es fácil de precisar.
- 4) Corrientes de fuga en el aire enrarecido que rodea el cristal.
- 5) Daños en el cristal por la exposición directa a las partículas (deuterones) scatereadas en la muestra y otros puntos de la cámara-x.

El único parámetro que queda por determinar, en la determinación cuantitativa de la concentración  $t_j$ , es el número total  $N_0$  de deuterones que incidieron sobre el blanco durante la irradiación. Este ha sido medido a través de la carga registrada en el integrador, que ya se describió.



El paso de  $t_j$ , la concentración superficial de masa del elemento  $j$  en la muestra, a  $C_j$ , la concentración volumétrica del elemento  $j$  en suspensión en el aire muestreado, se obtiene a través de la relación

$$C_j = t_j \cdot [\text{MPS}] \cdot \frac{s}{m}$$

en que:  $[\text{MPS}]$  es el índice de material particulado en suspensión ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $s$  la superficie de la muestra y  $m$  la masa de la misma. Explícitamente se tiene al usar la (4.1):

$$C_j = \frac{4\pi \cdot A_j \cdot n_j}{\Delta\Omega \cdot N_o \cdot T_j \cdot \sigma_j^{\text{emis}} \cdot \epsilon_j} \cdot [\text{MPS}] \cdot \frac{s}{m} \quad (4.15)$$

#### 4.9 Incertezas

La determinación de las concentraciones lleva asociada una incerteza, debido a que cada parámetro que aparece en la fórmula anterior es una magnitud con incerteza.

La incerteza total, en todos los casos en que aparecen productos o divisiones de magnitudes de la forma  $A = \bar{A} \pm \Delta A$ , la hemos calculado según la fórmula:

$$\frac{AB}{C} = \frac{\bar{A}\bar{B}}{\bar{C}} \left\{ 1 \pm \left[ \frac{\Delta A^2}{\bar{A}^2} + \frac{\Delta B^2}{\bar{B}^2} + \frac{\Delta C^2}{\bar{C}^2} \right]^{1/2} \right\}$$

y en el caso de sumas o restas:

$$A + B - C = (\bar{A} + \bar{B} - \bar{C}) \{ 1 \pm (\bar{A} + \bar{B} - \bar{C})^{-1} [(\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 + (\Delta C)^2]^{1/2} \}$$

La incerteza en el valor del ángulo sólido  $\Delta\Omega$ , como se vió, fue estimada en un 13%. El error en la sección eficaz de producción  $\sigma_j^{\text{emis}}$  se estimó en 10%, de acuerdo a las discrepancias entre los autores consultados, aunque cada uno cita un valor inferior para la incerteza en sus resultados.

El valor del número total de cuentas en un peak se determina como  $n = 1.06446 H_o \langle \text{FWHM} \rangle$  ( $H_o$  altura del peak y  $\langle \text{FWHM} \rangle$  su ancho a media altura), por tanto la incerteza en  $n$  es debida a la de  $H_o$  y la de  $\langle \text{FWHM} \rangle$ .



La altura  $H_0$  se mide para cada peak como el número total de cuentas  $N_T$  menos el número de cuentas del background  $N_B$ , en el canal del centro del peak. La incerteza asociada a  $N_T$ , cuando no se ha hecho ningún tipo de ajuste de curva al peak gaussiano, es simplemente la incerteza estadística  $\sqrt{N_T}$ . El background se determina a partir del ajuste de un espectro de Kapton (con buena estadística) a los "valles" del espectro en estudio. En el peor de los casos, la incerteza en el background es  $\sqrt{N_B}$ , con  $N_B$  normalizado a las condiciones actuales. De este modo, el valor de  $H_0$  queda determinado por

$$H_0 = (N_T - N_B) \left[ 1 \pm \frac{\sqrt{N_T + N_B}}{N_T - N_B} \right], \quad (4.16)$$

notándose que la incerteza relativa crece considerablemente para peaks de escaso número de cuentas.

El ancho medio  $\langle \text{FWHM} \rangle$  de cada peak se determina a través de la relación lineal (4.6), usando los peaks del espectro de  $^{57}\text{Co}$  tomado más próximo a la irradiación de la muestra en cuestión. Los espectros de calibración obtenidos con fuentes de  $^{57}\text{Co}$  se toman con una buena estadística, lo que hace que la determinación de  $\langle \text{FWHM} \rangle$  sea bastante precisa.

Considerando un espectro de  $^{57}\text{Co}$  tomado con estadística pobre, de 1000 cuentas en el peak de 6.4 Kev y 300 en el de 14.4 Kev, y la indeterminación en la medida de la altura media, más la indefinición del borde a ambos lados de cada peak; el error que se cometa al calcular el ancho de cada peak es menor que el 1.5%. De tal forma que la indeterminación del ancho  $\langle \text{FWHM} \rangle$  se puede despreciar en el cálculo de la incerteza total.

El error que se asignó al valor del coeficiente de transmisión  $T_j$  es el debido a la variación que resulta de calcular  $\mu/\rho$  a través de las referencias 66 y 67. Esta discrepancia resulta ser mayor para radiaciones de bajas energías.

En la determinación la curva de eficiencia se llegó al valor de  $\epsilon = (39 \pm 4)\%$  para la línea M del Pb. Esto determina dos valores extremos para la eficiencia a dicha energía:



35% y 43%. La incerteza en el cálculo de la eficiencia se estimó como la discrepancia que resulta de usar la curva que se ajusta a uno y otro de estos valores extremos.

La incerteza en las magnitudes restantes del cálculo de  $C_j$  puede ser despreciada.

La figura 23 es un resumen del método de análisis empleado. Este es un diagrama en bloque de los pasos que se siguen en el análisis.

Como se vé, en algunos casos hay caminos alternativos. Una diferencia sustancial con el camino seguido por nosotros para el análisis, se introduce al usar standards. Estos son muestras patrones, de composición elemental y espesores conocidos, que se encuentran a disposición en forma comercial y también pueden ser realizadas en el laboratorio. El uso de standards está contemplado para trabajos futuros.

Todos los pasos anteriormente descritos para el análisis cuantitativo pueden ser totalmente automatizados por medio del uso del microcomputador existente en el laboratorio, estimándose que el análisis total de un espectro no duraría más de uno o dos minutos. Esta línea no se ha desarrollado más por no contar con la interfase necesaria para transpasar los datos digitalizados desde el multicanal al computador.

#### 4.10 Límite de Detección

El límite de detección (L.M.D.), puede definirse como el mínimo valor de concentración que puede ser detectado dentro de la incerteza intrínseca, asociada a la radiación de fondo. El mínimo número de cuentas  $n$  que se puede determinar en una región del espectro es del orden de la incerteza en el background  $\sigma_B$  en dicha región. El L.D.M. es, por tanto, la concentración que resulta de reemplazar un valor para  $n$  del orden de  $\sigma_B$  en la expresión general, (4.15).

Distintos criterios se usan en la determinación del L.D.M. Por ejemplo T.C. Chu et al. (72) reemplaza  $n = 3\sigma_B$  y  $\sigma_B = \sqrt{2N_B}$ , en que  $N_B$  es el número de cuentas del background; R. Woldseth (11) reemplaza  $n = 2\sqrt{N_B}$ . R.G. Flocchini





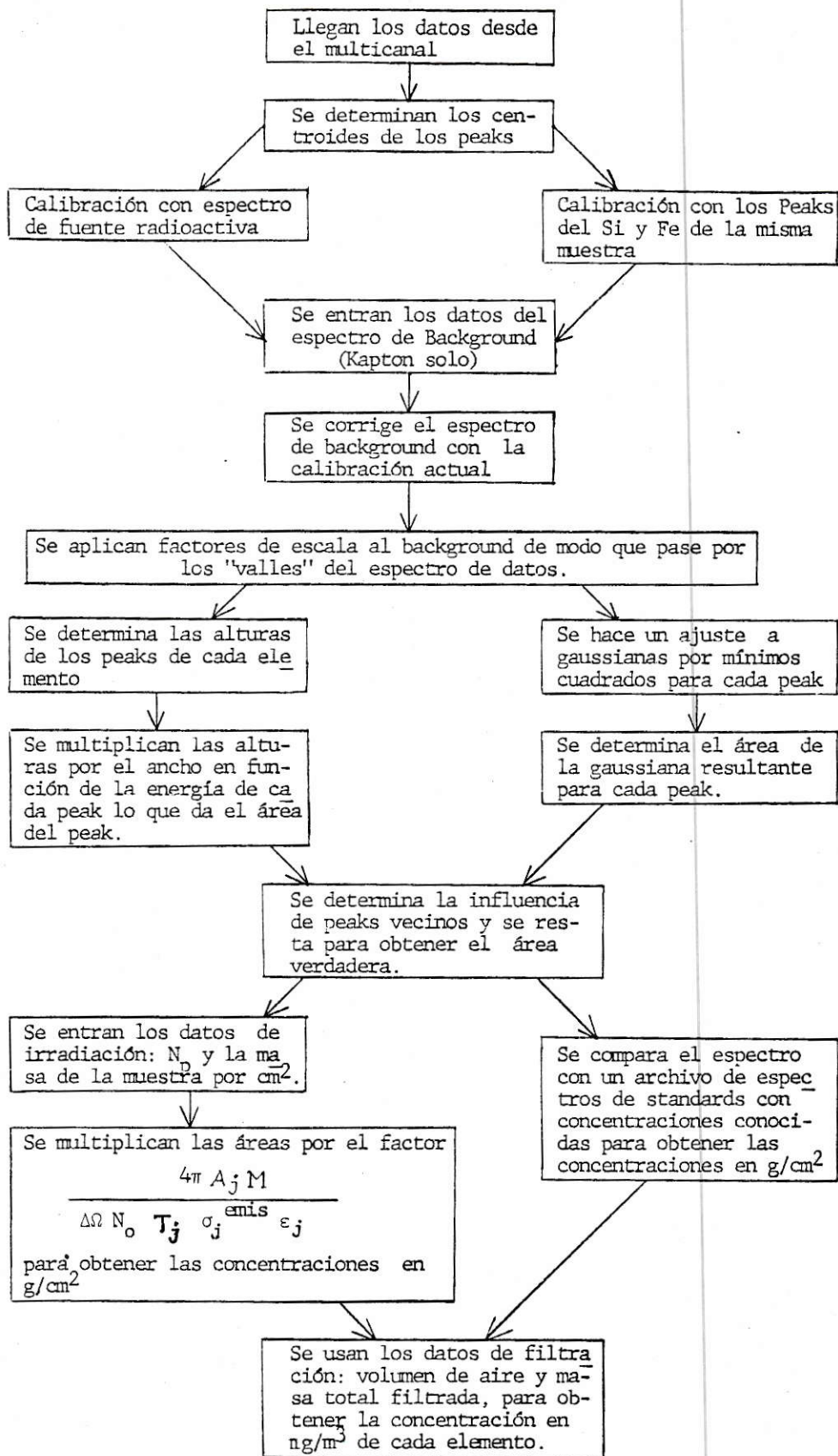


Fig. 23



et al. (83) usa  $n = 2\sqrt{N_B}$ , con  $N_B$  como el número de cuentas integrado a dos anchos a media altura en torno al centro del peak.

Nuestro método de medir el área de un peak por la ecuación (4.5) hace que  $n = \sqrt{2\pi}\sigma H_0 = 1.06446 \langle FWHM \rangle H_0$ , en que  $H_0$  es la altura y  $\sigma = 0.4266 \langle FWHM \rangle$  su desviación standard. Como se ha visto  $\langle FWHM \rangle$  se puede determinar con bastante precisión. Por tanto  $H_0$  tiene que ser del orden la incerteza  $\sigma_B$  asociada al número de cuentas del background  $H_B$ , en el canal correspondiente al centro del peak. Por seguir un criterio como los anteriores, hemos usado  $H_0 = 2\sigma_B$  para el L.D.M., es decir  $n = 2.13 \cdot \langle FWHM \rangle \cdot \sqrt{H_B}$ , si reemplazamos  $\sigma_B$  como la incerteza estadística de  $H_B$ .

En la fórmula general (4.15):

$$C_j = \frac{4\pi A_j M n_j}{\Delta\Omega \sigma_j^{emis} T_j \epsilon_j N_0} \cdot [\text{MPS}] \cdot \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

usamos  $n_j = 2.13 \langle FWHM \rangle_j \sqrt{H_{Bj}}$ ,  $\langle FWHM \rangle_j$  se obtiene de promediar sobre todas las muestras analizadas y se han utilizado además los siguientes valores standarizados:

$m = 1 \text{ mg}$  (masa de la muestra)

$[\text{MPS}] = 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (concentración total en suspensión)

$N_0 = 5 \mu\text{C}/e^- = 3.12 \times 10^{13}$  (número total de deuterones).

Usando para  $H_B$  los datos resultantes de una muestra de Kapton solo, irradiada el 20/11/81, con una carga total de  $5 \mu\text{C}$ , se obtiene como límite de detección para cada elemento los resultados registrados en la figura 24.

#### 4.11 Análisis Complementarios

Análisis complementarios de las muestras se realizaron con fluorescencia de rayos-X excitada por radiación X (XRF) y con fluorescencia excitada por radiación  $\gamma$  ( $\gamma$  - XRF), con equipos existentes en la Universidad de Santiago y en la



Comisión Chilena de Energía Nuclear.

