

Una nueva metodología para la determinación de niveles de nanogramos por m³ de plomo en aerosoles, por la técnica de fluorescencia de rayos X

Rafael Núñez^{1*}, Tony J. Vilorio¹, Eduardo D. Greaves² y Laszlo Sajo-Bohus²

¹Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Dpto. de Física, Unidad Académica: Mecánica Clásica/Mecánica Cuántica. Maracaibo, Venezuela.

²Universidad Simón Bolívar, Dpto. de Física, Laboratorio de Física Nuclear. Apartado 89000, Caracas 1080 A, Venezuela

Recibido: 28-06-04 Aceptado: 12-07-06

Resumen

En el Laboratorio de Física nuclear de la Universidad Simón Bolívar, instaló una geometría en un equipo de fluorescencia de rayos X (FRX) para la determinación *in vivo* de la concentración de plomo en hueso (tibia) de trabajadores ocupacionalmente expuestos a este metal. En este trabajo se diseñó una metodología que permite el uso de este equipo para la determinación de plomo en aerosoles. Los valores de concentración fueron obtenidos con una exactitud y precisión comparable con los métodos y técnicas tradicionalmente usadas, como lo son la espectroscopía de absorción atómica (AAS) y la espectroscopía de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP - AES). Se tomaron muestras de aerosoles en tres zonas de la ciudad de Maracaibo, Venezuela, seleccionadas por la presencia de fuentes potenciales de contaminación por plomo, concretamente la actividad industrial así como la alta circulación de vehículos que consumen combustible con plomo. Se prepararon patrones o estándares mediante una metodología que consistió en depositar sobre filtros soluciones de plomo de diferentes concentraciones conocidas. Generalmente la medida por fluorescencia de rayos X para aerosoles se hace estudiando las líneas "L" del plomo. Sin embargo, el equipo disponible para este trabajo usa una fuente radiactiva de cadmio (¹⁰⁹Cd) y un detector de germanio hiperpuro (HP Ge) que permiten, en este trabajo, utilizar la misma fuente radiactiva de ¹⁰⁹Cd, pero aprovechar la emisión de la energía gamma de 88,032 keV, la cual es suficiente para expulsar los electrones de la capa más interna del átomo de plomo (capa K), los cuales tienen una energía de enlace de 88,006 keV, es decir se obtienen las líneas K del espectro de plomo. Se cuantificaron las muestras y se obtuvieron las siguientes concentraciones promedio de plomo por zona: concentración de la zona 1, Av. El Milagro = 52,35 ng/m³; concentración de la zona 2, Av. Libertador = 324,4 ng/m³; concentración de la zona 3, Av. Haticos / Manzanillo = 139,4 ng/m³. Se obtuvo un límite de detección del equipo de 2,32 ng/m³. Los resultados demuestran que la metodología propuesta es sencilla y económica y ofrece una excelente alternativa para la detección de plomo en aerosoles.

Palabras clave: Líneas "K"; límite de detección; ng/m³; plomo; Rayos X.

* Autor para la correspondencia. E-mail: rnunez9@yahoo.es

A new methodology for the determination of nanogram per m³ levels of lead in aerosols using X-ray fluorescence

Abstract

An irradiation holder for X-ray fluorescence (XRF) was successfully designed and built in the Nuclear Physics Laboratory of the Universidad Simón Bolívar, for the *in vivo* determination of the lead concentration in bone (tibia) of workers occupationally exposed to the metal. In this work a methodology was designed to allow the use of this equipment for the determination of lead in airborne aerosols. Concentration values were obtained with accuracy and precision comparable to the traditional methods of Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) and Induced Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). Aerosol sampling was carried out in three zones of the city of Maracaibo, Venezuela, selected by the presence of potential lead contamination sources, namely industrial activity as well as high vehicular circulation consuming leaded fuels. Standardized samples were prepared by depositing lead solutions of known concentrations into paper filters. XRF determinations of lead in aerosols are generally performed by measuring the L fluorescent lines. However, in this work a large-area high-purity germanium detector was used with the same radioactive excitation source of ¹⁰⁹Cd allowing the use of the 88.032 keV gamma ray which efficiently excites the innermost electronic level of lead with a binding energy of 88.006 keV producing the lead K fluorescent lines. The samples were quantified producing the following average lead concentration values: Zone 1, Av. El Milagro = 52.35 ng/m³; zone 2, Av. Libertador = 324.4 ng/m³; zone 3, Av. Haticos / Manzanillo = 139.4 ng/m³. The system detection limit was determined at 2.32 ng/m³. The results obtained with this new methodology is simple and economical and it is an excellent analysis alternative for the determination of lead in airborne aerosols.

Key words: Detection limit; K^α lines; lead; ng/m³; X-Rays.

