

# ESTABILIDADE DA CALIBRAÇÃO DO SISTEMA PIXE/SP E INTERCOMPARAÇÃO COM UMA XRF-ED

*Thiago Gomes Veríssimo<sup>1</sup>, Américo Sansigolo Kerr<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Instituto de Física da Univ. de S. Paulo, São Paulo - SP, Bra. [thigove@if.usp.br](mailto:thigove@if.usp.br).

<sup>2</sup>Instituto de Física da Univ. de S. Paulo, São Paulo - SP, Bra. [akerr@if.usp.br](mailto:akerr@if.usp.br)

**RESUMO:** A estabilidade analítica do sistema PIXE/SP e sua intercomparação com o XRF-ED instalado no IAG-USP, ambos utilizados em análises de amostras contendo Material Particulado (MP), foram estudadas no presente trabalho. Um conjunto de alvos reais foram analisados em diferentes períodos do sistema PIXE. Estes alvos também foram analisados no XRF-ED. Confrontamos então os resultados obtidos nestas análises para determinar a reprodutibilidade no sistema PIXE ao longo do tempo. Comparamos também os dados obtidos nos sistemas PIXE com XRF-ED, para verificarmos o grau de compatibilidade dos equipamentos que temos disponíveis para realização de análises. Os resultados mostram que o PIXE e o XRF-ED apresentam concordância dentro de 10% para elementos que têm picos com contagens bem definidas. Na avaliação de diferentes períodos analíticos do sistema PIXE identificamos um período que embora esteja correlacionado com os demais, apresentou diferenças expressivas nos valores absolutos.

**ABSTRACT:** The analytical techniques, PIXE and XRF-ED, used in analyses of samples containing material Particulate (MP), are studied in this work. A set of real targets were examined several times at different moments. The results obtained in these tests were compared to see if there is reproducibility among different analytical periods, that is, if there is a temporal stability of the analytical system. We also compared the data obtained with two systems: PIXE and ED-XRF. The results showed that these techniques are comparable within a 10% variation. Data obtained in different analytical periods of the PIXE system had a good correlation, although in the year of 2002 the absolute values has significant differences in the absolute values.

**Palavras-Chave:** Poluição Atmosférica, PIXE, Fluorescência de Raio-X, Material Particulado

## 1. INTRODUÇÃO

Os Aerossóis Atmosféricos são partículas sólidas ou líquidas em suspensão em um gás, as quais tem diâmetro aerodinâmico ( $\Phi$ ) compreendido entre 0,001-100 $\mu$ m (Seinfeld et al., 1998). Ultimamente, estas partículas vêm ganhando destaque em pesquisas, que sustentam haver uma relação de causalidade entre poluição atmosférica e efeitos deletérios na saúde, na qual o material particulado, dentre os poluentes, é o que tem acarretado danos mais nocivos à saúde humana. (Martins et al., 2002).

Neste trabalho utilizamos amostras de Cubatão-SP (Kerr, 1995), coletadas através do Amostrador de particulado Fino e Grosso (AFG). Este sistema é projetado para captar partículas inaláveis, separando-as em duas frações: Fina ( $\Phi < 2,5\mu$ m) e Grossa ( $2,5 < \Phi < 10\mu$ m), que são geradas e removidas da atmosfera por processos distintos. Na análise dessas amostras utilizam-se técnicas analíticas, como o PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) e a Fluorescência de Raio-X (XRF). No estudo do aerossol atmosférico estas técnicas são de extrema importância, pois são não destrutivas e permitem analisar e discriminar vários elementos simultaneamente. As amostras de Cubatão foram analisadas pelas duas técnicas. No PIXE em especial analisamos alguns períodos de irradiação.

## 2. METODOLOGIA

Para a execução deste estudo foram utilizadas 30 amostras, 15 da fração fina e 15 da Grossa. Estas amostras foram irradiadas no sistema PIXE (Johansson, 1995) do IFUSP em quatro períodos: em 1991, quando estava instalado no Laboratório Pelletron, empregando-se partículas alfa de 8 MeV, e em 1996, 2002 e 2007 quando já operava no Lamfi (Laboratório de Análises de Materiais por feixes Iônicos), empregando-se prótons de 2,4 MeV. Elas também foram analisadas na Fluorescência de Raio-X por dispersão de energia (XRF-ED) recentemente implantada no IAG-USP.