Para la excitación por radiación  $\gamma$  se usó una fuente de  $^{241}\text{Am}$ , en modo directo, que produce una radiación característica de 59.6 Kev. La radiación X emitida por la muestra es recibida por un detector de Si(Li) que lleva la señal hasta un multicanal. En los espectros resultantes son factibles de ver líneas K del Fe y del Br y las líneas L del Pb. Esto último nos sirvió para determinar la concentración de Pb y Br en las muestras, en relación a la concentración de Fe ya determinada con PIXE. Un proceso computacional determina las áreas Covell de cada peak existente en el espectro. Usando estas

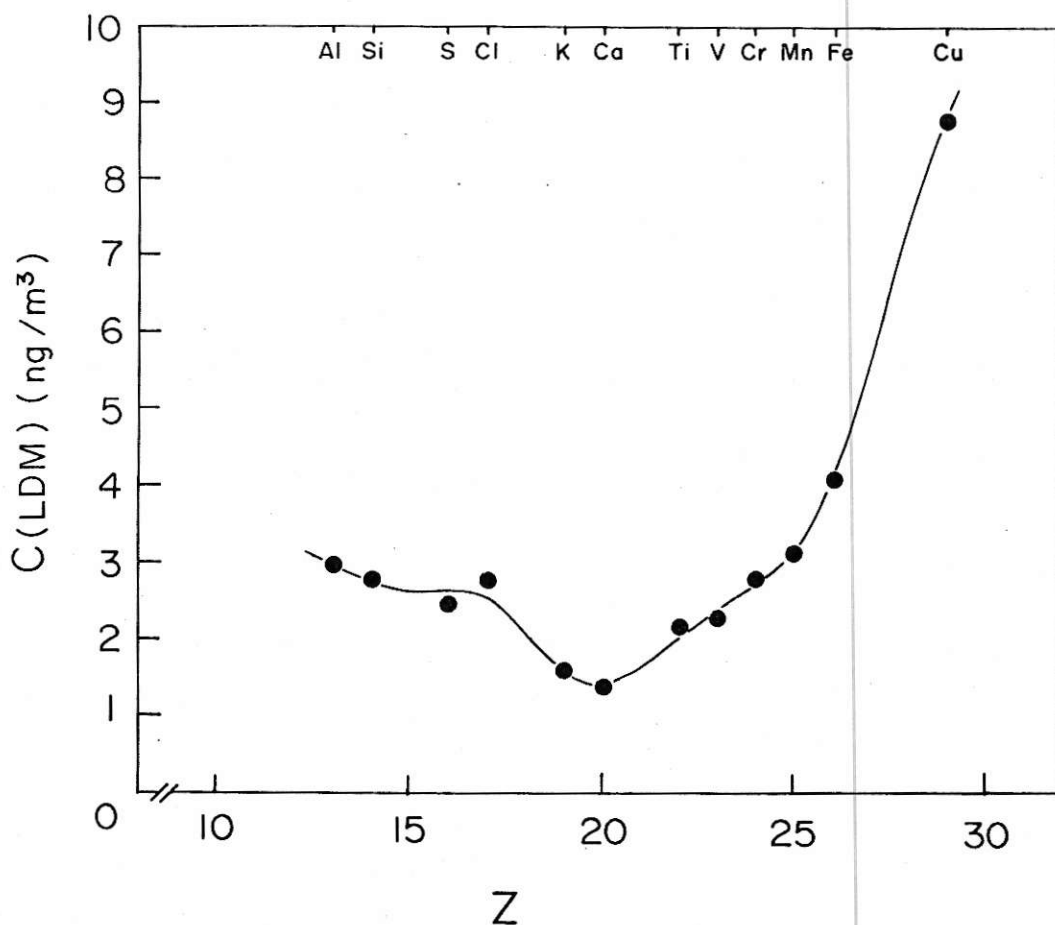


Fig. 24



áreas encontramos las razones  $(N_{\text{PbL}\alpha} / N_{\text{FeK}\alpha})$  del número de cuentas de la línea  $L_{\alpha}$  del Pb respecto al número de cuentas de la línea  $K_{\alpha}$  del Fe. El número de cuentas de una línea espectral, obtenido por la irradiación con un determinado  $\gamma$  incidente, es proporcional a la correspondiente sección eficaz de producción, a la concentración del elemento en la muestra y a la transmisión de los fotones en el aire antes de llegar al detector, y es inversamente proporcional al número másico del elemento. Además se sabe que la eficiencia del detector a estas energías es prácticamente del 100%. Entonces se tiene:

$$\left( \frac{N_{\text{PbL}\alpha}}{N_{\text{FeK}\alpha}} \right)_{\gamma} = \left( \frac{\sigma_{\text{PbL}\alpha}}{\sigma_{\text{FeK}\alpha}} \right)_{\gamma} \cdot \left( \frac{t_{\text{Pb}}}{t_{\text{Fe}}} \right) \cdot \left( \frac{T_{\text{PbL}\alpha}}{T_{\text{FeK}\alpha}} \right)_{\gamma} \cdot \left( \frac{A_{\text{Fe}}}{A_{\text{Pb}}} \right)$$

Usando los valores de sección eficaz de producción de fotones excitados con fuente de  $^{241}\text{Am}$  dados por Krause et al.

(73) y el hecho de que  $t_j$  es proporcional a  $C_j$ , con los valores de  $T$  obtenidos por la referencia 66, se tiene:

$$C_{\text{Pb}} = 0.468 C_{\text{Fe}} \left( \frac{N_{\text{PbL}\alpha}}{N_{\text{FeK}\alpha}} \right), \text{ en (ng/m}^3\text{)}. \quad (4.17)$$

De forma análoga se obtiene la concentración de Br en función del número de cuentas de las líneas  $K_{\alpha}$  del Br y del Fe y de la concentración de Fe:

$$C_{\text{Br}} = 0.236 C_{\text{Fe}} \left( \frac{N_{\text{BrK}\alpha}}{N_{\text{FeK}\alpha}} \right), \text{ en (ng/m}^3\text{)}. \quad (4.18)$$

En el caso de las muestras analizadas con XRF escogimos las que también habían sido analizadas con  $\gamma$ -XRF para hacer una determinación similar a la anterior, de la presencia de Pb y Br. Contábamos con los gráficos de los





espectros de cada muestra y además sabíamos el voltaje aplicado al tubo de rayos-X usado para la excitación. La energía de los fotones emitidos en el tubo queda determinada por la energía con que son acelerados los electrones. Con esto y con la estimación de las áreas de los peaks  $K_{\alpha}$  del Fe,  $K_{\alpha}$  del Br y  $L_{\alpha}$  del Pb, existentes en cada espectro, se podría haber intentado una determinación de la presencia de Pb y Br en las muestras. Esto último no fue posible por no contar con una determinación exacta de la distribución de intensidades de emisión del tubo, además de la información referente a la eficiencia y geometría del detector usado.



## 5.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Un porcentaje considerable de las muestras analizadas en este trabajo corresponde a zonas remotas de la Región Metropolitana, específicamente del Cajón del Maipo y Las Melosas.

Diferencias sustanciales hemos encontrado en los resultados de zonas rurales comparados con los de la zona urbana, en cuanto a índice de material particulado total en suspensión MPS y en cuanto a composición elemental.

La concentración del particulado total registrada en el centro de Santiago, en muchos casos excede en más de 10 veces la concentración de las zonas apartadas.

En cuanto a la composición elemental, la zona urbana presenta fundamentalmente los elementos registrados en las Tablas III y IV, en cambio en la zona rural se registró principalmente Si, S, Ca y Fe. La presencia de Azufre en la zona rural llama la atención por ser considerado este un elemento de origen antrópico. Pensamos que una causa podría ser la combustión en la Industria de la zona, además de un origen volcánico.

La figura 25 contiene el espectro resultante de la irradiación de una muestra proveniente del Centro de Santiago (FA-207) y una proveniente del Cajón del Maipo (FA-211). La escala vertical total en el primer caso es de 10100 cuentas y en el segundo es de 3500 cuentas.

La muestra Fa-207 (# 7) se obtuvo a partir del producto de una filtración obtenida por el SNS en su estación 4 de la comuna de Santiago, correspondiente al día 9 de Junio de 1981 con un índice MPS de  $753 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Se irradió con el haz normal de deuterones hasta una carga de  $2 \mu\text{C}$ .

La muestra FA-211 corresponde a una filtración de 53 horas, realizada por nosotros sobre un Nuclepore entre el 19 y el 21 de Enero de 1982 en la Bocatoma de Chilectra



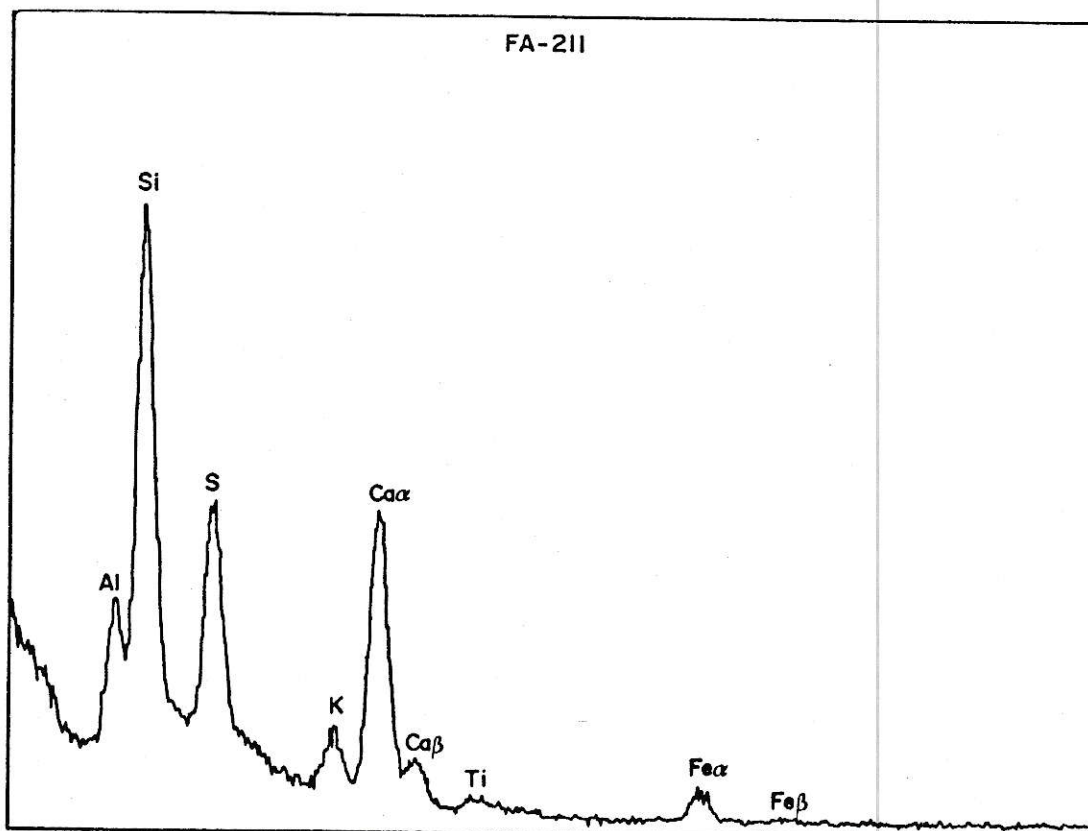
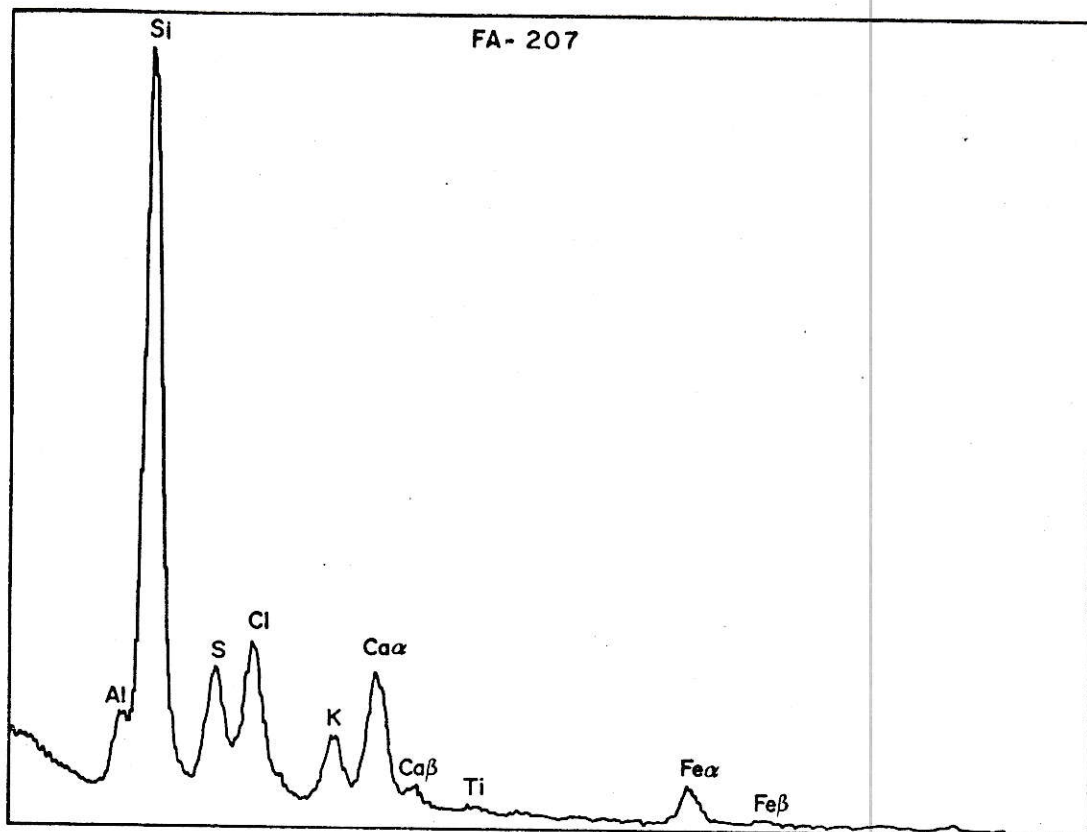


Fig. 25



existente entre El Volcán y Baños Morales, con un índice MPS promedio de  $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Esta muestra se irradió hasta alcanzar una carga total de  $5 \mu\text{C}$ .

Las figuras 26, 27 y 28 representan una comparación de tres métodos diferentes de análisis. Corresponden a la irradiación de la misma muestra FA-195, con deuterones, con rayos-X y con rayos- $\gamma$ ; la primera en nuestro Laboratorio y las restantes en laboratorios de la USACH y de COCHEN respectivamente. La muestra FA-195 (# 9) proviene de una filtración en el Centro de Santiago, en la estación 2 del S.N.S., el día 13 de Junio de 1981 con un índice de  $416 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Obsérvese que el espectro resultante del análisis PIXE, si bien abarca un rango menor de elementos, no está contaminado por peaks provenientes de la fuente misma de irradiación, como en los otros casos.

Se estudió sistemáticamente la composición elemental de 22 muestras provenientes de filtraciones del S.N.S. Estas 22 muestras constituyen 11 pares, elegidos de la siguiente forma:

De los días muestreados por el S.N.S. en los años 1979, 1980 y 1981 en estaciones del centro de Santiago, principalmente en la estación 2, se escogieron aquellos pares cuyos índices MPS están en la razón 1:2 ó superior, sin que medie más que 3 días entre una y otra filtración.

Sólo 11 pares de filtros elegidos de esta forma se encontraban disponibles en el Laboratorio de Contaminación Atmosférica, Servicio de Salud del Ambiente, S.N.S.; con los que se procedió a preparar las muestras por los métodos descritos en el punto 3.-

La figura 29 contiene la superposición de los espectros correspondientes al análisis PIXE de las muestras FA-149 (# 15) y FA-152 (# 16) que forman un par de los elegidos para este estudio. En esta figura se aprecian las diferencias relativas de cada elemento presente en una y otra muestra. La FA-149 corresponde al día 28/5/81 con  $583 \mu\text{g}/\text{m}^3$