Introducción

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXFR) se utiliza actualmente como una poderosa técnica de detección y cuantificación de elementos pesados, tales como el plomo presente en el medio ambiente: suelos (1-3) agua (4), aerosoles (5-9) y en el organismo humano principalmente en la sangre y huesos (10). En el laboratorio de Física Nuclear de la Universidad Simón Bolívar de Caracas, Venezuela, se diseñó e instaló una geometría en un equipo de EDXFR, para la determinación *in vivo*, de la concentración de plomo en huesos (tibia) de trabajadores ocupacionalmente expuestos a este metal, obteniéndose resultados satisfactorios con bastante exactitud y precisión (11).

En este trabajo se adapta la técnica de EDXFR usada para medir plomo en huesos mencionada anteriormente. Se diseña una metodología para la detección de plomo en aerosoles, que suministra valores, que en precisión, son comparables con los métodos y técnicas tradicionalmente usados, como lo son la espectroscopía de absorción atómica (AAS) y la espectroscopía de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

La técnica de EDXFR ofrece una ventaja que no pueden ofrecer algunas otras por ser ésta no destructiva, es decir, se puede analizar directamente la muestra de aerosol en el filtro sin necesidad de un paso previo de descomposición de la misma. Para la rigurosa cuantificación del elemento de interés se necesitan estándares de fil-

tros cuya concentración de plomo sea conocida. La adquisición comercial de estos estándares es difícil y costosa (12), por esta razón se requiere diseñar una metodología que permita cuantificar la cantidad de plomo, utilizando estándares o patrones preparados en el laboratorio.

Con esta nueva metodología de medición de plomo se reducen los pasos intermedios entre la toma de la muestra y la medición, aumentando de esta manera su precisión. Por otro lado, el tiempo de medición se reduce considerablemente en comparación con las técnicas generalmente utilizadas (AAS e ICP-AES). Adicionalmente, el costo por análisis se reduce de manera importante.

Para el desarrollo de este proyecto se tomaron muestras de aerosoles de la ciudad de Maracaibo, en las zonas: Av. El Milagro, Av. Libertador y Av. Haticos / El Manzanillo. Estas muestras fueron utilizadas para la medición de la concentración de plomo por medio de la técnica y metodología señalada anteriormente.

Generalmente, la medida por fluorescencia de rayos X para aerosoles se hace estudiando el espectro de las líneas "L" del plomo (7-13), el equipo disponible para este trabajo usa una fuente radiactiva de cadmio (^{109}Cd) y un detector de germanio hiperpuro (HP Ge). A diferencia de los trabajos anteriormente citados, en este trabajo se utiliza la misma fuente radiactiva de ^{109}Cd , pero se aprovecha la emisión de la energía gamma de 88,032 keV, la cual es suficiente para expulsar los electrones de la capa más interna del átomo de plomo (capa K), los cuales tienen una energía de 88,006 keV (14).

Materiales y Métodos

Toma de muestras

Para la toma de muestras de aerosoles se utilizó una bomba de succión portátil de la empresa SKC INC (Aircheck SAMPLER), y filtros marca MSF de borosilicato, 47 mm de diámetro, 0,56 mm de grosor y poros de 1 mm; estos filtros se colocaron en un cilindro porta muestras de la bomba de succión, el flujo de succión de la bomba es de 3,00 a 3,50 litros/ minuto.

Las zonas escogidas de la ciudad de Maracaibo para el muestreo de aerosoles fueron seleccionadas bajo la suposición de contener plomo en la atmósfera debido a las actividades que se desarrollan en su entorno. Se tomaron dos muestras de cada zona haciendo un muestreo de ocho horas.

Las zonas escogidas fueron:

Zona 1: Av. El Milagro por su cercanía a la planta petroquímica El Tablazo.

Zona 2: Av. Libertador por el permanente y constante tráfico vehicular reinante en la zona.

Zona 3: Av. Los Haticos / El Manzanillo, por el intenso tráfico de vehículos en la zona y la cercanía a la planta termoeléctrica Ramón Laguna.

Es importante acotar que las muestras de aerosoles obtenidas no son representativas del grado de contaminación de las zonas escogidas, para esto es necesaria un muestreo mayor y una mejor sistematización. Estas fueron tomadas como muestras experimentales para ser utilizadas en la medición mediante la nueva metodología reportada y darle una aplicación real al medir aerosoles tomados de zonas cuya atmósfera pudiese contener partículas de plomo.