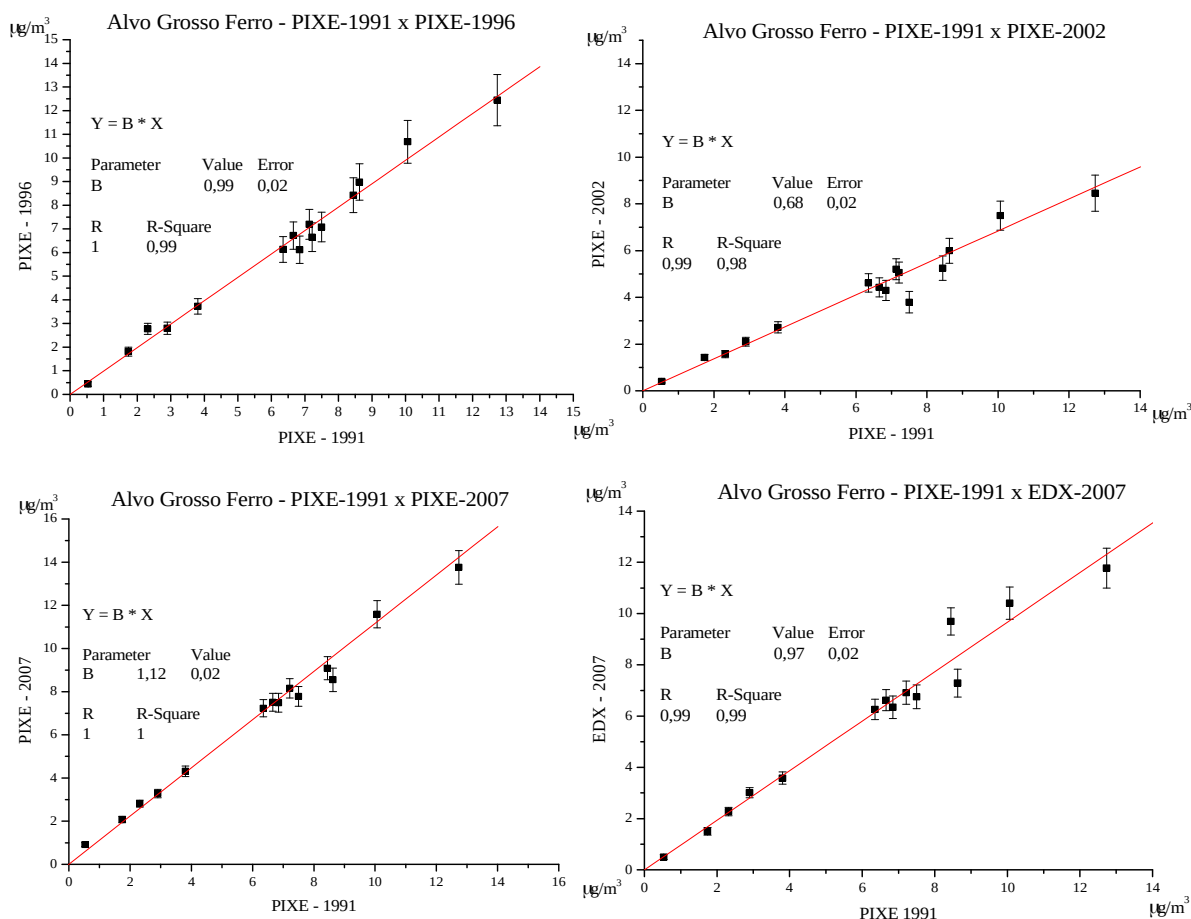
O PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) é um método físico de análise quantitativa multielementar não destrutiva, fato esse que nos possibilitou fazer um intercomparação utilizando a mesma

amostra, já que a técnica não a danifica. No PIXE a amostra a ser analisada é irradiada por um feixe de íons, que excita os átomos da amostra. Quando esse feixe “expulsa” os elétrons das camadas internas K e L, provoca transições de camadas superiores, as quais liberam fótons com energias que são características dos elementos irradiados. As emissões desse tipo estão na faixa de frequência dos Raio-X. A Fluorescência de Raio-X (XRF-ED) é semelhante ao PIXE mas a excitação da amostra é feita com uma fonte de Raio X, no caso um tubo de Ródio com uma tensão de 50 KV (Jenkins, 1981). Os fótons de Raio-X emitido pela amostra são detectado por detectores de Si(Li) em ambos os equipamentos, sendo que o PIXE contém dois detectores: um de Alta (melhor eficiência para elementos com alta energia, >4KeV) e um de baixa (<4KeV). O XRF-ED contém apenas um detector. A análise dos espectros obtidos por esses métodos foram feitas no software WinQxas (IAEA, 2002). Para a quantificação da concentração elementar utilizou-se a equação 1.

$$C = \frac{A N}{R Q V} \quad \text{Equação 1}$$

Onde C representa a concentração de um elemento, N a contagem, V o volume amostrado, A área da amostra, Q a carga e por fim R, o fator de resposta, o qual diz respeito ao arranjo experimental que temos e que carrega as características do nosso sistema. Logo, variações físicas no sistema afetam diretamente R. As comparações entre os resultados dos diversos períodos do PIXE, bem como a comparação deste com a fluorescência de Raio-X, realizou-se plotando gráficos de concentrações para cada elemento, escolhendo como referencial os resultados de 1991.