FA-195 examinada con PIXE

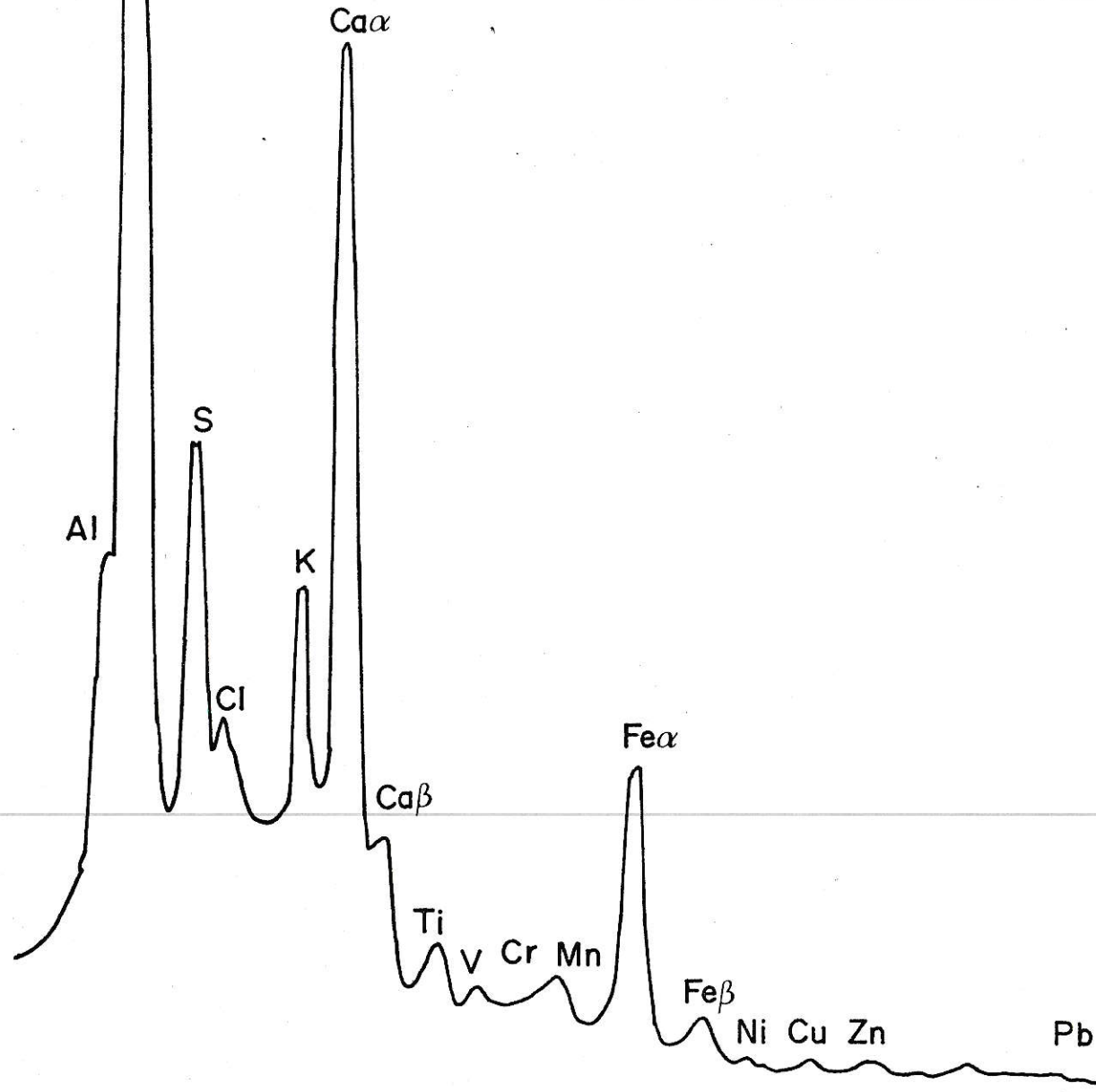


Fig. 26



FA-195 examinada con XRF

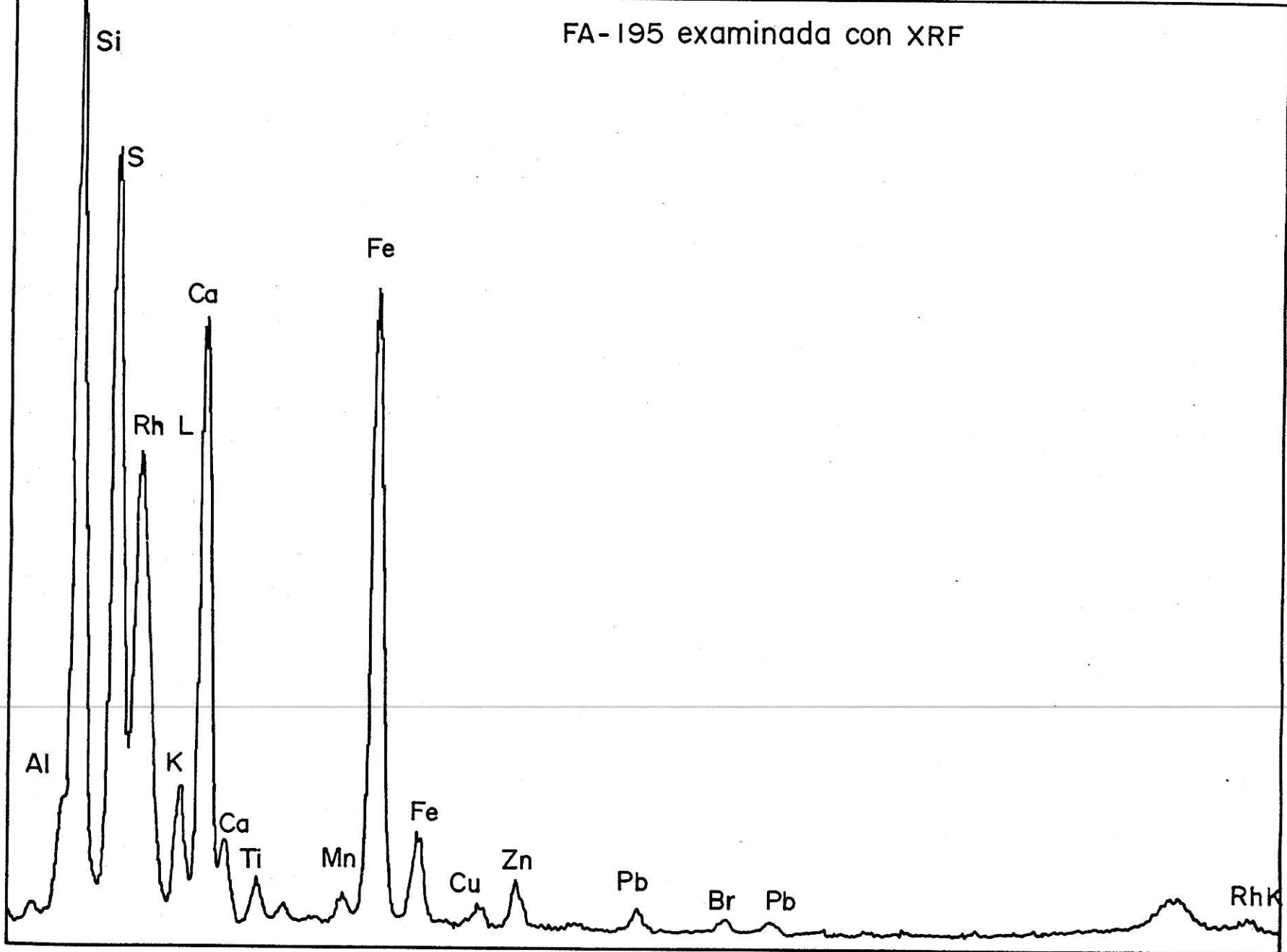


Fig. 27



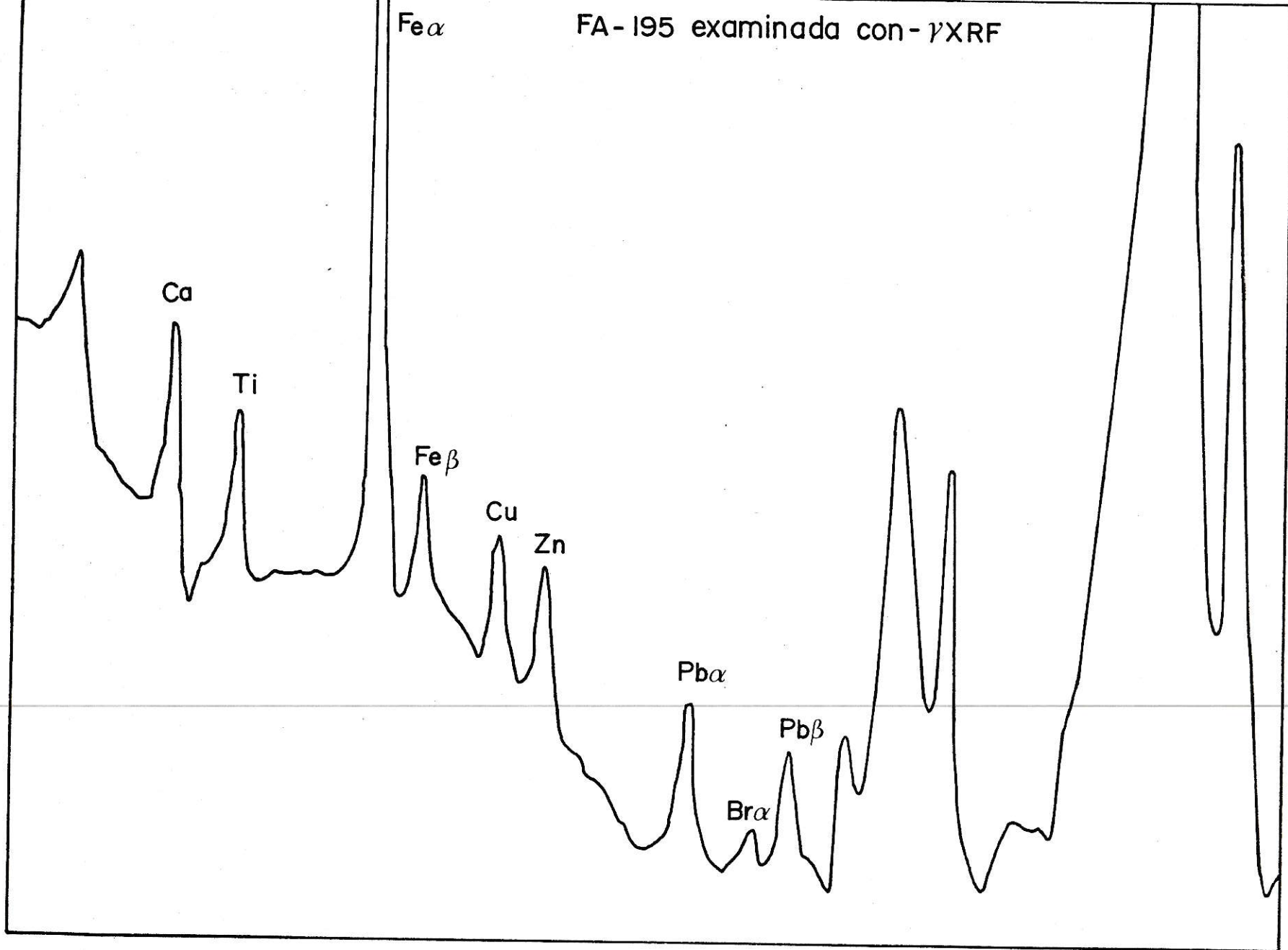


Fig. 28



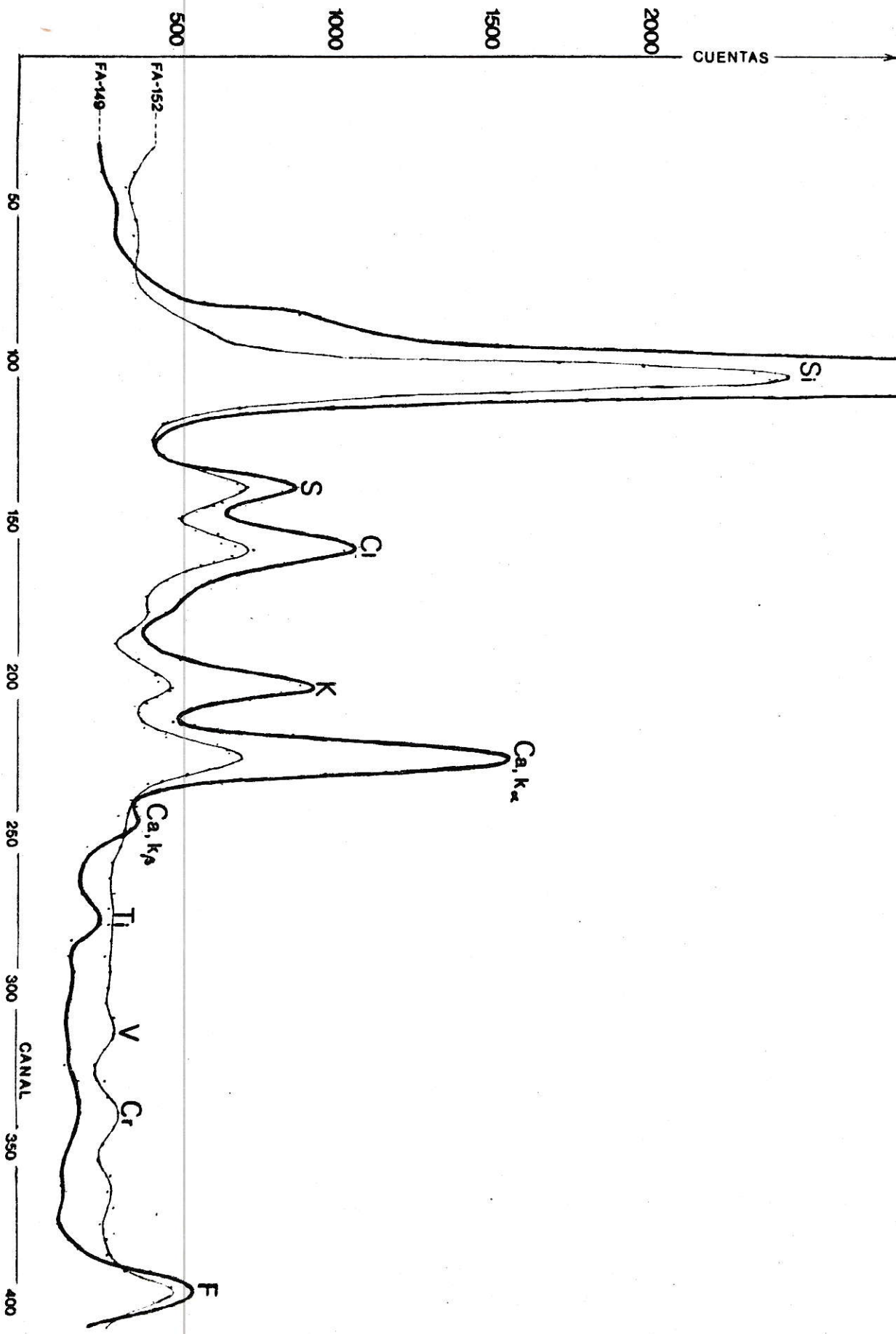


Fig. 29





y la FA-152 al día 1/6/81 con  $97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Se asignó números impares a las muestras de alto índice MPS (AMPS) y números pares a las correspondientes de bajo índice MPS (BMPS).

Las tablas III y IV contienen las concentraciones elementales en  $\text{ng}/\text{m}^3$  con sus incertezas, calculadas por el procedimiento descrito en el punto 4.-, para las muestras de AMPS y las de BMPS seleccionadas para este estudio. La penúltima columna contiene las concentraciones elementales promedio de las 11 muestras de AMPS y de BMPS, en  $\text{ng}/\text{m}^3$ . La última columna contiene los promedios de las concentraciones en  $\text{ng}/\text{m}^3$  de muestras seleccionadas, esto es, las muestras impares menos la # 7 y las muestras pares menos la # 4 (los valores de las concentraciones en las muestras 4 y 7 parecen estar afectados por algún error de medición). Las concentraciones de Br y Pb se obtuvieron por el método indirecto ya descrito, usando resultados del análisis PIXE y  $\gamma$ -XRF. Son resultados menos confiables y no se conoce su incerteza completamente.

La tabla V contiene las concentraciones elementales normalizadas al Fe, es decir los cuocientes  $C_j/C_{\text{Fe}}$ , para las muestras AMPS y las de BMPS. Se presentan también los promedios de los valores, en cada caso, y sus desviaciones standards. Esta tabla permite visualizar que, en general, algunos elementos presentan mayor abundancia que el Fe y otros menor. Además la abundancia de los elementos, relativa al Fe, parece ser mayor en algunas muestras que en otras. La normalización también puede hacerse respecto a otros elementos.

