
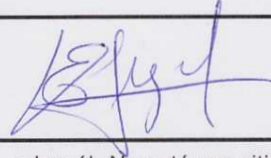
	GERENCIA DE FÍSICA - GAIyANN Departamento Interacción de Radiación con la Materia División Física Atómica, Molecular y Óptica Acelerador de Iones Tándem de 1.7 MV		INT-INN_03AIT-06
	Informe Técnico		Página: 1 de 8
TÍTULO: Composición elemental de Discaria Chacaye.			
1. OBJETIVO Determinar y comparar la composición elemental de muestras de Discaria Chacaye de las zonas del mallín de la Estancia San Ramón, el casco de la estancia San Ramón, Río Ñirihuau, Llao-Llao y Río Azul (S.C. de Bariloche, Río Negro).			
2. SOLICITANTE Dra. Eugenia Chaia, Departamento de Biología General, Centro Regional Universitario Bariloche, Universidad Nacional del Comahue.			
Preparó			
Nombre y Apellido (Filiación)		Firma	
Cesar Olivares (CNEA) Bernarda Quiroga (CNEA) Guillermo C. Bernardi (CNEA)			
Aprobó			
Nombre y Apellido	Fecha	Firma	
Daniel Fregenal	05/06/18		
NOTA: Este documento es propiedad de CNEA y se reserva todos los derechos legales sobre él. No está permitida la explotación, transferencia o liberación de ninguna información en el contenido, ni hacer reproducciones y entregarlas a terceros sin un acuerdo previo y escrito de CNEA.			

CNEA	Composición elemental de Discaria Chacaye.	INT-INN_03AIT-006 Página: 2 de 8
-------------	---	-------------------------------------

INDICE

1. OBJETIVO	1
2. SOLICITANTE	1
3. DESARROLLO	3
4. REFERENCIAS	8
5. INFORMACIÓN DE CONTACTO	8
6. ANEXOS	8

CNEA	Composición elemental de Discaria Chacaye.	INT-INN_03AIT-006 Página: 3 de 8
-------------	---	-------------------------------------

3. DESARROLLO

Se determinó la composición elemental de muestras de Discaria Chacaye de distintas zonas: mallín de la Estancia San Ramón, el casco de la estancia San Ramón, Río Ñirihuau, Llaolao y Río Azul (S.C. de Bariloche, Río Negro), con el objetivo de observar posibles variaciones.

Se recolectaron un conjunto de hojas de ejemplares de cada zona que son secadas en estufa a 60-70 °C hasta obtener un peso constante. El material es molido, homogeneizado y comprimido para obtener muestras en forma de discos de 5 mm de diámetro y de 2 a 3 mm de espesor, aptas para el portamuestras de la cámara de análisis de materiales. El secado final de las muestras se produce en la cámara de análisis, hasta lograr un vacío del orden de 10^{-6} torr o menor.

La composición se determinó irradiando las muestras con un haz de iones del Acelerador de Iones Tándem de 1.7 MV del Centro Atómico Bariloche y midiendo los espectros de emisión de rayos x, una técnica conocida como PIXE (Proton Induced X-ray Emission, emisión de rayos x inducida por protones). En este caso se utilizó un haz de protones de 2 MeV de energía, corriente de 1 – 5 nA y 2 mm de diámetro. Los espectros se obtuvieron para una carga de haz colectada de 1 – 5 μ C.

Las muestras se denominaron DC123 (Mallín San Ramón), DC221 y DC222 (Casco San Ramón), DC522 y DC 523 (Río Ñirihuau), DCP29 (Llao-Llao), DC77 y DC78 (Río Azul).

Los espectros medidos son similares al mostrado en la Figura 1 para la muestra DC123, con una notable contribución de 96-98% en peso de elementos livianos (carbono, nitrógeno y oxígeno) como es esperable para material de origen orgánico. El conteo para los elementos más pesados (titanio, manganeso y hierro) es muy bajo. Con el objetivo de obtener una mejor estadística en la región del espectro correspondiente a los elementos más pesados los espectros también fueron medidos usando un filtro de Mylar de 10 μ m de espesor nominal frente al detector de rayos x (Figura 1). En esta forma se evita saturar el detector con el alto conteo de los elementos livianos. Para el espectro obtenido sin filtro la corriente de haz fue de 1 nA y la carga acumulada de 1 μ C, con el filtro de Mylar de 5 nA y 5 μ C, respectivamente.