Excitación de la muestra

Los filtros que contienen las muestras de aerosoles fueron colocados en un portamuestras especialmente diseñado (Figura 1) y cada uno fue irradiado con una fuente primaria de excitación de cadmio (" ^{109}Cd Point source" suplida por TENEX, AO Techsnabexport Co. Ltd Staromonetnyj per. 26 Moscu, Russia). Esta fuente tiene forma cilíndrica, con un diámetro de 6.5 mm y una actividad nominal de 54 mCi al 08/04/99 (11), emite una radiación gamma de 88.032 keV de energía que incide en el filtro y sobre la muestra de aerosol que contiene plomo. Los átomos de este último son excitados desde su capa más interna (capa K), los cuales por de-excitación producen las transiciones de sus electrones a la capa K, que dan lugar a la fluorescencia de rayos X, la cual contempla las líneas de energía $K_{\alpha 1} = 74,9969$ y $K_{\alpha 2} = 72,804$. Con el objeto de atenuar la radiación primaria del haz que alcanzaría directamen-

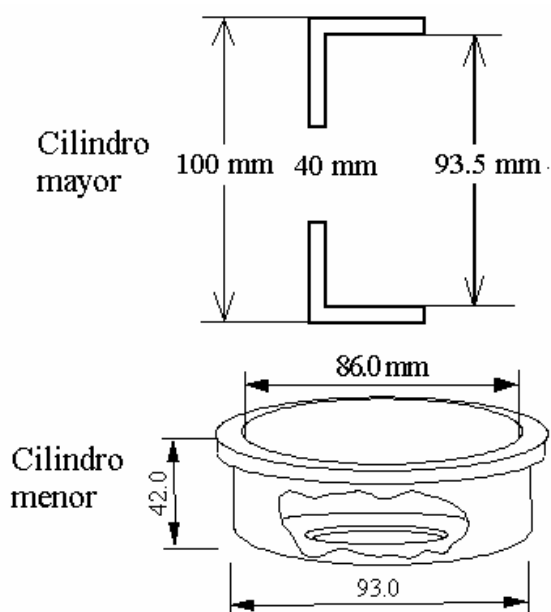


Figura 1. Diseño del porta muestras. Los filtros se colocan en la apertura de 40 mm aprisionados entre el cilindro mayor y el menor.

te al detector, la fuente se aloja en un colimador de tungsteno con pared y base de 2 mm de espesor. Se utiliza, adicionalmente, un filtro de cobre de 0.5 mm de espesor sobre el colimador para atenuar la radiación de plata de 22 keV provocada por el radioisótopo formado por la captura electrónica en el proceso de desintegración del ^{109}Cd (14) (Figura 2).

Sistema de detección

Las emisiones de energía provenientes de la muestra se detectan por medio de un detector de germanio hiperpuro (HP Ge) modelo Camberra GLR2020R, que dispone de un cristal de 50.5 mm de diámetro y una ventana de berilio (15).

Montaje electrónico

Las interfases entre el detector y el sistema electrónico de procesamiento de los pulsos es un preamplificador Camberra modelo 2000P. Utiliza un circuito de retroalimentación óptico con transistor de efecto de campo (FET). El resto del

sistema incluye un amplificador espectroscópico Camberra modelo 2024, un conversor analógico digital (ADC), Camberra modelo 8715 que envía una señal al analizador multicanal (MCA) Camberra, tarjeta modelo S100, dispuesta en una computadora personal, cuyo software permite la obtención del espectro (15). Este software también permite un pre-procesamiento de los espectros como se explica más adelante.

Geometría de detección

La técnica de EDXRF usa diferentes geometrías de detección (fuente - muestra - detector), éstas dependen de las características del elemento que se quiere analizar y del espectro que se necesita para este análisis. En este trabajo se requiere analizar las líneas K_a del espectro de plomo. Para obtener la geometría ideal, se tomaron en cuenta los siguientes factores: a) la distancia de la muestra al detector, b) la distancia de la fuente de excitación a la muestra, c) el ángulo de detección (muestra - detector), d) energía de excitación, e) posición y distancia de la fuente de excitación con respecto al detector (16).

La dispersión en energía incoherente o de Compton depende del ángulo de detección y de la energía de excitación primaria (11). Para el uso de la fuente de ^{109}Cd y una geometría de retro-dispersión de 180 grados, la energía o pico de Compton se ubica en 66.5 keV, esto evitará la superposición del mismo sobre los picos de las líneas K ($K_{\alpha 1} = 74,9969$ y $K_{\alpha 2} = 72,804$, las cuales son de interés para este trabajo. Las intensidades de los rayos gamma emitidos por la fuente radiactiva que llegan a la muestra se atenuarán a medida que aumenta la distancia. Se debe buscar un arreglo en el que la fuente esté lo más cerca posible de la muestra y colocar el detector en la posición en el que las intensidades de los fotones característicos se logren detectar al máximo.

El diseño de la geometría de detección es fundamental en este trabajo, ya que de ésta depende que en el espectro se logre obtener la máxima sensibilidad para los picos de las líneas K_a del plomo obtenidos de los filtros o muestras (Figura 2).