El Hierro es un elemento que en Santiago se asocia a un origen natural (85) y sólo en algunas regiones específicas es considerado como de origen antrópico, en la zona urbana (74). Otros de los elementos analizados en este trabajo han sido asociados por la literatura (75-77) a fuentes específicas. Así, el Cloro podría vincularse a fuentes marinas, el Silicio se considera



Concentraciones elementales en las muestras del S.N.S. - Alto índice MPS.-

CONCENTRACIONES EN LAS MUESTRAS DE AMPS :

MUESTRA:		1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	< C >	< C.S. >
AL	NG/M3	476.0	1185.0	819.0	5009.0	106.0	280.0	70.0	260.0	562.0	203.0	439.0	855.4	440.0
	+/-	126.0	308.0	213.0	1331.0	28.0	74.0	20.0	69.0	149.0	53.0	117.0		
SI	NG/M3	3603.0	7885.0	4282.0	41542.0	659.0	1607.0	740.0	1449.0	3156.0	1380.0	2393.0	6245.1	2715.4
	+/-	757.0	1654.0	896.0	8713.0	138.0	337.0	156.0	305.0	663.0	290.0	503.0		
S	NG/M3	1572.0	1546.0	1164.0	7671.0	113.0	148.0	28.0	165.0	208.0	75.0	1364.0	1277.6	638.3
	+/-	330.0	326.0	242.0	1607.0	24.0	32.0	5.9	36.0	44.0	16.0	286.0		
CL	NG/M3	1905.0	326.0	0.0	6929.0	22.0	30.0	1.5	178.0	0.0	10.0	45.0	855.1	252.1
	+/-	324.0	70.0	36.0	1178.0	6.2	9.2	0.8	32.0	10.0	4.6	24.0		
K	NG/M3	1038.0	888.0	634.0	4015.0	94.0	181.0	54.0	194.0	294.0	88.0	438.0	719.8	390.3
	+/-	187.0	155.0	110.0	702.0	16.0	37.0	10.0	35.0	50.0	16.0	77.0		
CA	NG/M3	1267.0	1865.0	1829.0	8634.0	289.0	475.0	122.0	440.0	498.0	174.0	939.0	1503.3	790.2
	+/-	215.0	327.0	314.0	1493.0	49.0	81.0	21.0	76.0	85.0	30.0	161.0		
TI	NG/M3	147.0	316.0	185.0	669.0	27.0	49.0	11.0	50.0	82.0	21.0	58.0	146.8	94.6
	+/-	31.0	63.0	36.0	196.0	6.6	11.0	4.6	15.0	15.0	5.8	20.0		
V	NG/M3	106.0	138.0	82.0	720.0	11.0	21.0	4.8	0.0	28.0	6.4	37.0	104.9	43.4
	+/-	24.0	36.0	21.0	199.0	5.9	6.7	2.6	14.0	6.9	4.2	15.0		
CR	NG/M3	0.0	150.0	78.0	0.0	26.0	57.0	6.7	36.0	13.0	6.2	0.0	33.9	37.3
	+/-	24.0	46.0	23.0	243.0	7.6	14.0	3.7	16.0	6.0	5.1	29.0		
MN	NG/M3	81.0	177.0	59.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	11.0	9.6	46.0	35.8	39.4
	+/-	23.0	54.0	24.0	247.0	5.8	16.0	8.5	21.0	6.7	4.8	17.0		
FE	NG/M3	2086.0	3156.0	2051.0	9152.0	287.0	614.0	81.0	575.0	798.0	263.0	684.0	1802.5	1067.5
	+/-	355.0	540.0	349.0	1572.0	45.0	105.0	19.0	104.0	132.0	45.0	122.0		
CU	NG/M3	122.0	0.0	107.0	0.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.0	0.0	24.6	27.1
	+/-	43.0	113.0	48.0	550.0	13.0	34.0	27.0	55.0	30.0	12.0	77.0		
BR	NG/M3	*****	*****	*****	*****	5.1	*****	2.7	7.6	7.0	2.8	50.9	*****	*****
	+/-	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****		
PB	NG/M3	*****	*****	*****	*****	25.0	*****	5.4	24.7	62.4	20.3	92.1	*****	*****
	+/-	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****		

\*\*\*\*\* significa valor no determinado.



Concentraciones elementales en las muestras del S.N.S. - Bajo índice MPS.

CONCENTRACIONES EN LAS MUESTRAS DE BMPS :

MUESTRA:		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	< C. >	< C.S. >
AL	NG/M3	106.0	1508.0	153.0	572.0	110.0	40.0	29.0	30.0	339.0	266.0	509.0	332.9	215.4
	+/-	28.0	355.0	40.0	151.0	25.0	11.0	8.8	11.0	98.0	69.0	132.0		
SI	NG/M3	752.0	12499.0	1079.0	4478.0	1013.0	405.0	81.0	358.0	1931.0	1750.0	3145.0	2499.2	1459.2
	+/-	158.0	3172.0	226.0	540.0	213.0	85.0	17.0	76.0	406.0	368.0	660.0		
S	NG/M3	235.0	755.0	42.0	1286.0	61.0	52.0	6.1	61.0	165.0	85.0	843.0	326.8	264.0
	+/-	49.0	163.0	9.5	268.0	14.0	12.0	1.8	14.0	35.0	19.0	175.0		
CL	NG/M3	178.0	0.0	25.0	1186.0	30.0	7.4	0.7	30.0	22.0	0.0	79.0	141.6	155.8
	+/-	30.0	66.0	5.4	196.0	7.1	6.0	0.5	8.7	7.7	60.0	15.0		
K	NG/M3	81.0	769.0	56.0	500.0	69.0	31.0	6.9	31.0	138.0	140.0	419.0	207.4	151.2
	+/-	15.0	136.0	17.0	87.0	13.0	6.1	1.4	6.8	24.0	24.0	72.0		
CA	NG/M3	237.0	2135.0	289.0	1071.0	255.0	69.0	19.0	75.0	324.0	262.0	1088.0	529.5	368.9
	+/-	41.0	365.0	50.0	184.0	44.0	12.0	3.4	13.0	56.0	45.0	186.0		
TI	NG/M3	13.0	147.0	19.0	120.0	16.0	0.0	3.8	0.0	24.0	28.0	87.0	41.6	31.1
	+/-	4.4	43.0	4.4	25.0	6.5	7.4	1.6	9.0	7.4	5.5	16.0		
V	NG/M3	14.0	106.0	11.0	64.0	11.0	5.3	0.0	16.0	5.3	6.9	32.0	24.7	16.5
	+/-	4.3	38.0	3.3	18.0	4.5	4.3	1.4	8.4	4.1	2.6	9.1		
CR	NG/M3	9.3	0.0	15.0	56.0	16.0	10.0	2.1	31.0	5.2	6.2	11.0	14.7	16.2
	+/-	4.5	55.0	4.2	19.0	5.8	6.7	1.4	11.0	4.0	3.2	5.9		
MN	NG/M3	11.0	0.0	7.1	65.0	0.0	0.0	0.5	20.0	0.0	5.6	22.0	11.9	13.1
	+/-	4.5	66.0	3.9	21.0	6.0	12.0	0.3	11.0	8.3	3.0	8.5		
FE	NG/M3	168.0	1705.0	258.0	1412.0	188.0	109.0	16.0	168.0	297.0	431.0	832.0	507.6	387.9
	+/-	30.0	298.0	44.0	239.0	34.0	22.0	3.7	30.0	51.0	72.0	139.0		
CU	NG/M3	17.0	0.0	31.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	44.0	20.5	0.0	10.2	11.3
	+/-	10.0	141.0	9.3	49.0	21.0	21.0	5.0	45.0	32.0	9.4	38.0		
BR	NG/M3	*****	*****	*****	*****	1.7	5.2	0.4	9.1	0.6	4.2	14.8	*****	*****
	+/-	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
PB	NG/M3	*****	*****	*****	*****	6.9	14.8	2.9	19.6	30.8	36.6	82.3	*****	*****
	+/-	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

\*\*\*\*\* significa valor no determinado.



TABLA V  
CONCENTRACIONES NORMALIZADAS AL Fe.  
AMPS

Muestra	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Cu
1	0.23	1.73	0.76	0.92	0.50	0.61	0.07	0.05	-	0.04	0.06
3	0.37	2.47	0.48	0.10	0.28	0.59	0.10	0.04	0.05	0.06	-
5	0.39	2.05	0.56	-	0.30	0.88	0.09	0.04	0.04	0.03	0.05
7	0.55	4.54	0.84	0.76	0.44	0.94	0.07	0.08	-	-	-
9	0.37	2.30	0.39	0.08	0.33	1.01	0.09	0.04	0.09	0.04	0.10
11	0.46	2.62	0.24	0.05	0.30	0.77	0.08	0.03	0.09	-	-
13	0.86	9.14	0.35	0.02	0.67	1.51	0.14	0.06	0.08	-	-
15	0.41	2.52	0.29	0.31	0.34	0.77	0.09	-	0.06	-	-
17	0.70	3.96	0.26	-	0.37	0.62	0.10	0.04	0.02	0.01	-
19	0.77	5.25	0.29	0.04	0.34	0.66	0.08	0.02	0.02	0.04	0.05
21	1.02	5.55	3.17	0.07	0.64	1.37	0.09	0.05	-	0.07	-
< >	0.56	3.83	0.69	0.21	0.41	0.88	0.09	0.04	0.04	0.03	0.02
$\sigma$	0.25	2.21	0.84	0.32	0.14	0.31	0.02	0.02	0.04	0.02	0.04

BMPS

Muestra	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Cu
2	0.63	4.48	1.40	1.06	0.48	1.41	0.08	0.08	0.06	0.07	0.10
4	0.88	7.33	0.44	-	0.45	1.25	0.09	0.06	-	-	-
6	0.59	4.18	0.16	0.10	0.37	1.12	0.07	0.04	0.06	0.03	0.12
8	0.41	3.17	0.91	0.84	0.35	0.76	0.09	0.05	0.04	0.05	-
10	0.59	5.39	0.32	0.16	0.37	1.36	0.09	0.06	0.09	-	-
12	0.37	3.72	0.48	0.07	0.28	0.63	-	0.05	0.09	-	-
14	1.81	5.06	0.38	0.04	0.43	1.19	0.24	-	0.13	0.03	-
16	0.18	2.13	0.36	0.18	0.19	0.45	-	0.10	0.19	0.12	-
18	1.14	6.50	0.56	0.07	0.47	1.09	0.08	0.02	0.02	-	0.15
20	0.62	4.06	0.21	-	0.33	0.61	0.07	0.02	0.01	0.01	0.05
22	0.61	3.78	1.01	0.09	0.50	1.31	0.11	0.04	0.01	0.03	-
< >	0.71	4.53	0.57	9.29	0.38	1.02	0.08	0.05	0.06	0.03	0.04
$\sigma$	0.45	1.56	0.38	0.38	0.10	0.39	0.06	0.03	0.06	0.04	0.06





proveniente del suelo, en tanto que el Azufre se asocia como un producto de la combustión de combustibles fósiles. El Plomo y el Bromo están asociados a la fuente automotriz.

Los promedios <c.s.>, de concentraciones elementales absolutas para días de AMPS y de BMPS, se muestran en la figura 30.

Estudiando la correlación lineal entre los valores <c.s.> de cada elemento para AMPS y BMPS se encuentra el coeficiente  $r = 0.990$ . Esta buena correlación entre las concentraciones elementales para días de alto y bajo índice estaría indicando que el perfil elemental no es seriamente afectado por el índice de material particulado en suspensión. Un comportamiento semejante ha sido observado en aerosoles del estado de California en E.E. U.U. (77).

Cada una de las 11 muestras de AMPS tiene una correspondiente muestra de BMPS, provenientes de filtraciones en días bastante cercanos. Se estudiaron datos sobre lluvia y vientos registrados durante los días que median una y otra filtración, estimándose que estos factores climáticos podrían actuar como agentes de limpieza de la atmósfera para provocar la caída en el índice MPS. En la mayoría de los pares de filtraciones estudiados hubo lluvias de por medio. En la figura 31 se muestra la caída en las concentraciones elementales promedio 1) en los casos en que midió una lluvia entre una y otra filtración y 2) en los casos en que no midió lluvia. Con zona sombreada se representan las incertezas. Presumiblemente, en el segundo caso, el factor de limpieza que produjo la baja en el MPS fue el viento. Desgraciadamente los datos sobre velocidad y dirección de vientos en el Centro de Santiago son escasos, como para probar la hipótesis anterior.

La figura 31 permite establecer que en ambos casos (días con lluvia y días sin lluvia) algunos elementos como el Al, Si, Ca y Fe, presentan un comportamiento muy similar, en cuanto a la variación en sus concentraciones. No ocurre lo mismo con el S, el Cl y el Cu. El Cl y el Cu presentan un



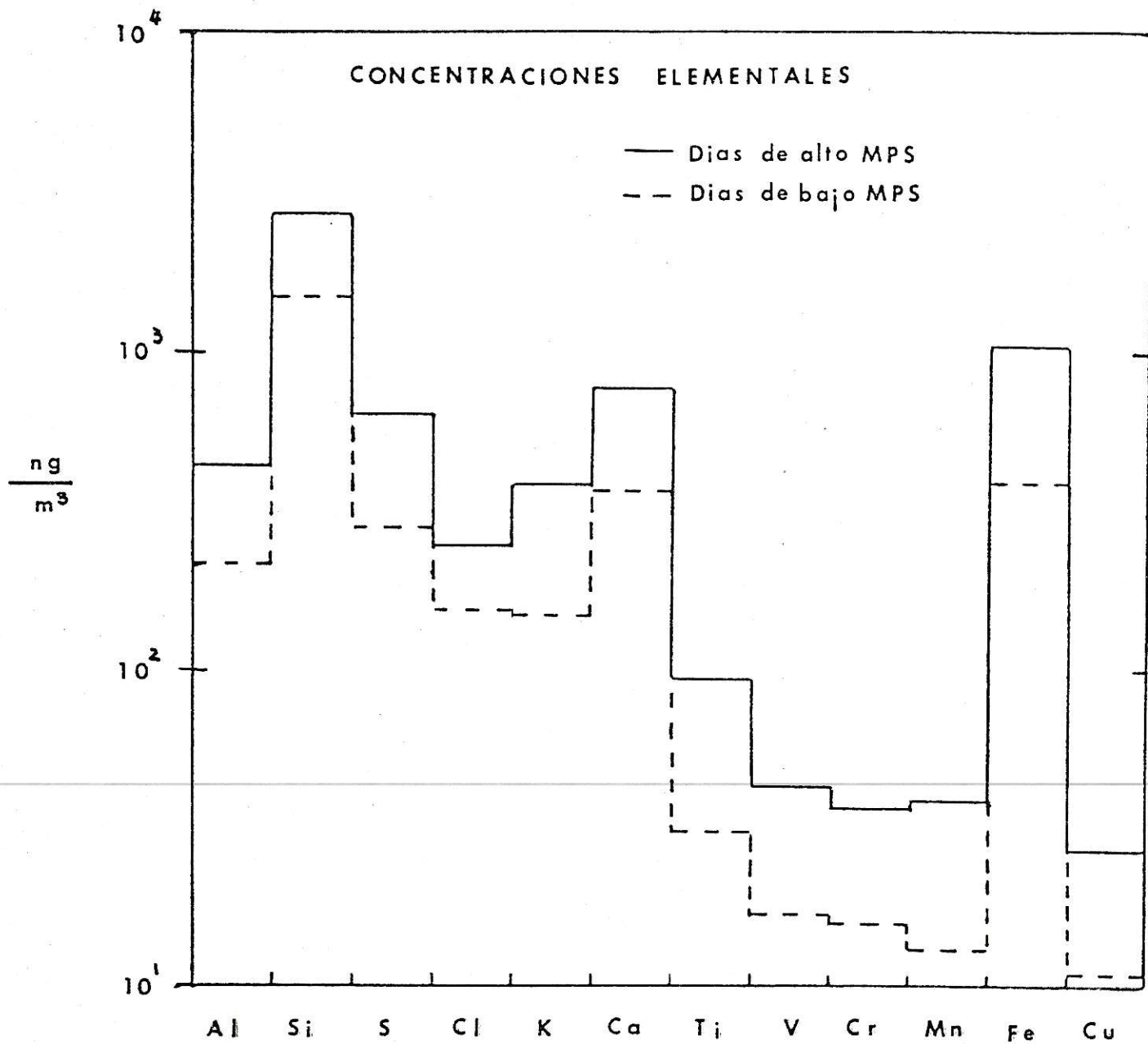


Fig. 30



CONCENTRACIONES ELEMENTALES PROMEDIO DE UN DIA DE ALTO  $MP_5$   
 SEGUIDO DE UN DIA DE BAJO  $MP_5$  SEPARADOS POR LLUVIA (en  $ng/m^3$ ).