### 3. RESULTADOS



**Figura 1 – Comparação do elemento Ferro na Fração Grossa**

A Figura 1 apresenta gráficos da comparação das concentrações do elemento ferro em PIXE e XRF-ED. O ajuste de uma função linear forneceu correlação significativa em todos os casos, sendo o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) foi maior que 0,95 para todos elementos analisados (Al,Si,S,K,Ca,Mn,Fe). Ou seja, a menos de uma constante de proporcionalidade, esses sistemas caracterizaram igualmente o MP presente em nossas amostras. O Fe é importante nesta comparação, pois além de ter um pico bem formado no espectro,

também está localizado em uma região de fácil integração. A tabela 1 mostra os coeficientes angulares dos ajustes realizados para os elementos majoritários da fração grossa.

| Elemento | 1996        | erro        | 2002        | erro        | 2007        | erro        | 2007-XRF-ED | erro        |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Al       | 0,42        | 0,02        | 0,48        | 0,02        | 0,54        | 0,04        | 0,76        | 0,02        |
| Si       | 0,71        | 0,01        | 0,49        | 0,01        | 0,54        | 0,01        | 0,68        | 0,02        |
| S        | <b>0,86</b> | <b>0,01</b> | <b>0,66</b> | <b>0,02</b> | <b>0,78</b> | <b>0,01</b> | <b>0,80</b> | <b>0,01</b> |
| K        | <b>0,75</b> | <b>0,02</b> | <b>0,64</b> | <b>0,02</b> | <b>0,79</b> | <b>0,03</b> | <b>0,91</b> | <b>0,03</b> |
| Ca       | <b>0,89</b> | <b>0,02</b> | <b>0,74</b> | <b>0,02</b> | <b>0,94</b> | <b>0,02</b> | <b>1,08</b> | <b>0,02</b> |
| Mn       | <b>0,94</b> | <b>0,03</b> | <b>0,74</b> | <b>0,03</b> | <b>1,16</b> | <b>0,05</b> | <b>0,98</b> | <b>0,04</b> |
| Fe       | <b>0,99</b> | <b>0,02</b> | <b>0,68</b> | <b>0,02</b> | <b>1,12</b> | <b>0,02</b> | <b>0,97</b> | <b>0,02</b> |

**Tabela 1 – Coeficientes Angulares para diferentes Z – Alvos Grossos**

Na tabela 1, o Al e o Si são os que têm menores contagens dentre os elementos selecionados, além de estarem numa região de difícil integração do espectro. S, K apresentaram contagem alta, mas também estão em uma região de integração mais difícil. Explica-se, portanto os coeficientes angulares mais afastados de 1 observados nestes casos. Já no caso do Fe, do Mn e do Ca, temos muitas contagens e estamos em uma região do espectro, que propicia maior facilidade no ajuste dos picos. Neste caso, a menos do ano de 2002, os coeficientes angulares aproximam-se do valor esperado. Já em 2002 todos os coeficientes estão distantes de 1.

O PIXE e o XRF-ED tiveram boa concordância para todos os elementos em que a integração é mais fácil (Fe, Mn e Ca), e também ofereceu resultado aceitável para o K.

Quando fazemos comparações, temos que levar em conta que além de variabilidades do sistema, alguns outros fatores podem afetar as análises; são eles: a maneira como foram ajustados matematicamente os espectros em cada ano, possíveis perdas ou contaminação da amostra devido à manipulação ou qualidade do armazenamento. De qualquer modo, as análises realizadas apontam que até o momento estes alvos tiveram uma boa preservação, e as variações observadas comportaram-se como fatores aleatórios associáveis ao próprio sistema.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises PIXE em 1991, 1996, 2002 e 2007, apresentaram boa correlação ( $R^2 > 0,95$ ) linear. O coeficiente angular do ajuste linear foi próximo a 1 no caso de elementos químicos com bom número de contagem no pico e em regiões do espectro de integração mais simples (Ca, Mn e Fe), a menos do ano de 2002.

Acreditamos que as diferenças observadas no sistema PIXE, no ano de 2002, foram originadas em problemas com o cálculo do fator de resposta. Para fins de comparação de resultados obtidos neste ano, seria importante corrigir este erro.

Por fim, a experiência de cruzarmos dados de PIXE com XRF-ED mostrou uma boa correlação entre os resultados dessas técnicas em relação à caracterização de Material Particulado. Isso demonstra a possibilidade de comparação de antigas séries históricas de resultados obtidos no PIXE-Lamfi com aqueles novos que estão sendo analisados agora no novo equipamento instalado no IAG-USP.

**AGRADECIMENTOS:** Luciana P. Divino e Mariana Tanaka pelas discussões desencadeadas ao longo do desenvolvimento desse projeto, à bolsa concedida pelo CNPq e à Fundação Hewlett pelo financiamento de parte deste projeto.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Kerr, A. F. S., Parametrização da dispersão de poluentes e sua associação com modelos receptores em Cubatão. São Paulo, 1995. Tese de Doutorado do Instituto de Astronomia e Geofísica da Universidade de São Paulo.

Jenkins, Ron; Gould, R. W.; Gedcke, Dale; (1981). Quantitative X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker Inc.

Johansson, S.A.E., Campbell, J.L. & Malmqvist, K.G., 1995. *Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 451 p.

Seinfeld, John H. and Pandis, Spyros N. ; 1998. Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc..

MARTINS, Lourdes Conceição et al . Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. **Rev. Saúde Pública** , São Paulo, v. 36, n. 1, 2002 .

IAEA, 2002 – Agência Internacional de Energia Atômica  
(<http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php> ).