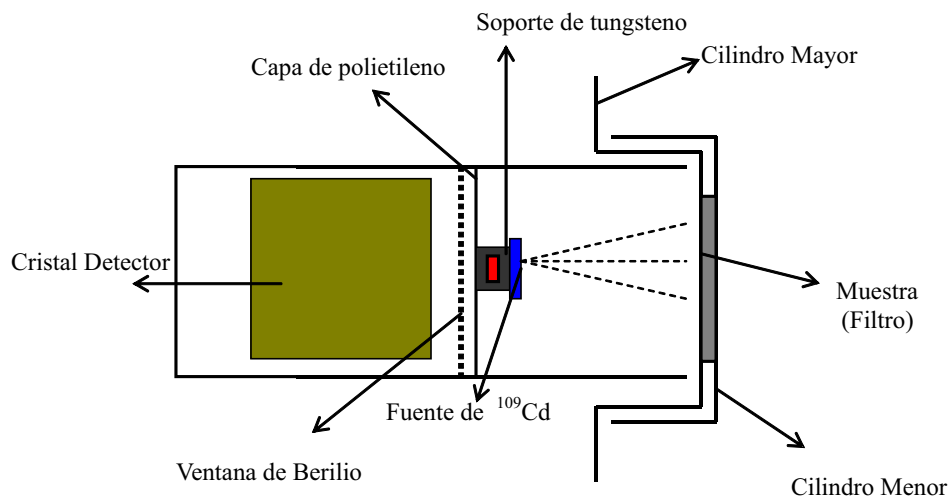


Figura 2. Geometría Fuente - Muestra - Detector.

Portafuente

El portafuente es un cilindro hueco fabricado con teflón de 81 mm. de diámetro y 56 mm. de longitud (Figura 3). Dentro del cilindro existe una base diseñada para colocar el colimador de tungsteno que contiene la fuente radiactiva de ^{109}Cd . Este portafuente es ensamblado sobre el cilindro que contiene el detector de HP Ge y de esta manera se logra tener un ángulo de 180 grados con respecto a la fuente, muestra y detector (Figura 2).

Diseño y construcción del portamuestra

Para diseñar el portamuestra que contendrá los filtros con aerosoles se tomó en cuenta que éste debe colocarse lo más cerca posible del detector y la fuente, para maximizar el ángulo sólido de colección de la radiación y por ende maximizar la sensibilidad del sistema. Se diseñó un portamuestra del mismo material que el portafuente (teflón), y consiste en dos cilindros, un cilindro mayor de 93,5 mm de diámetro interno con un orificio concéntrico de 40 mm de diámetro en su base (Figura 1) y un cilindro menor de 93 mm de diámetro externo, el cual tiene un orificio con las mismas características y dimensiones que el cilindro mayor. Las dimensiones del orificio corresponden aproximadamente al área efectiva de acumulación de los aerosoles de la bomba de succión escogida

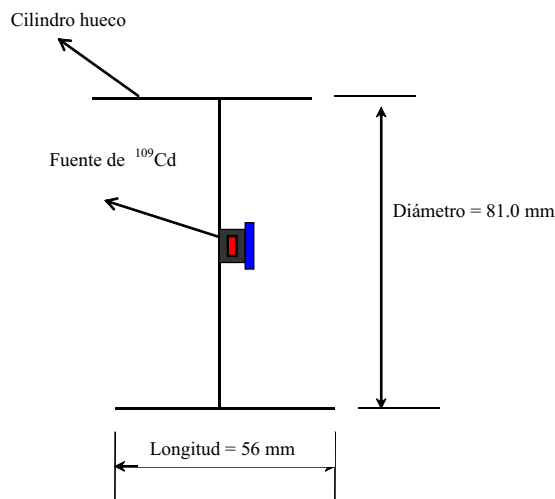


Figura 3. Porta fuente.

para la toma de las muestras, la cual tiene un diámetro de 35,6 mm, es decir, hay una diferencia de 4,4 mm entre el orificio de los cilindros y el círculo correspondiente al área efectiva, esta diferencia es debido a la holgura que se debe dejar en el diseño para la fabricación.

La muestra o filtro se coloca con cuidado dentro del cilindro mayor, el cilindro menor se adosa al cilindro mayor y presiona el filtro. Luego el porta muestras se monta sobre el cilindro

que contiene el detector de HP Ge, quedando así una geometría de 180 grados (Figura 2).

Para obtener el porta muestras definitivo se diseñaron y construyeron diferentes porta muestras, se hicieron mediciones de prueba con distintas geometrías hasta que se obtuvo un espectro con una resolución aceptable. Las dimensiones definitivas del ensamblaje fuente - muestra - detector fueron las siguientes: la distancia de la fuente de excitación a la muestra es de aproximadamente 30,5 mm, la distancia de la muestra al detector es de aproximadamente 45 mm, la distancia de la fuente de excitación al detector es de aproximadamente 14,5 mm.