CONCENTRACIONES ELEMENTALES PROMEDIO DE UN DIA DE ALTO  
 $MP_5$  SEGUIDO DE UN DIA DE BAJO  $MP_5$  NO SEPARADOS POR  
 LLUVIA (EN  $ng/m^3$ ).

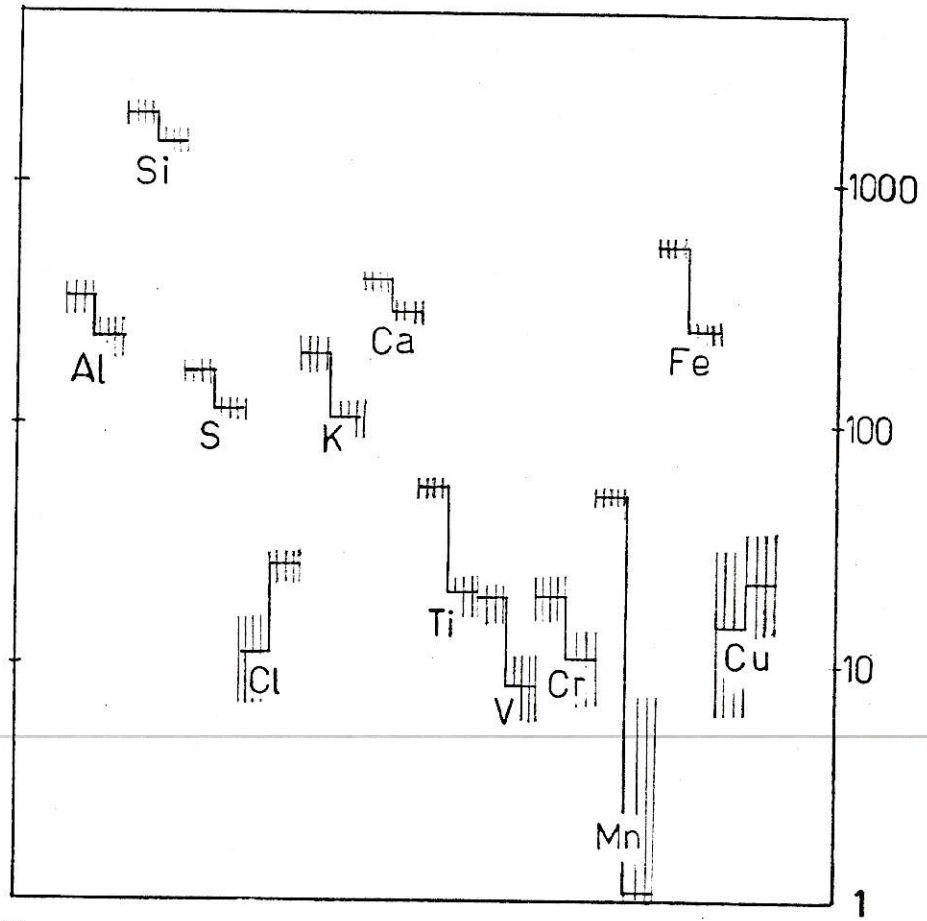
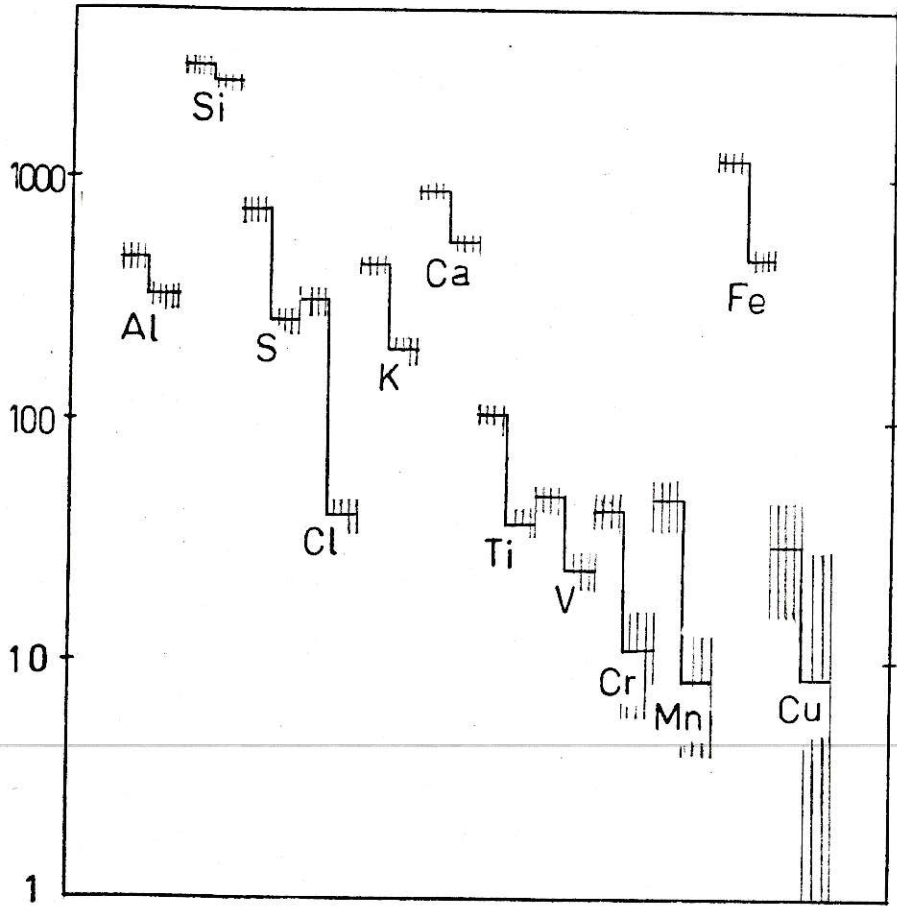


Fig. 31



aumento en la concentración cuando disminuye el material particulado total, en el caso de los días sin lluvia, en tanto que el azufre casi no sufre variación.

Considerando las incertezas, el caso del Cobre pierde significado, no así el caso del Cloro y el del Azufre. El Cloro y el Azufre son elementos que se presentan principalmente en la naturaleza en formas solubles, y por lo tanto pueden ser mayormente arrastrados por una lluvia. El aumento marcado de Cloro en los días en que el MPS disminuyó sin haber lluvias de por medio, podría explicarse por vientos desde la costa. El viento puede ser un factor de limpieza del particulado total pero puede aportar con algunos elementos, como el Cl.

El estudio sobre solubilidad de los elementos presentes en los aerosoles debería ayudarnos a comprender mejor los procesos de limpieza en la atmósfera, especialmente cuando influyen las lluvias.

Se realizó una experiencia que podría darnos información sobre la solubilidad de los elementos que componen los aerosoles. El material particulado proveniente del Centro de Santiago, contenido en un filtro de fibra de vidrio, se extrajo por el método de ultrasonido descrito en el punto 3.-, quedando en forma de suspensión en alcohol. Una porción de este líquido se evaporó y con el material sólido resultante se preparó una muestra. Otra porción del líquido se filtró a través de un Millipore de poros de  $0.45 \mu\text{m}$ , con el contenido sólido resultante al evaporar, se preparó una segunda muestra. La composición de esta segunda muestra debió ser, esencialmente, material sólido disuelto en el alcohol más la fracción de partículas menores que el diámetro de los poros del filtro (86). La





figura 32 representa los espectros resultantes de analizar estas muestras con PIXE (figura 32 a) y con XRF (figura 32 b). El espectro correspondiente a la primera muestra está con línea llena y el de la segunda está con línea punteada. Las escalas son arbitrarias.

Si consideramos que el diámetro de poros del filtro usado es pequeño, el contenido de la segunda muestra (línea de puntos) es principalmente material soluble de la primera muestra (línea llena). La experiencia estaría demostrando entonces, que el contenido de algunos elementos como Cloro, Sodio y Azufre, en los aerosoles, es material soluble (al menos en alcohol) por la presencia de peaks en los espectros respectivos. En el caso de XRF aparece, en la zona del Cl, un peak contaminante de Rhodio.

En la tabla V se muestran los coeficientes de correlación lineal  $r$  de las concentraciones de cada par de elementos en: 1) las muestras de AMPS (muestras impares), 2) las muestras de BMPS (muestras pares) y 3) todas las muestras. El cálculo se realizó usando el programa CORREL FORTRAN, descrito en el Apéndice. Para ello se usó la definición habitual de  $r$  (77, 79):

$$r = \frac{\sum X_i Y_i - \frac{1}{N} \sum X_i \sum Y_i}{\left[ \sum X_i^2 - \frac{1}{N} (\sum X_i)^2 \right]^{1/2} \left[ \sum Y_i^2 - \frac{1}{N} (\sum Y_i)^2 \right]^{1/2}} \quad (5.1)$$

Un cálculo más elaborado del coeficiente de correlación, que asigna un menor peso a los pares con mayor incerteza, lo realiza el programa CORRSI FORTRAN (Apéndice). El resultado de esta nueva correlación se muestra en la tabla VI.

Varias conclusiones se pueden obtener de los resultados anteriores. Algunos pares de elementos se correlacionan mejor en las muestras de AMPS y otros en los de BMPS. El



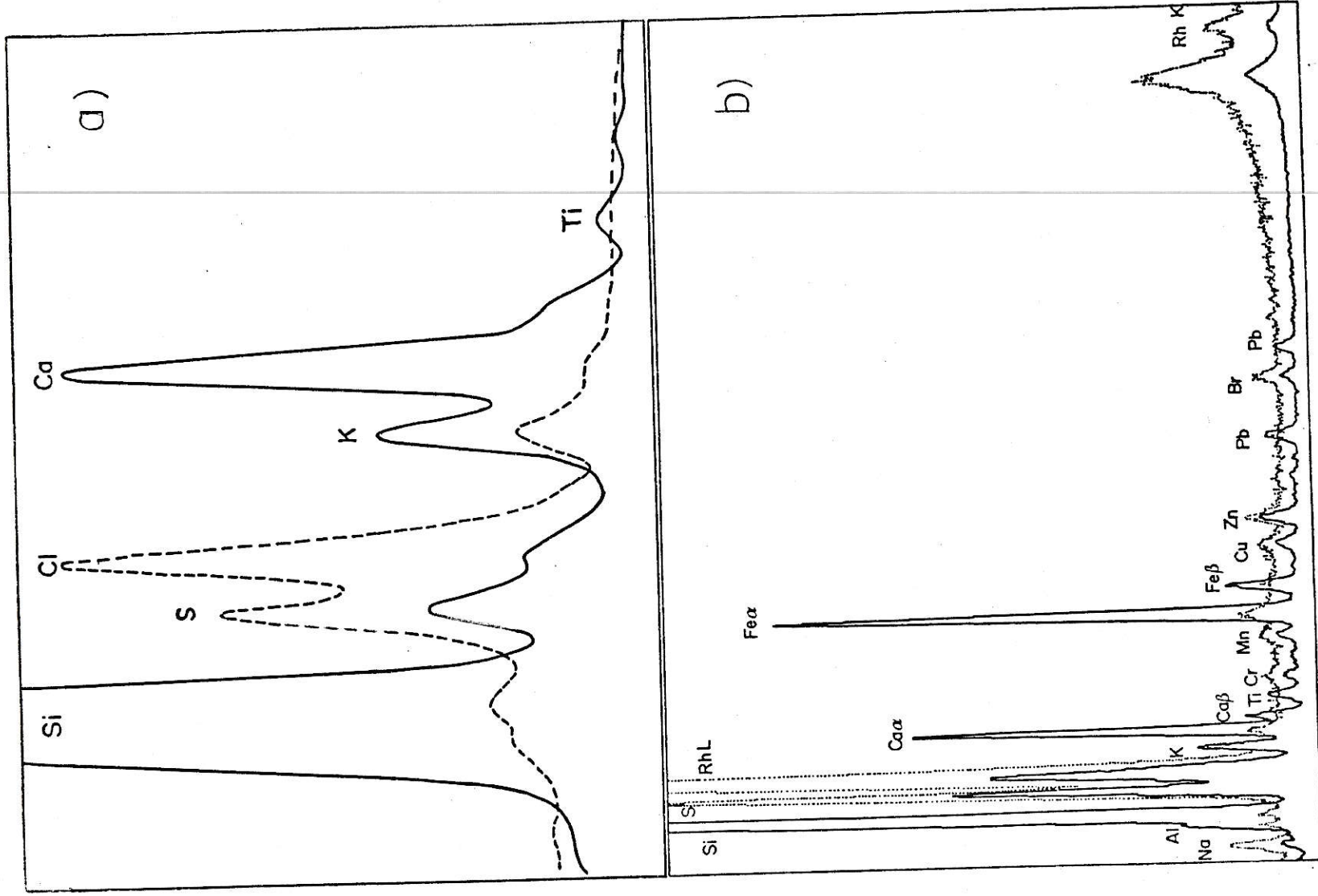


Fig. 32



TABLA V

Resultado del Programa CORREL FORTRAN.