Si la interacción de los fotones ocurre en su mayor parte en la periferia del detector, se puede deteriorar la señal y, a su vez, ocurre un empobrecimiento en la resolución del sistema. Para el caso de este trabajo, el sistema y la geometría establecida fuente - muestra - detector se utiliza una pequeña fuente (6,5 m de diámetro) ubicada en el centro del área de detección, dejando un área anular suficiente a su alrededor (aproximadamente 2 cm a cada lado) para que tenga lugar un óptimo proceso de detección.

Preparación de patrones o estándares

Para cuantificar las muestras se necesita hacer una curva de calibración. Utilizando muestras que son delgadas, en el criterio de la fluorescencia de rayos-X (13) (18) (19), las concentraciones de un elemento y las intensidades o número de cuentas detectadas por el detector aumentan proporcionalmente de una manera lineal. Se espera, por lo tanto, la obtención de líneas rectas de calibración. Esta construye por medio de muestras estándares o patrones que tienen concentraciones conocidas del elemento que se quiere cuantificar. La concentración de plomo en las muestras de aerosoles se obtiene con el uso curva de calibración, ya que el número de cuentas de las mismas es obtenido en el proceso de irradiación y detección. En este trabajo se desea cuantificar de manera directa con la técnica de EDXRF, sin necesidad de utilizar otra, y sin tener que destruir o disolver la muestra de aerosoles y los patrones. Para lograr esto se debe crear una metodología que permita obtener

muestras *delgadas* con concentraciones de plomo conocidas y distribuidas lo más uniformemente posible en el filtro (12, 17-18).

La metodología utilizada para la preparación de los patrones o estándares se diseñó mediante los siguientes pasos:

1. Los patrones o estándares se prepararon usando filtros de características físicas y químicas semejantes a los utilizados en la toma de muestras.

2. Los filtros se sujetaron con dos pinzas, de tal manera que el filtro quedara en el aire, y que las pinzas tocaran el filtro lo menos posible. Esto se hizo para evitar la pérdida de solución de plomo que se deposita en los filtros.

3. Se preparó una solución madre de plomo de una parte por millón (1 ppm), es decir $1 \text{ mg/l} = 10^6 \text{ ng/L}$.

4. Se determinó la cantidad de volumen de solución de plomo que cubre el área efectiva del filtro de 35,6 mm de diámetro, es decir, 10 cm^2 aproximadamente. Esto se hizo vertiendo con una micro pipeta distintos volúmenes de solución de plomo sobre el filtro, tratando de que todo el líquido fuese vertido en el centro del filtro. Al mojarse el filtro se observaba como el líquido se expandía de forma circular y uniforme. Este procedimiento se realizó varias veces hasta lograr un área circular aproximadamente igual a la de excitación efectiva. El volumen que cubría esta área con bastante aproximación era de 400 mL de solución de plomo.

5. A partir de la solución madre, se obtuvieron otras soluciones más diluidas de plomo. Con ellas y la información de que un volumen de 400 ml cubre 10 cm^2 , se prepararon los filtros patrones.

Paquete de software para la cuantificación (AXIL - QXAS)

Para la cuantificación de los patrones y las muestras se utilizó el programa AXIL, contenido en el paquete de software para el análisis de fluorescencia de rayos-X "AXIL-QXAS" (Quantitative X-ray Analysis System). Este programa fue desarrollado para la deconvolución de espectros complejos de fluorescencia de rayos X obtenidos

con un detector semiconductor. El algoritmo cuantifica los espectros de rayos X por ajuste iterativo de mínimos cuadrados. El programa provee al usuario con un reporte de las áreas netas, corregidas por el fondo y corregidas en el caso de solapamientos de picos de los elementos analizados. El modelo de ajuste incluye parámetros de fondo, resolución, calibración en energía, así como factores de corrección para desviación de los picos de la forma Gaussiana. AXIL es un programa ampliamente difundido y utilizado en la EDXRF (16) (17-19).

Límite de detección

El límite de detección (LD) es el criterio que nos permite afirmar cual es la mínima concentración de un elemento contenido en una muestra que podemos detectar por medio de un equipo determinado. Este fue obtenido mediante la siguiente expresión:

$$LD = (3 (N)^{1/2} / S) Ct \quad [1]$$

Donde $(N)^{1/2}$ es la desviación estándar del ruido del fondo debajo de la señal analítica S producida por la concentración Ct del elemento de interés.

Resultados y Discusión

Antes de proceder a la irradiación de las muestras, se irradió un filtro en blanco para obtener la señal que es ajena a las muestras de aerosoles ya que a pesar de que el sistema se aisló, se obtuvo una señal que contenía las líneas características del plomo en el blanco, debido al fondo ambiental, $(K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2} = 1373)$ y contiene también el ruido de fondo, debajo de las señales fluorescentes, debido al pico Compton. Este espectro del blanco fue restado, mediante el software del multicanal S100, de los espectros obtenidos para la cuantificación de las muestras (Figura 4). Este procedimiento deja unos espectros limpios con señales fluorescentes prominentes (Figura 5). Cada espectro fue ajustado por el programa AXIL-QXAS, obteniéndose para varias iteraciones el mejor ajuste posible. Se cuantificaron los picos de energía característica del

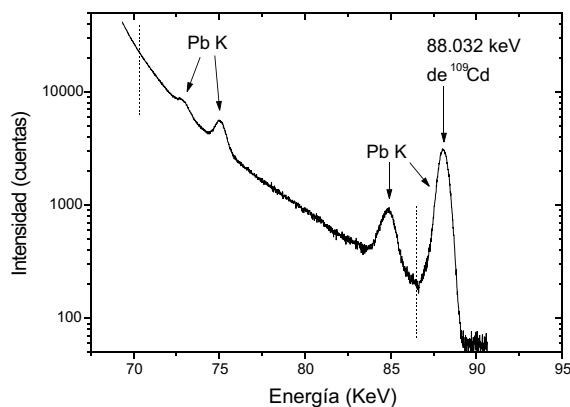


Figura 4. Espectro típico en escala logarítmica (base 10) que muestra las señales de fluorescencia del plomo sobre un ruido de fondo producto del pico Compton de la radiación de excitación del ^{109}Cd .

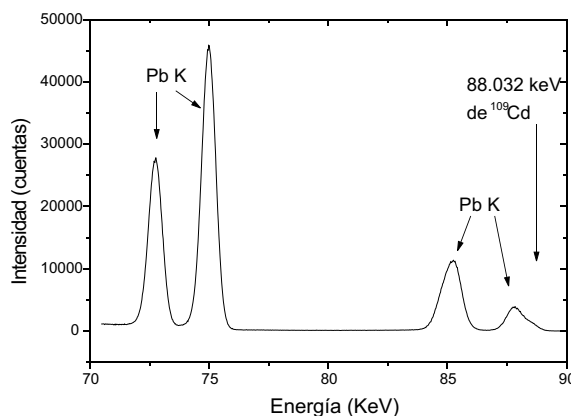


Figura 5. Espectro de la muestra M5 (Av. Haticos/Manzanillo) en escala lineal, posterior a la sustracción del ruido de fondo debido al pico Compton de la radiación de excitación del plomo.

plomo, contenidos entre las líneas verticales indicadas en la Figura 4. Esto deja fuera del rango de ajuste el pico correspondiente a la fuente de ^{109}Cd , y el pico Compton, que se ubica a más baja energía, a 66,5 keV aproximadamente.

Construcción de la curva de calibración

Para la cuantificación de las muestras es necesario construir una curva de calibración con las concentraciones conocidas de los patrones o estándares. Los resultados arrojados por el programa de cuantificación AXIL-QXAS se muestran en la Tabla 1. Los patrones y las muestras fueron irradiados por la fuente primaria de ^{109}Cd por un período de 30 minutos.

La construcción de la curva de calibración se hizo por medio de un ajuste lineal, trazando la línea recta que mejor se ajusta a los puntos dados, para lo cual se utilizó el programa estadístico ORIGIN. La curva se muestra en la Figura 6, así como la ecuación correspondiente al ajuste lineal.

Cuantificación de las muestras

Mediante la curva de calibración y el número de cuentas de las muestras obtenida de los espectros por el programa AXIL-QXAS, se determinó la concentración de plomo en las muestras de aerosoles.

Teniendo en cuenta que el área efectiva de irradiación en los filtros es de 10 cm^2 y que la succión de la bomba con la que se tomaron las muestras tiene un flujo promedio de $3,25\text{ litros / min}$ es decir $0,195\text{ m}^3 / \text{h}$ y que cada muestra se tomó durante un periodo promedio de 8 horas, se puede entonces calcular la concentración de plomo por volumen de aire de las zonas seleccionadas para la toma de las muestras. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

En la Figura 7 se pueden apreciar con más claridad las diferentes concentraciones de plomo obtenidas con la metodología propuesta en este trabajo. Aunque las muestras no representan el grado de contaminación de las zonas, se observa una concentración mayor en la zona No. 2: Av. Libertador (M3 y M4) con una concentración promedio de $324,4\text{ ng / m}^3$ seguida de la zona No. 3: Av. Haticos / Manzanillo (M5 y M6) con $139,4\text{ ng / m}^3$ y la menor concentración en la zona No. 1: Av. El Milagro (M1 y M2) la cual tiene una concentración promedio de $52,45\text{ ng / m}^3$. Estos valores se encuentran en un rango semejante a los reportados previamente por el ICLAM en Maracaibo en zonas aledañas a donde se hicieron los