DE LA MUESTRA 1 A LA 21 CON SALTOS DE 2											
	AL	SI	S	CL	K	CA	TI	V	CR	MN	FE
SI	0.997										
S	0.981	0.981									
CL	0.946	0.961	0.965								
K	0.982	0.983	0.994	0.978							
CA	0.994	0.991	0.991	0.955	0.990						
TI	0.965	0.952	0.951	0.892	0.961	0.965					
V	0.993	0.996	0.990	0.972	0.994	0.995	0.960				
CR	<u>-0.061</u>	<u>-0.108</u>	<u>-0.130</u>	<u>-0.272</u>	<u>-0.116</u>	<u>-0.070</u>	<u>0.151</u>	<u>-0.105</u>			
MN	<u>-0.014</u>	<u>-0.055</u>	<u>0.028</u>	<u>-0.108</u>	<u>0.033</u>	<u>0.002</u>	<u>0.235</u>	<u>-0.011</u>	0.724		
FE	0.983	0.976	0.978	0.940	0.987	0.987	0.992	0.985	<u>0.038</u>	<u>0.136</u>	
CU	<u>-0.125</u>	<u>-0.140</u>	<u>-0.025</u>	<u>0.000</u>	<u>0.006</u>	<u>-0.042</u>	<u>-0.011</u>	<u>-0.067</u>	<u>-0.000</u>	<u>0.279</u>	<u>0.001</u>
DE LA MUESTRA 2 A LA 22 CON SALTOS DE 2											
	AL	SI	S	CL	K	CA	TI	V	CR	MN	FE
SI	0.994										
S	0.657	0.628									
CL	<u>0.155</u>	<u>0.153</u>	<u>0.750</u>								
K	0.954	0.939	0.845	<u>0.278</u>							
CA	0.973	0.962	0.777	<u>0.264</u>	0.989						
TI	0.911	0.893	0.899	<u>0.487</u>	0.990	0.964					
V	0.926	0.951	0.772	<u>0.386</u>	0.955	0.957	0.936				
CR	<u>-0.092</u>	<u>-0.076</u>	<u>0.520</u>	<u>0.854</u>	<u>0.132</u>	<u>0.031</u>	<u>0.231</u>	<u>0.199</u>			
MN	<u>0.108</u>	<u>0.095</u>	0.765	0.929	<u>0.367</u>	<u>0.253</u>	<u>0.469</u>	<u>0.354</u>	0.907		
FE	0.916	0.907	0.878	<u>0.506</u>	0.984	0.953	0.990	0.956	<u>0.276</u>	<u>0.483</u>	
CU	<u>-0.155</u>	<u>-0.204</u>	<u>-0.331</u>	<u>-0.203</u>	<u>-0.260</u>	<u>-0.266</u>	<u>-0.277</u>	<u>-0.360</u>	<u>-0.269</u>	<u>-0.270</u>	<u>-0.275</u>
DE LA MUESTRA 1 A LA 22 CON SALTOS DE 1											
	AL	SI	S	CL	K	CA	TI	V	CR	MN	FE
SI	0.997										
S	0.999	0.996									
CL	0.906	0.919	0.960								
K	0.977	0.975	0.989	0.957							
CA	0.992	0.988	0.980	0.926	0.989						
TI	0.998	0.941	0.990	0.876	0.964	0.965					
V	0.982	0.984	0.984	0.960	0.991	0.989	0.954				
CR	<u>0.011</u>	<u>-0.038</u>	<u>0.003</u>	<u>-0.125</u>	<u>-0.003</u>	<u>0.020</u>	<u>0.241</u>	<u>-0.005</u>			
MN	<u>0.072</u>	<u>0.026</u>	<u>0.155</u>	<u>0.025</u>	<u>-0.142</u>	<u>0.102</u>	<u>0.332</u>	<u>0.086</u>	0.765		
FE	0.973	0.964	0.975	0.926	0.988	0.984	0.992	0.982	<u>0.143</u>	<u>0.242</u>	
CU	<u>-0.066</u>	<u>-0.092</u>	<u>0.023</u>	<u>0.043</u>	<u>0.056</u>	<u>0.003</u>	<u>0.048</u>	<u>-0.017</u>	<u>0.033</u>	<u>0.268</u>	<u>0.057</u>

—: valor con límite de confianza inferior al 95%.



TABLA VI

sultado del programa CORRSI FORTRAN.

LA MUESTRA	1	A LA 21	CON SALTOS DE 2								
	AL	SI	S	CL	K	CA	TI	V	CR	MN	FE
	0.965										
	0.759	0.751									
	<u>0.451</u>	<u>0.511</u>	<u>0.604</u>								
	0.967	0.849	0.904	<u>0.551</u>							
	0.892	0.847	0.891	<u>0.547</u>	0.943						
	0.911	0.880	0.835	<u>0.384</u>	0.925	0.930					
	0.806	0.833	0.840	0.412	0.903	0.894	0.891				
	<u>0.455</u>	<u>0.287</u>	<u>0.524</u>	<u>0.367</u>	<u>0.502</u>	<u>0.583</u>	<u>0.569</u>	<u>0.456</u>			
	0.672	0.646	0.687	<u>0.315</u>	0.696	0.694	0.749	0.775	<u>0.364</u>		
	0.915	0.873	0.816	<u>0.570</u>	0.935	0.941	0.987	0.869	<u>0.586</u>	0.730	
	<u>0.270</u>	<u>0.175</u>	<u>0.312</u>	<u>0.072</u>	<u>0.304</u>	<u>0.398</u>	<u>0.541</u>	0.656	<u>0.218</u>	0.682	<u>0.419</u>

LA MUESTRA	2	A LA 22	CON SALTOS DE 2								
	AL	SI	S	CL	K	CA	TI	V	CR	MN	FE
	0.929										
	0.638	0.801									
	<u>0.405</u>	<u>0.584</u>	<u>0.745</u>								
	0.925	0.968	0.828	<u>0.533</u>							
	0.897	0.955	0.828	<u>0.558</u>	0.979						
	0.909	0.736	0.705	<u>0.556</u>	0.907	0.797					
	<u>0.460</u>	<u>0.719</u>	<u>0.768</u>	<u>0.692</u>	0.784	0.700	0.800				
	<u>0.115</u>	<u>0.488</u>	<u>0.546</u>	<u>0.575</u>	<u>0.491</u>	<u>0.432</u>	<u>0.488</u>	0.773			
	<u>0.182</u>	<u>0.460</u>	<u>0.517</u>	<u>0.660</u>	<u>0.506</u>	<u>0.419</u>	0.696	0.877	0.770		
	0.851	0.930	0.816	<u>0.544</u>	0.964	0.921	0.837	0.885	0.649	0.608	
	<u>0.583</u>	<u>0.625</u>	<u>0.416</u>	<u>0.283</u>	0.621	0.644	<u>0.458</u>	<u>0.462</u>	<u>0.502</u>	<u>0.398</u>	0.605

LA MUESTRA	1	A LA 22	CON SALTOS DE 1								
	AL	SI	S	CL	K	CA	TI	V	CR	MN	FE
	0.952										
	0.702	0.775									
	<u>0.408</u>	<u>0.521</u>	<u>0.651</u>								
	0.905	0.904	0.857	0.522							
	0.910	0.931	0.845	0.520	0.566						
	0.912	0.839	0.795	0.452	0.928	0.883					
	0.633	0.789	0.796	0.520	0.839	0.782	0.857				
	<u>0.282</u>	<u>0.545</u>	<u>0.584</u>	<u>0.444</u>	<u>0.578</u>	<u>0.511</u>	<u>0.588</u>	0.622			
	<u>0.386</u>	<u>0.553</u>	<u>0.599</u>	<u>0.498</u>	<u>0.620</u>	<u>0.523</u>	<u>0.760</u>	0.845	0.624		
	0.890	0.913	0.823	0.536	0.958	0.935	0.922	0.887	0.664	0.664	
	0.505	0.557	<u>0.392</u>	<u>0.205</u>	0.567	0.609	0.537	0.587	0.401	0.580	0.568

—: valor con límite de confianza inferior al 95%.





TABLA VII

Resultado del Programa COREL FORTRAN.

DE LA MUESTRA 1	A LA 21	DE LA MUESTRA 2	A LA 22	DE LA MUESTRA 1	A LA 22
R = -0.0661	( AL )	R = 0.0694	( AL )	R = -0.0231	( AL )
R = -0.0660	( SI )	R = 0.0826	( SI )	R = -0.0224	( SI )
R = -0.0532	( S )	R = -0.0041	( S )	R = -0.0244	( S )
R = -0.0509	( CL )	R = -0.0510	( CL )	R = -0.0209	( CL )
R = -0.0403	( K )	R = 0.0551	( K )	R = -0.0133	( K )
R = -0.0512	( CA )	R = 0.0641	( CA )	R = -0.0165	( CA )
R = -0.0146	( TI )	R = 0.0333	( TI )	R = 0.0047	( TI )
R = -0.0459	( V )	R = 0.0866	( V )	R = -0.0154	( V )
R = 0.0293	( CR )	R = -0.0285	( CR )	R = -0.0034	( CR )
R = 0.0658	( MN )	R = -0.0814	( MN )	R = 0.0100	( MN )
R = -0.0240	( FE )	R = 0.0419	( FE )	R = -0.0006	( FE )
R = -0.0055	( CU )	R = 0.0005	( CU )	R = 0.0139	( CU )



grupo Al, Si, Ca y Fe presenta buena correlación. Lo mismo ocurre con el grupo Ti y V. El K correlaciona bien con ambos grupos. El S se correlaciona mejor con el Cl.

Se estudió la correlación de un mismo elemento en todos los pares de muestras posibles, con: 1) las muestras de AMPS, 2) las de BMPS y 3) todas las muestras. Los resultados se muestran en la tabla VII. El cálculo se realiza con el programa COREL FORTRAN usando la definición (5.1) de  $r$  (Apéndice).

Hemos intentado una comparación de nuestros resultados con otros de Santiago y otras ciudades. La tabla VIII resume estos resultados, normalizados al Fe. La primera columna contiene nuestros resultados. Se ha tomado el promedio de los <c.s.> (tablas III y IV), normalizados al Fe, para AMPS y BMPS. La segunda columna corresponde a resultados de Andonie y Ortíz (60) por Activación Neutrónica. La tercera columna contiene los resultados de Zolezzi (78) por Absorción Atómica. Las siguientes columnas corresponden a análisis realizados con protones en otras ciudades (25, 80).

Estos resultados muestran que el sistema de análisis empleado resulta ser competitivo entre los métodos existentes. Es un método original en cuanto a que usa sólo primeros principios para el análisis cuantitativo y en cuanto al tipo de partícula empleada para la excitación, el deuterón. Por último digamos que es el primer intento de análisis con el método PIXE a los aerosoles en la ciudad de Santiago.

Esta es la primera etapa en la puesta en marcha en el Laboratorio de la línea experimental referente a Análisis Elemental. Nuevas técnicas se han previsto, como ser la irradiación con protones, con fuentes  $\gamma$ , la introducción del uso de Standards, etc.



TABLA VIII  
Concentraciones normalizadas al Fe

	PIXE (1)	A.N. (2)	A.A. (3)	PIXE (4)	PIXE (5)
Al	0.48	1.55	*	0.74	*
Si	3.20	*	*	3.15	*
S	0.66	*	*	1.11	3.22
Cl	0.32	0.48	*	*	*
K	0.38	*	*	0.23	0.21
Ca	0.85	1.40	*	0.75	0.87
Ti	0.09	*	*	0.09	0.03
V	0.05	0.01	*	*	0.05
Cr	0.04	0.02	*	*	*
Mn	0.04	0.04	0.04	*	0.05
Cu	0.03	0.03	0.10	*	0.03

(1) Resultados de este trabajo con Deuterones. Se indica el promedio de AMPS y BMPS.

(2) Resultados por Activación Neutrónica, ref. 60, Tabla 14.

(3) Resultados por Absorción Atómica, ref. 78, Tabla 10.

(4) Resultados de Sao Paulo, por Protones, ref. 80, muestras IF-76.

(5) Resultados de Milán, por Protones, ref. 25, muestras de Enero.

\* No analizado.



## APENDICE

### A.1) Eficiencia del Nuclepore.

El programa EFI FORTRAN realiza el cálculo de la eficiencia del filtro Nuclepore, empleando las fórmulas que llevan a la expresión (3.6) y los parámetros prefijados. Los parámetros que normalmente se ajustan son  $K = \text{RMPS } 1 / \text{RMPS } 2$ , la razón de masas correspondiente a uno y otro modo de la distribución bimodal para aerosoles, y la cota superior para NT en la instrucción DO 200, que es el tiempo máximo de filtración.

Por la salida 6, EFI FORTRAN entrega NT (el tiempo de filtración), E(NT) (la eficiencia del filtro), EI(NT) (la eficiencia por impactación, etc. Por la salida 7 se entrega una gráfica de E(NT) y de EI(NT) en función de NT.

### A.2) Espectro de Correlación.

El programa CORR FORTRAN, usando las técnicas de correlación cruzada descritas por W.W. Black (54), permite obtener a partir del espectro de datos originales, un nuevo espectro que llamamos espectro de correlación, en el que aparecen notoriamente realizados los peaks originales. (Ver figura 15).

El método consiste en hacer un barrido de la gaussiana  $f_t = N_0 \exp\{-(t-t_0)^2/b^2\}$  a lo largo de todo el espectro de datos, con  $\langle \text{FWHM} \rangle = 2b(\ln 2)^{1/2}$  como su ancho a media altura. De modo que el espectro de correlación queda determinado por los puntos:

$$C_\tau = \sum_{t=0}^{M-1} f_t [g_{t+\tau} - (A_\tau + \sqrt{A_\tau})]$$





```

SEI FORTRAN (CALCULA EFICIENCIA DEL NUCLEOCFF)
DIMENSION IT(24),F(24),EI(24)
RO=2.E-5
RNP=1.E7
R1=C.15E-4
R2=5.25E-4
RO=2.
FLUJO=100.
RE=2.15
ETA=1.8E-4
RL=1.E-3
T=3CC.
RK=1.4E-16
RMP S=2.E-10
RMPS=RMP S1+RMP S2 (I Y 2: MDCS FINO Y GRUESC)
K=RMP S1/RMP S2
K=2/1
RMP S2=RMP S/(K+1.)
FMPS1=K*RMP S2
VP1=4.*3.1416*RI**3./3.
VP2=4.*3.1416*RP2**3./3.
RM1=RO*VP1
RM2=RO*VP2
RNC1=RMP S2/RM1
RNC2=RMP S2/RM2
AF=3.1416*RF*2.
C=FLUJO/AF
DO 200 NT=1,22
RT=SQRT(RC*2-0.33*(R1*3*FN01+R2**3*RN02)*36C0.*NT*(Q/(RL*RNP)))
P=RNP*3.1416*RT**2.
D=(RK*RT)*(RNC1+RN02)/(6.*3.1416*(R1*RN01+R2*RN02)*ETA)
RND=(R1*DP)/(RT**2.*C)
RNR=(R1*RNC1+R2*RN02)/(RT*(FN01+RN02))
HI=(SQRT(P))/(1-SQRT(P))
STK1=(RM1*Q)/(6.*#IA*RI*RT)
STK2=(RM2*Q)/(6.*#IA*RP2*RT)
STK=(STK1*RN01+STK2*RN02)/(FN01+RN02)
EII=2.*STK*SQRT(HI)+2.*STK**2.*HI*(EXP(-1./(STK*SQRT(HI)))-1.)
EI(NT)=(2.*EII)/(1.+HI)-EII*EI/(1.+HI)
ED=2.56*RND**((2./3.)-1.2*RN0-C.177*RN0**((4./3.)
ER=1.
IF(RNR-1.)LC.1C.20
ER=RNR*(2.-RNR)
E(NT)=EI(NT)+ED+C.15*ER-EI(NT)*ED-0.15*EI(NT)*ER
EO(NT)=EI+ED+ER
IT(NT)=NT
WRITE(6,100)NT,EI(NT),ED,ER,RM,VP,EII,FNC,RT,HI,STK,P
FORMAT(12.6X,510.2,11F8.1)
CONTINUE
WRITE(7,300)
FORMAT(1,READ C1 C2 C3)
WRITE(7,400)(I),E(I),EI(I),I=1,22)
FORMAT(12,G1C.2,G1C.2)
WRITE(7,500)
FORMAT(1,WIDTH 60 2C//IMPLCT C2 C1 AND C3 C1)
WRITE(7,600)
FORMAT(1,STOP)
END

```

110  
220000  
000000  
000000  
000000  
000



## CORR FORTRAN

```

DIMENSION CTS(1050) , SPEC(1050), TOTAL(1050)
112 READ(1,112)FWHM,WWID,EXEDE
FORMAT(2F5.1,F7.1)
WRITE(6,113)FWHM,WWID,EXEDE
113 FORMAT(5X,'FWHM = ',F5.1,5X,'WWID = ',F5.1,5X,'EXEDE = ',F7.1)
FWHM=FWHM+0.0057*T
CENT=WWID/2.+1.
FC=1.665108/FWHM
READ(1,120) (SPEC(I),I=1,280)
WRITE(6,120) (SPEC(I),I=1,280)
120 FORMAT(8F7.0)
GTOT=0.0
MWID=WWID
DO 50 K=1,MWID
AC=K
AC=(AC-CENT)*FC
CTS(K)=100.*EXP(-(AC*AC))
GTOT=GTOT+CTS(K)
50 CONTINUE
L=1
N=1
BACK=0.0
DO 80 J=1,MWID
BACK=BACK+SPEC(N)
N=N+1
80 CONTINUE
DO 130 K=1,272
AVG=BACK/WWID
N=L+MWID
BACK=BACK-SPEC(L)+SPEC(N)
AVG=AVG+SQRT(ABS(AVG))
TOT=-AVG*GTOT
N=L
DO 95 J=1,MWID
TOT=TOT+CTS(J)*SPEC(N)
N=N+1
95 TOT=TOT+EXEDE
IF(TOT) 105,105,110
105 TOT=0.0
110 M1=L+MWID/2
WRITE(6,140) TOT,M1
140 FORMAT(F10.2,4X,15)
110 TOTAL(L)=TOT
L=L+1
130 CONTINUE
WRITE(6,111)(L,TOTAL(L),L=1,600)
111 FORMAT(10('(',13,')',F7.0,1X))
STOP
END