Tabla 1

Concentraciones superficiales de plomo en los filtros patrones e intensidades de las señales fluorescentes de plomo.

| Concentración (ng / cm^2) | Número de cuentas* $K\alpha = K\alpha_1 + K\alpha_2$ |
|--|---|
| 6,43 | 11847 |
| 9,9 | 18300 |
| 20,05 | 37175 |
| 23,45 | 43494 |
| 47,38 | 88000 |
| 53,84 | 100000 |

*Fuente: Datos arrojados por el programa de cuantificación AXIL-QXAS para las muestras de

Tabla 2

Concentraciones de plomo (Pb) en el aire obtenidas mediante la colección de muestras de aerosoles.

| Muestras | Concentración* (ng/ m^3) |
|----------|---------------------------------------|
| 1 | 41,2 |
| 2 | 63,7 |
| 3 | 345,1 |
| 4 | 303,7 |
| 5 | 150,3 |
| 6 | 128,5 |

muestreos, (20), así como dentro del rango entre 101 y $338,4\text{ ng/m}^3$ reportados por Xiande Liu y colaboradores (21-22) usando filtros de teflón.

Cálculo del límite de detección

Para calcular el límite de detección cuando el nivel de conteo es particularmente bajo se debe establecer un nivel de decisión como el sugerido por Bernasconi et al. (21) En este análisis se utilizó la expresión [1]. Se tomó la muestra con menor concentración de plomo y el número de cuentas

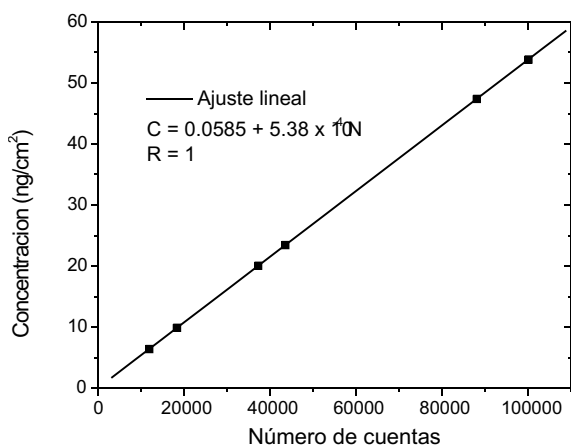


Figura 6. Curva de calibración: Concentración superficial de plomo en los filtros versus la

de ésta, cuyos valores son de 6,43 ng/cm² y 11847 cuentas, respectivamente, y tomando en consideración que en el espectro de las líneas de $K_{\alpha 1}$ + $K_{\alpha 2}$ para esta muestra se dio un fondo de 37398 + 11837 = 49235. Se obtiene como límite de detección 2,32 ng/m³, siendo ésta la mínima concentración de plomo que permite detectar en aire esta técnica con las condiciones experimentales usadas. Este límite de detección se obtuvo con una fuente de ¹⁰⁹Cd de actividad 10,5 mCi. Este valor se compara favorablemente con el límite de detección de 10 ng/m³ reportado por Xiande Liu y colaboradores (22-23) mediante la técnica de PIXE universalmente considerada como muy sensible.

Conclusiones

La forma tradicional de toma de muestras de aerosoles mediante el uso de filtros, en combinación con la metodología de determinación de plomo en huesos que hace uso de la fluorescencia de rayos X excitando las líneas K del plomo mediante una fuente de ¹⁰⁹Cd, resulta en una nueva metodología de determinación de plomo en aerosoles que es relativamente sencilla, ya que se logra cuantificar el plomo en los filtros con una medida directa evitando la necesidad de su digestión. Esta nueva metodología posee adecuados límites de detección, del orden de algu-

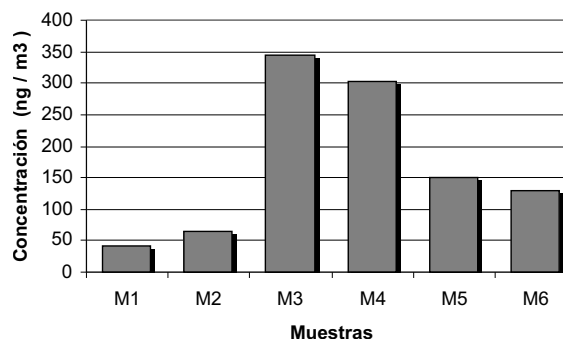


Figura 7. Concentraciones de plomo en el aire obtenidas con las muestras de aerosoles recolectadas en diferentes zonas de la ciudad de Maracaibo.

nos ng/m³ de aire y da resultados comparables a los obtenidos con otras técnicas bien establecidas.

Los resultados demuestran que la metodología desarrollada presenta algunas ventajas, es novedosa y, por ser sencilla y económica, puede representar una excelente alternativa para los organismos o instituciones oficiales que se encargan del monitoreo de la contaminación ambiental de plomo en aerosoles.

Aunque las muestras tomadas no son estadísticamente representativas para analizar el grado de contaminación de las zonas escogidas, las concentraciones obtenidas con esta nueva técnica son aceptables, si consideramos las actividades que se realizan en estas zonas, como por ejemplo el tráfico vehicular y la cercanía a industrias cuyos desechos pudiesen estar contaminando el ambiente, principalmente, el aire con plomo.

Agradecimientos

Desearnos expresar nuestro agradecimiento al personal de Laboratorio de Absorción Atómica y al Laboratorio de Física Nuclear de la Universidad Simón Bolívar (USB) de Caracas, especialmente a Daniel Palacios, así como al Laboratorio de Ciencias Cuánticas Aplicadas del Departamento de Física de la Facultad Experimen-

tal de Ciencias de la Universidad del Zulia (LUZ).

Referencias Bibliográficas

1. ENGEL B., LALOR G., VULCHKOV M.K. **Environmental Geochemistry and Health** 18: 105-115, 1996.
2. JOHNSON A.H.M., LALOR G., PRESTON J. **Environmental Geochemistry and Health** 18: 113-121, 1996
3. YARLAGADDA P., MATSUMOTO M.R. **Journal of Environmental Engineering** 121: 276-286, 1995.
4. SUBRAMANIAN K. S., SASTRI V.S. **Water-Research** 29: 1827-1836, 1995.
5. HARNEL R., HAUPUT O., DENNEKER W. **Journal of Analytical Chemistry** 336: 178-181, 2000.
6. DIM L.A., KINYUA A. M. **Journal of Environmental Science and Health** 26: 357-365, 1991.
7. LI MINQIAN ZHANG Y., **Nuclear Science and Techniques** 4: 91-94, 1993.
8. VALTINK P., LIEGMAHL H. **Journal of Environmental Science and Health** 24: 679-693, 1989.
9. POST J., BUSECK P.R. **Environmental Science and Technology** 19: 682-685, 1995.
10. AYALA R.E., ÁLVAREZ E.M., WOBRAUSCHEK P. **Spectrochimica Acta** 46B-10: 1429 -1432, 1991.
11. SAJO-BOHUS L., SCOTT M.C., GREAVES E.D., SOMERVILLE L.M., GREEN S., AVILA T., LOAIZA F., FOGLIETTA L. **J Radioanal Nuc Chem** 259: 251-255, 2004.
12. VANHOOF C., CORTHOUTS V., DE BRUKER N. **Advances in X-ray Analysis** 43: 18-18, 2000.
13. VALKOVIC V. **X-Ray Spectroscopy in Environmental and Sciences** CRC Press. Ch 3, 1989.
14. MCMASTER W.H., KERR DELGRANDE N., MALLETT J.H., HUBBELL J.H. **Compilation of X-ray Cross Section**, UCRL-50174 Sec.II Rev. 1. Lawrence Livermore National Laboratory pp 330, 1969.
15. DE LA CANBERRA Manual. **Catálogo de productos y especificaciones técnicas**, 12 Ed., Meriden, 1998.
16. VILLAR E. Determinación de la concentración de plomo en aerosoles en la zona del área Metropolitana y limítrofes de Caracas, Venezuela (Trabajo de ascenso). Universidad Simón Bolívar, Caracas (Venezuela), 1999.
17. GREAVES E.D., SAJO-BOHUS L., MARCO L., ALVAREZ M. **X-Ray Spectrometry** 21: 127-131, 1992.
18. VAN GRIEKEN R., MARCOWICZ A. A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. Marcel Dekker Inc. New York (USA), pp. 31-34, 1993.
19. MORALES E. Fluorescencia de rayos X en energía dispersiva. Curso avanzado sobre la aplicación de técnicas analíticas nucleares en los recursos minerales, Guatemala, 1989.
20. INSTITUTO PARA EL CONTROL Y CONSERVACIÓN DE LA CUENCA DEL LAGO DE MARACAIBO (ICLAM). Evaluación de la calidad del aire en los Municipios Maracaibo y San Francisco. Niveles y Tendencias 1997 - 1998. Maracaibo, 1998.
21. BERNASCONI G., GREAVES E.D., SAJO-BOHUS L. New Approach in Assessing the Lower Detection Limit in Low Level Radiation Counting. **Nuc Instr Methods Phys Res** A307 491-496, 1991.
22. LIU X., GAO N., HOPKE, P. K. COHEN D., BAILLE G., CRISP P. **Atmospheric Environment** 30(1): 9-14, 1996.
23. LIU X., GAO N., HOPKE, P.K. COHEN D., BAILLE G., CRISP P. **The science of the total Environment** 175: 65-79, 1995.