```



## CORRMOD FORTRAN

```

DIMENSION CTS(1050) , SPEC(1050),TOTAL(1050)
READ(1,112)FWHM,MWID,EXEDE
FORMAT(2F5.1,F7.1)
WRITE(6,113)FWHM,MWID,EXEDE
FORMAT(5X,'FWHM = ',F5.1,5X,'MWID = ',F5.1,5X,'EXEDE = ',F7.1)
L=1
N=1
READ (1,120) (SPEC(I),I=1,640)
WRITE(6,120) (SPEC(I),I=1,640)
FORMAT ( 8F7.0)
DO 130 M=1,640
T=M
FWHM=FWHM+0.0057*T
CENT=MWID/2.+1.
FC=1.665108/FWHM
GTOT=0.0
DO 50 K=1,MWID
AC=K
AC=(AC-CENT)*FC
CTS(K)=100.*EXP(-(AC*AC))
GTOT=GTOT+CTS(K)
CONTINUE
BACK=0.0
DO 80 J=1,MWID
BACK=BACK+SPEC(N)
N=N+1
CONTINUE
AVG=BACK/MWID
N=L+MWID
BACK=BACK-SPEC(L)+SPEC(N)
AVG=AVG+SQRT(ABS(AVG))
TOT=-AVG*GTOT
N=L
DO 95 J=1,MWID
TOT=TOT+CTS(J)*SPEC(N)
N=N+1
TOT=TOT+EXEDE
IF(TOT) 105,105,110
TOT=0.0
M1=L+MWID/2
WRITE(6,140) TOT,M1
FORMAT(F10.2,4X,15)
L=L+1
CONTINUE
STOP
END

```



$\{g_t\}$  es el espectro de datos originales,  $b$  y  $M$  se eligen de modo que si el ancho promedio de peaks en el espectro original es  $W$ , entonces  $\langle \text{FWHM} \rangle = \frac{2}{3} W$  y  $M = 2W$ ,

$A_\tau = M^{-1} \cdot \sum_{n=\tau}^{\tau+M-1} g_n$  es el background, de modo que a los datos originales se le resta el background más la incerteza estadística de éste,  $\sqrt{A_\tau}$ . Cuando la función de prueba  $f_t$  coincide en forma con la estructura del espectro original, aparecerá en el espectro de correlación una acumulación de valores positivos. El haber usado una gaussiana como función de prueba se ha justificado en el punto 4.-

El programa CORRMOD FORTRAN realiza un trabajo similar al anterior pero en él se ha tomado en cuenta la variación del ancho de peaks en el espectro. Esto no produjo un mejoramiento apreciable en los resultados.

### A.3) Centroide.

La posición de los peaks queda bastante bien definida, una vez que éstos han sido realizados en la forma descrita anteriormente. Para definir aún mejor la posición se calcula lo que se llama el centroide del peak, del siguiente modo: buscamos el canal correspondiente al número máximo de cuentas en el peak original, si  $t_0$  es el número de este canal, se define el centroide como:

$$\text{CENT} = \frac{\sum_{t=t_0-T}^{t_0+T} t \cdot g_t}{\sum_{t=t_0-T}^{t_0+T} g_t}$$

$T$  es una fracción del ancho a media altura, digamos 4 canales, para un ancho de 15 canales.





#### A.4) Interferencias de los Peaks.

La tabla II contiene los valores de la altura del peak, relativo a su altura original  $H_1$ , que resulta de la superposición con otro peak de altura  $H_2$  separados por una distancia  $A$  (en unidades del ancho a media altura). Esta es el resultado de la ejecución del programa SUMMA FORTRAN que calcula la altura máxima de la suma de dos gaussianas de anchos iguales  $FWHM = 2.355 * SIGMA$  cuyos centros están separados por  $A * FWHM$  y cuya relación de alturas es  $H_1/H_2$ . Este programa además calcula el corrimiento DELTAX del máximo con respecto al centro de la primera gaussiana y el valor  $H_0$  de la suma de las gaussianas en la posición del centro de la primera.

#### A.5) Correlaciones.

Los programas CORREL FORTRAN y COREL FORTRAN realizan las correlaciones indicadas usando el coeficiente de correlación líneal dado en (5.1):

$$r = \frac{\sum X_i Y_i - \frac{1}{N} \sum X_i \sum Y_i}{\left[ \sum X_i^2 - \frac{1}{N} (\sum X_i)^2 \right]^{1/2} \left[ \sum Y_i^2 - \frac{1}{N} (\sum Y_i)^2 \right]^{1/2}} \quad (A.1)$$

Esta expresión es equivalente a la ecuación (7-5) dada por F.R. Bevington en la referencia 79 y a la usada por T.A. Cahill et al. (77). Además ha sido incluida en algunas calculadoras como programa incorporado.

La definición de  $r$  es la siguiente (79):

Dados  $N$  pares  $(X_i, Y_i)$ , la mejor línea recta que se ajusta a los datos es:

$$Y = a + bX$$



A	H2/H1	1/ 1	1/ 2	1/ 3	1/ 4	1/ 5	1/ 6	1/ 7	1/ 8	1/ 9	1/10
0.047		1.9975	1.4983	1.3321	1.2490	1.1992	1.1659	1.1422	1.1244	1.1106	1.0995
0.085		1.9900	1.4933	1.3284	1.2460	1.1967	1.1638	1.1404	1.1228	1.1091	1.0982
0.127		1.9776	1.4851	1.3222	1.2411	1.1926	1.1603	1.1373	1.1201	1.1067	1.0960
0.170		1.9604	1.4737	1.3137	1.2343	1.1870	1.1555	1.1331	1.1164	1.1033	1.0929
0.212		1.9385	1.4592	1.3029	1.2258	1.1799	1.1495	1.1279	1.1117	1.0992	1.0892
0.255		1.9120	1.4418	1.2901	1.2157	1.1716	1.1424	1.1217	1.1062	1.0943	1.0847
0.297		1.8812	1.4217	1.2754	1.2041	1.1621	1.1343	1.1147	1.1001	1.0887	1.0797
0.340		1.8462	1.3990	1.2590	1.1913	1.1516	1.1255	1.1070	1.0933	1.0827	1.0742
0.382		1.8074	1.3742	1.2412	1.1775	1.1404	1.1160	1.0989	1.0861	1.0763	1.0685
0.425		1.7650	1.3474	1.2222	1.1630	1.1286	1.1062	1.0904	1.0787	1.0697	1.0625
0.467		1.7193	1.3191	1.2025	1.1480	1.1160	1.0961	1.0817	1.0711	1.0625	1.0564
0.510		1.6705	1.2896	1.1824	1.1329	1.1044	1.0860	1.0731	1.0636	1.0562	1.0504
0.552		1.6191	1.2594	1.1622	1.1179	1.0925	1.0761	1.0647	1.0562	1.0497	1.0446
0.595		1.5654	1.2291	1.1424	1.1033	1.0810	1.0666	1.0566	1.0492	1.0435	1.0390
0.637		1.5057	1.1994	1.1234	1.0894	1.0701	1.0576	1.0485	1.0425	1.0376	1.0337
0.679		1.4523	1.1708	1.1056	1.0764	1.0599	1.0493	1.0419	1.0364	1.0322	1.0288
0.722		1.3935	1.1441	1.0891	1.0646	1.0507	1.0417	1.0354	1.0308	1.0272	1.0244
0.764		1.3340	1.1197	1.0743	1.0539	1.0424	1.0349	1.0296	1.0258	1.0228	1.0204
0.807		1.2737	1.0981	1.0612	1.0445	1.0350	1.0289	1.0246	1.0214	1.0185	1.0170
0.849		1.2131	1.0794	1.0498	1.0364	1.0287	1.0236	1.0201	1.0175	1.0155	1.0139
0.892		1.1606	1.0635	1.0402	1.0294	1.0232	1.0192	1.0163	1.0142	1.0126	1.0113
0.934		1.1213	1.0503	1.0320	1.0235	1.0186	1.0154	1.0131	1.0114	1.0101	1.0091
0.977		1.0916	1.0395	1.0253	1.0186	1.0148	1.0122	1.0104	1.0091	1.0081	1.0072
1.019		1.0691	1.0307	1.0193	1.0146	1.0116	1.0096	1.0082	1.0072	1.0063	1.0057
1.062		1.0520	1.0237	1.0154	1.0114	1.0090	1.0075	1.0064	1.0056	1.0050	1.0045
1.104		1.0390	1.0181	1.0118	1.0088	1.0070	1.0058	1.0049	1.0043	1.0038	1.0034
1.147		1.0291	1.0137	1.0090	1.0067	1.0053	1.0044	1.0036	1.0033	1.0029	1.0026
1.189		1.0216	1.0103	1.0068	1.0050	1.0040	1.0033	1.0029	1.0025	1.0022	1.0020
1.232		1.0160	1.0077	1.0051	1.0038	1.0030	1.0025	1.0021	1.0019	1.0017	1.0015
1.274		1.0117	1.0057	1.0038	1.0028	1.0022	1.0019	1.0016	1.0014	1.0012	1.0011
1.316		1.0085	1.0042	1.0028	1.0021	1.0016	1.0014	1.0012	1.0010	1.0009	1.0008
1.359		1.0062	1.0030	1.0020	1.0015	1.0012	1.0010	1.0008	1.0007	1.0006	1.0006
1.401		1.0044	1.0022	1.0014	1.0011	1.0008	1.0007	1.0006	1.0005	1.0004	1.0004
1.444		1.0031	1.0015	1.0010	1.0007	1.0006	1.0005	1.0004	1.0003	1.0003	1.0003
1.486		1.0022	1.0011	1.0007	1.0005	1.0004	1.0003	1.0003	1.0002	1.0002	1.0002
1.529		1.0015	1.0007	1.0005	1.0003	1.0003	1.0002	1.0002	1.0001	1.0001	1.0001
1.571		1.0011	1.0005	1.0003	1.0002	1.0002	1.0001	1.0001	1.0001	1.0001	1.0001
1.614		1.0007	1.0003	1.0002	1.0001	1.0001	1.0001	1.0001	1.0000	1.0000	1.0000
1.656		1.0005	1.0002	1.0001	1.0001	1.0001	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
1.699		1.0003	1.0001	1.0001	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000



SUMMA           FORTRAN

```

PROGRAMA QUE CALCULA EL CRRFMIENTO DELTA X DE UNA GAUSSIANA
CENTRADA EN EL ORIGEN, POR LA PRESENCIA DE OTRA GAUSSIANA CEN-
TRADA EN X=A
H1=H1(N) : ALTURA DE LA PRIMERA GAUSSIANA
H2=H2(N) : ALTURA DE LA SEGUNDA GAUSSIANA
HMAX= VALOR MAXIMO DE ( H1(X)+H2(X) )/H1(0)
HO = ( H1(0)+H2(0) )/H1(0)
DIMENSION HN,H1(500),H2(500),HMAX(10,500),AO(500),B(10)
INTEGFT SIGMA,8
SIGMA=100
HO1=500.
DC 58 I=1,10
B(L)=FLT(L)
HO2=HO1/P(L)
N=SIGMA/10.
M=4*SIGMA
DC 58 J=N,M,N
A=FLT(J)
AO(J)=A/(SIGMA/.42466)
DO 53 I=1,
SIGMA
X=FLT(I)
XS=X/SIGMA
XAS=(X-A)/SIGMA
H1(I)=HO1*EXP(-.5*XS*XS)
H2(I)=HO2*EXP(-.5*XAS*XAS)
DETERMINAR EL CRRFMIENTO DELTA X, DEL MAXIMO DE LA GAUSSIANA H1
K=1
IF(H12(K)-H12(K+1))55,56,56
K=K+1
GOTO 54
KDELTA=K-1
DELTA=KDELTA/(SIGMA/.42466)
DETERMINAR P,MAX Y HO
HWAY(L,J)=H1Z(K)/500.
HO=H12(1)/500.
ESCRIBIR RESULTADCS
WRITE(6,57)AO(J),DELTA,HMAX(L,J),HO
FCPMAT(5X,'A=',F5.3,'<FHW>',14X,'DELTA =',F5.3,'<FHHM>',14X,
1,HMAX=',F5.3,8X,'HO =',F5.3)
CCNTINUE
ESCRIBIR RESULTADCS EN OTRO FORMATO
WRITE(6,62)(9(L),L=1,10)
FCRMAT(10,A,H2/H1,'9('1/','12,6X)',1/','12/)
DC 61 J=10,400,10
WRITE(6,60)AO(J),(HMAX(L,J),L=1,10)
FCRMAT(/2X,F6.3,10(4X,F8.4))
CCNTINUE
STOP
END

```



Programa que calcula la correlación de la concentración de todos los pares de los elementos tomados de 1) las muestras de AMPS (número impar), 2) las de BMPS (número par) y 3) todas las muestras.

```

CORREL FORTRAN
DIMENSION CX(14,22),R(30,30),EL(12)
INTEGER*2 EL
DATA EL/'AL','SI','S ','CL','K ','CA','TI','V ','CR','MM','FE',
'CU'/
1 READ(1,100)((CX(L,M),M=1,21,2),L=1,14)
READ(1,100)((CX(L,M),M=2,22,2),L=1,14)
WRITE(6,100)((CX(L,M),M=1,21,2),L=1,14)
WRITE(6,100)((CX(L,M),M=2,22,2),L=1,14)
0 FORMAT(11F7.1)
MU=2
DO 80 IJ=1,3
IF(IJ-2)12,12,11
1 NU=1
LU=22
MU=1
IF(IJ-2)12,12,13
2 NU=IJ
LU=22+IJ
3 WRITE(6,300)NU,LU,MU
WRITE(6,400)(EL(K),K=1,11)
FORMAT(/'DE LA MUESTRA ',I2,' A LA ',I2,' CON SALTOS DE ',I1)
0 FORMAT(/7X,12(2X,A2,2X))
DO 60 N=1,12
K=N-1
DO 50 J=1,K
A=0.
B=0.
C=0.
D=0.
E=0.
F=0.
DO 40 I=NU,LU,MU
A=A+1
B=B+CX(N,I)*CX(J,I)
C=C+CX(N,I)
D=D+CX(J,I)
E=E+(CX(N,I)*CX(N,I))
F=F+(CX(J,I)*CX(J,I))
0 CONTINUE
R(N,J)=(A*B-C*D)/(SQRT(A*E-C*C)*SQRT(A*F-D*D))
0 CONTINUE
IF(N-1)60,60,51
1 WRITE(6,500)(EL(N),(R(N,J1),J1=1,K))
0 FORMAT(/1X,A2,3X,12F6.3)
0 CONTINUE
0 CONTINUE
STOP
END

```





Programa que calcula la correlación de la concentración de un elemento tomando todos los pares de muestras posibles, dentro del conjunto de las muestras de 1) AMPS, de 2) BMPS y 3) todas las muestras.

```

COPEL FORTRAN
DIMENSION CX(14,22),R(30),FL(12)
INTEGER*2 FL
DATA EL/'AL','SI','S ','CL','K ','CA','TI','V ','CR','MN','FE',
1  'CU'/
READ(1,10) ((CX(L,M),M=1,21,2),L=1,14)
READ(1,10) ((CX(L,M),M=2,22,2),L=1,14)
WRITE(6,10) ((CX(L,M),M=1,21,2),L=1,14)
WRITE(6,10) ((CX(L,M),M=2,22,2),L=1,14)
0  FORMAT(11F7.1)
MU=2
DO 80 IJ=1,3
IF(IJ-2)12,12,11
1  NU=1
LU=22
MU=1
IF(IJ-2)12,12,13
2  NU=IJ
LU=20+IJ
3  WRITE(6,300)NU,LU,MU
0  FORMAT(/'DE LA MUESTRA ',I2,' A LA ',I2,' CON SALTOS DE ',I1)
DO 60 N=1,12
A=0.
B=0.
C=0.
D=0.
E=0.
F=0.
DO 50 I=NU,LU,MU
IF(CX(N,I).EQ.0.0) GO TO 60
K=I+MU
DO 40 J=K,LU
A=A+1
B=B+CX(N,I)*CX(N,J)
C=C+CX(N,I)
D=D+CX(N,J)
E=E+(CX(N,I)*CX(N,I))
F=F+(CX(N,J)*CX(N,J))
) CONTINUE
) CONTINUE
R(N)=(A*B-C*D)/(SQRT(A*C)*SQRT(A*D))
WRITE(6,500)R(N),EL(N)
1  FORMAT(/' R =',F7.4,' (' ,A2,' )'/)
) CONTINUE
) CONTINUE
) STOP
) END

```



Ahora si tomamos X como la variable dependiente, la mejor recta que se ajusta a los datos es:

$$X = a' + b'y$$

Se define el coeficiente de correlación lineal como:

$$r \equiv \sqrt{bb'}$$
 (A.2)

Reemplazando las expresiones (6-9) de la referencia 79 para b y b' en (A.2) resulta exactamente la expresión (A.1) para r.

Cuando se ajustan pares de datos experimentales con incerteza las expresiones (6-9) se modifican a las ecuaciones (6-12) (ref. 79), donde se introdujeron las desviaciones standard  $\sigma_i$ . En el caso en que las dos variables a correlacionar, x e y, tengan incertezas, el  $\sigma_i$  que debe introducirse es  $\sigma_i^2 = \sigma_i^2(X_i) + \sigma_i^2(Y_i)$ . Introduciendo los nuevos b y b' en la definición (A.2) obtenemos una expresión para el coeficiente de correlación lineal r que toma en cuenta las incertezas:

$$r = \frac{\sum \frac{1}{\sigma_i^2} \sum \frac{X_i Y_i}{\sigma_i^2} - \sum \frac{X_i}{\sigma_i^2} \sum \frac{Y_i}{\sigma_i^2}}{\left[ \sum \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot \sum \frac{X_i^2}{\sigma_i^2} - \left( \sum \frac{X_i}{\sigma_i^2} \right)^2 \right]^{1/2} \left[ \sum \frac{1}{\sigma_i^2} \sum \frac{Y_i^2}{\sigma_i^2} - \left( \sum \frac{Y_i}{\sigma_i^2} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (A.3)$$

El programa CORRSI FORTRAN realiza el cálculo de las correlaciones lineales utilizando la expresión (A.3).

Las concentraciones y sus incertezas se leen del archivo DATOS CONC por la unidad 1.

El límite de confianza proviene de la probabilidad  $P_c(r, N)$  de obtener un valor de correlación superior a r en un muestreo aleatorio de igual número N de pares (Ref, 79).



Programa que realiza un cálculo análogo al de CORREL FORTRAN pero incluyendo las incertezas.

```

C      CORRSI FORTRAN
      DIMENSION CX(14,22), SCX(14,22), R(30,30), FL(16), MUE(22)
      INTEGER*2 FL
      DATA EI /'A1', 'SE', 'S', 'C', 'K', 'CA', 'TI', 'V', 'CP', 'MN', 'FE',
1      'CI', 'IP', 'OP', 'A', 'R' /
      READ(1,100) ((CX(I,M),M=1,21,2),L=1,14)
      READ(1,100) ((CX(I,M),M=2,22,2),L=1,14)
      READ(1,100) ((SCX(I,M),M=1,21,2),L=1,14)
      READ(1,100) ((SCX(L,M),M=2,22,2),L=1,14)
100   FORMAT(11F7.1)
      MU=2
      DO 80 IJ=1,3
      IF(IJ-2)12,12,11
11   MU=1
      LU=22
      MU=1
      IF(IJ-2)12,12,13
12   MU=IJ
      LU=20+IJ
      DO 30 K1=MU,LU,MU
      MUE(K1)=K1
30   CONTINUE
      IA=14+IJ
      WRITE(6,200) EI(IA), (MUE(M),M=MU,LU,MU)
200   FORMAT(//'CONCENTRACIONES EN LAS MUESTRAS DE',A2,'MPS ://7X,
1  MUESTRA:',3Y,11(3X,12,5X))
      DO 90 I=1,22
      SCX(13,I)=100**9
      SCX(14,I)=100**9
90   CONTINUE
      DO 10 J=1,8
      CX(13,J)=100**9
      CX(14,J)=100**9
      CX(13,11)=100**9
      CX(14,11)=100**9
10   CONTINUE
      WRITE(6,600) (EI(L), (CX(L,M),M=MU,LU,MU), (SCX(L,M),M=MU,LU,MU),
11=L,14)
600   FORMAT(//A2,' NG/M3 ',11F10.1//6X,'+/- ',11F10.1)
13   WRITE(6,400) MU,LU,MU
      WRITE(6,400) (EI(K),K=1,11)
300   FORMAT(//DE LA MUESTRA ',I2,' A LA ',I2,' CON SALTOS DE ',I1)
400   FORMAT(//Y,12(2X,A2,2X))
      DO 60 N=1,12
      K=N-1
      DO 50 J=1,K
      A=0.
      B=0.
      C=0.
      D=0.
      E=0.
      F=0.
      DO 40 I=MU,LU,MU
      S=1./((SCX(N,I))**2.+(SCX(J,I))**2.)
      A=A+S
      B=B+CX(N,I)*CX(J,I)*S
      C=C+CX(N,I)*S
      D=D+CX(J,I)*S
      E=E+(CX(N,I)*CX(N,I))*S
      F=F+(CX(J,I)*CX(J,I))*S
40   CONTINUE
      R(N,J)=(A*B-C*D)/(SQRT(A*E-C*C)*SQRT(A*F-D*D))
50   CONTINUE
      IF(N-1)60,60,51
51   WRITE(6,500) (R(N,J1),J1=1,K)
500   FORMAT(//1X,A2,3X,12F6.3)
60   CONTINUE
80   CONTINUE
      STOP
      END

```



BIBLIOGRAFIA

- (1) M. Murozumi, T.J. Chow and C. Patterson;  
Geochim. Cosmochim. Acta 33 (1969) 1247.
- (2) A.C. Stern.  
"Fundamentals of Air Pollution"  
Academic Press, 1973.
- (3) Physics Abstracts, Published by The Institution of  
Electrical Engineers, England. Subject Index: 1954,  
1964, 1970, 1980.
- (4) H.T. Mc Kone, A. del Campo; Revista Chilena de Educa-  
ción Química, Vol. 3, Num. 4.
- (5) W.C. Mc Crone; Amer. Lab. 3, 8 (1971) 12.
- (6) Env. Sci. and Techn. 15 (1981) 983.
- (7) K.T. Whitby et al.; J. Colloid. Interf. Sci. 39 (1972)  
177.
- (8) T.B. Johansson, R. Akselsson, S.A.E. Johansson; Nucl.  
Inst. and Methods 84 (1970) 141.
- (9) V. Valkovic; Contemp. Phys. 14 (1973) 415.
- (10) G.G. Johnson, E.W. White; ASTM Data Series DS 46 (1970).
- (11) R. Woldseth:  
"X-ray Energy Spectrometry".  
KEVEX Corporation, 1973.
- (12) J. Valls (J.R. Morales, tutor)  
Tesis de Licenciatura en Física, Universidad de Chile  
(1982).
- (13) C. Oyarzún (J.R. Morales, H. Massmann; tutores) Tesis  
de Licenciatura en Física, Universidad de Chile (1977).
- (14) G.H. Wedberg et al.; Env. Sci & Tech. 8 (1974) 1090.
- (15) J.W. Nelson (T.G. Dzubay, editor)  
"X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples"  
ANN ARBOR SCIENCE (1978), pgs. 19-34.
- (16) J.W. Winchester; Nucl. Inst. & Meth. 142 (1977) 85.





- (17) C.Q. Orsini et al.; Nucl. Inst. & Meth. 142 (1977) 91.
- (18) G.G. Desaedeleer et al.; Nucl. Inst. & Meth. 142 (1977) 97.
- (19) K. Kemp and F.P. Jensen; Nucl. Inst. & Meth. 142 (1977) 101.
- (20) H.O. Lannefors et al.; Nucl. Inst. & Meth. 142 (1977) 105.
- (21) A.C.D. Leslie; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 345.
- (22) M. Darzi; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 359.
- (23) J.W. Winchester; Nucl. Inst. & Meth. 181 367.
- (24) W. Maenhaut et al.; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 399.
- (25) E. Caruso et al.; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 425.
- (26) P. Metternich et al.; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 431.
- (27) H.J. Annegarn et al.; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 435.
- (28) H. Lannefors and H.C. Hansson; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 441.
- (29) T. Raunemaa et al.; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 445.
- (30) K.M. Barfoot et al.; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 449.
- (31) M. Bohgard et al.; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 459.
- (32) K.G. Melmqvist et al.; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 465.
- (33) T.A. Cahill (J.F. Ziegler, editor).  
"New Uses for Ion Accelerators"  
PLENUM PRESS (1975) Pgs. 1-71.
- (34) D.J. Shadoan et al.; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 503.
- (35) J.F. Harrison & R.A. Eldred; Adv. in X-ray Analysis 17 (1973) 560.
- (36) F. Folkmann et al.; Nucl. Inst. & Meth. 116 (1974) 487.
- (37) Z. Szökefalvi-Nagy and I. Demeter; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 1.
- (38) K. Sera et al.; Phys. Rev. A 21 (1980) 1412.
- (39) E. Merzbacher and H.W. Lewis; Encyclopedia of Physics 34 (1958) 166.
- (40) J.A. Jungerman et al.; Nucl. Inst. & Meth. 18, 19 (1962) 120.
- (41) M.O. Andrae and W.R. Barnard; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 383.



- (42) J.W. Winchester et al.; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 391.
- (43) R.G. Flocchini et al. Proc. 7th. Materials Research Symposium National Bureau of Standards (1974).
- (44) K.R. Spurny et al.; Env. Sci. & Technol. 3 (1969) 453.
- (45) B.H. Liu and K.W. Lee; Env. Sci. & Technol. 10 (1976) 345.
- (46) Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants (American Conference of Governmental Industrial Hygienist) 5th. Ed. (1978).
- (47) T.A. Cahill et al.; APCA Journal 27 (1977) 675.
- (48) B. Shleien et al.; Amer. Industr. Hyg. Ass. J. 27 (1966) 353.
- (49) K.W. Lee and B.Y.H. Liu; J. of the Air Poll. Contr. Ass. 30 (1980) 377.
- (50) S.K. Friedlander; Industr. and Eng. Chemistry 50 (1958) 1161.
- (51) R.D. Willis et al.; Nucl. Inst. & Meth. 142, (1977) 67.
- (52) S. Twomey, "Atmospheric Aerosols". Elsev. Sci. Publishing Co. 1977.
- (53) A. Trier; Contribuciones Científicas y Tecnológicas, N° 50, Sept. 1981.
- (54) W.W. Black; Nucl. Inst. & Meth. 71 (1969) 317.
- (55) A.L. Connelly and W.W. Black; Nucl. Inst. & Meth. 82 (1970) 141.
- (56) P. Van Espen et al.; Nucl. Inst. & Meth. 142 (1977) 243.
- (57) L.A. Mc Nelles and J.L. Campbell; Nucl. Inst. & Meth. 127 (1975) 73.
- (58) P.J. Statham; X-Ray Spectrometry 5 (1976) 16.
- (59) J.W. Mayer and E. Rimini.  
"Ion Beam Handbook for Material Analysis"  
Academic Press (1977) pg. 317.
- (60) O. Andonie y J. Ortíz (E. Cortés y M. Prendez, tutores)  
Tesis de Licenciatura en Química, Univ. de Chile (1977).
- (61) J.M. Hansteen et al.; At. Data & Nucl. Data Tables 15 (1975) 305.



- (62) W. Bambynek et al.; Rev. of Mod. Phys. 44 (1972) 116.
- (63) R. Akselsson and T.B. Johansson; Z. Physik 266 (1974) 245.
- (64) C.E. Busch et al.; Phys. Rev. A 7 (1973) 1601.
- (65) Md. R. Khan and M. Karini; X-Ray Spectr. 9 (1980) 32.
- (66) W.M.J. Veigele; Atomic Data Tables 5 (1973) 51.
- (67) "Tables of X-Ray Mass Absorption Coefficients"  
Reynolds Metals Company.  
Metallurgical Research Division. Richmond, Virginia.
- (68) R.D. Evans  
"The Atomic Nucleus". Mc.Graw Hill (1969).
- (69) J.B. Marion and F.C. Young.  
"Nuclear Reaction Analysis"  
North Holland Publishing Company (1968).
- (70) W.J. Gallagher and S.J. Sipolla; Nucl. Inst. & Meth. 122 (1974) 405.
- (71) K. Shima; Nucl. Inst. & Meth. 165 (1979) 21.
- (72) T.C. Chu et al.; J. Radioanal. Chem. 36 (1977) 195.
- (73) M.O. Krause, C.W. Nestor, C.J. Sparks and E. Ricci.  
"X-Ray Fluorescence Cross Sections for K and L X-Rays of Elements".  
Oak Ridge National Laboratory (1978).
- (74) G. Desaedeleer et al.; "Measurement, Detection and Control of Environmental Pollutants". INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY, VIENNA, 1976. Pg. 311.
- (75) T.A. Cahill et al.;  
"Conference on Nevada Metereology", June 10-21, 1978.  
Published by Am. Metereological Soc. Boston, Mass.
- (76) J.B. Barone et al.; Atmosph. Environment. 12 (1978) 2213.
- (77) T.A. Cahill et al.; Nucl. Inst. & Meth. 142 (1977) 259.
- (78) S.R.A. Zolezzi (J.L. Ortíz y M.M. Préndez, tutores).  
Tesis de Licenciatura en Química, Univ. de Chile, (1982).
- (79) F.R. Bevington.  
"Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences"  
Mc Graw-Hill, New York (1969).



- (80) L.C.S. Bouéres and C.M.Q. Orsini; Nucl. Inst. & Meth. 181 (1981) 417.
- (81) Resoluciones 1215 y 1216 del Ministerio de Salud (1978).
- (82) T.A. Cahill; Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. 30 (1980) 211.
- (83) R.G. Flocchini et al. Nucl. Inst. & Meth. 100 (1977) 67.
- (84) J.D. García; Phys. Rev. A 1 (1970) 280.
- (85) J. Ortiz y M. Préndez; Pollution Atmospherique, # 91 (1981) 231.
- (86) FILTRATION, Nuclepore Filtration Products for the Laboratory. Catalog LAB 50 (1980).