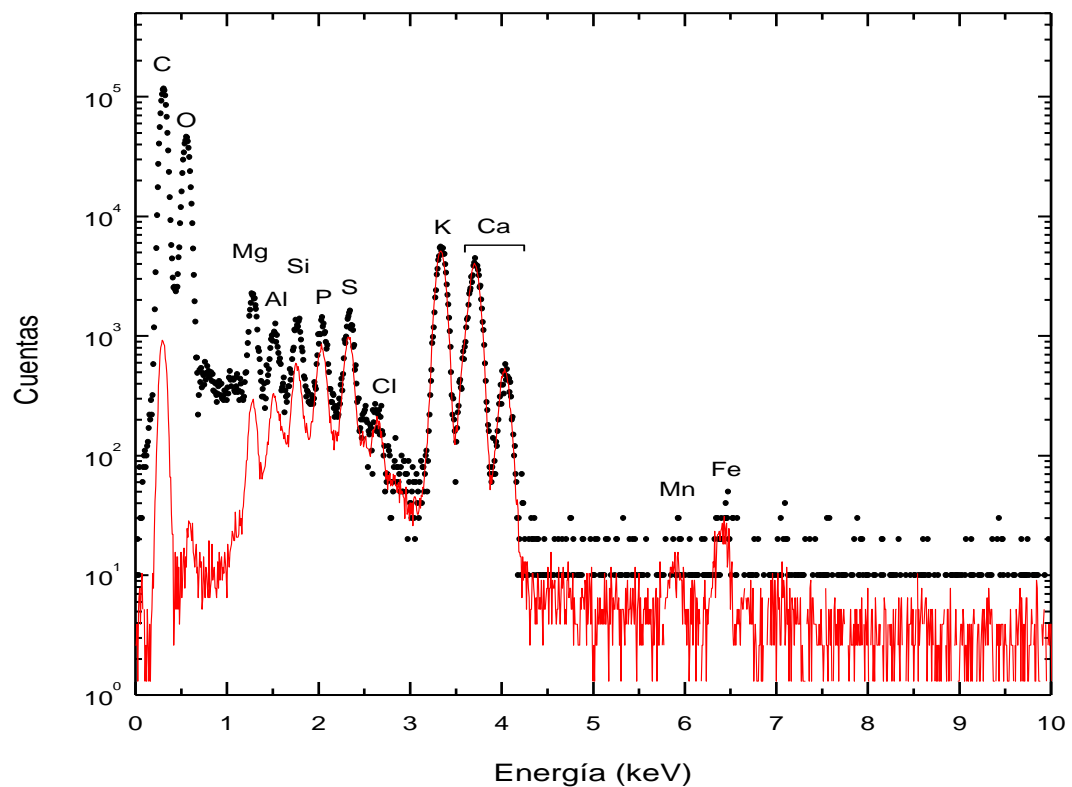


Figura 1: Espectro medido sin filtro de Mylar (puntos) y con filtro (línea).

En la Figura 2 se grafica la transmisión de un filtro de Mylar de 10 μm de espesor [1], mientras que en la Figura 3 comparamos el espectro medido sin filtro y el medido con filtro pero corregido por la transmisión del filtro.

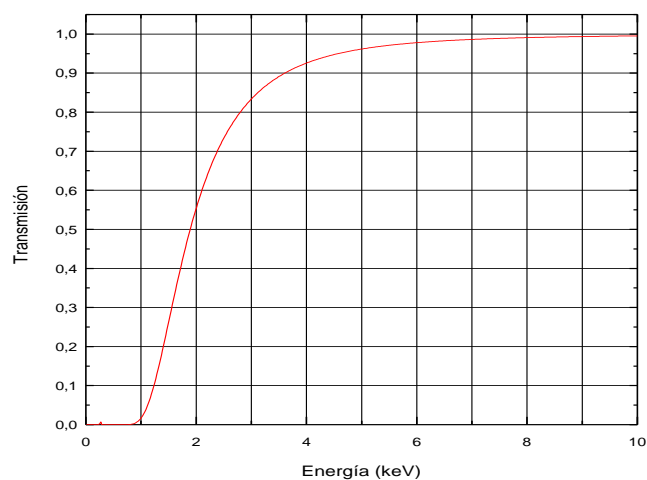


Figura 2: transmisión de un filtro de Mylar de 10 μm de espesor [1].

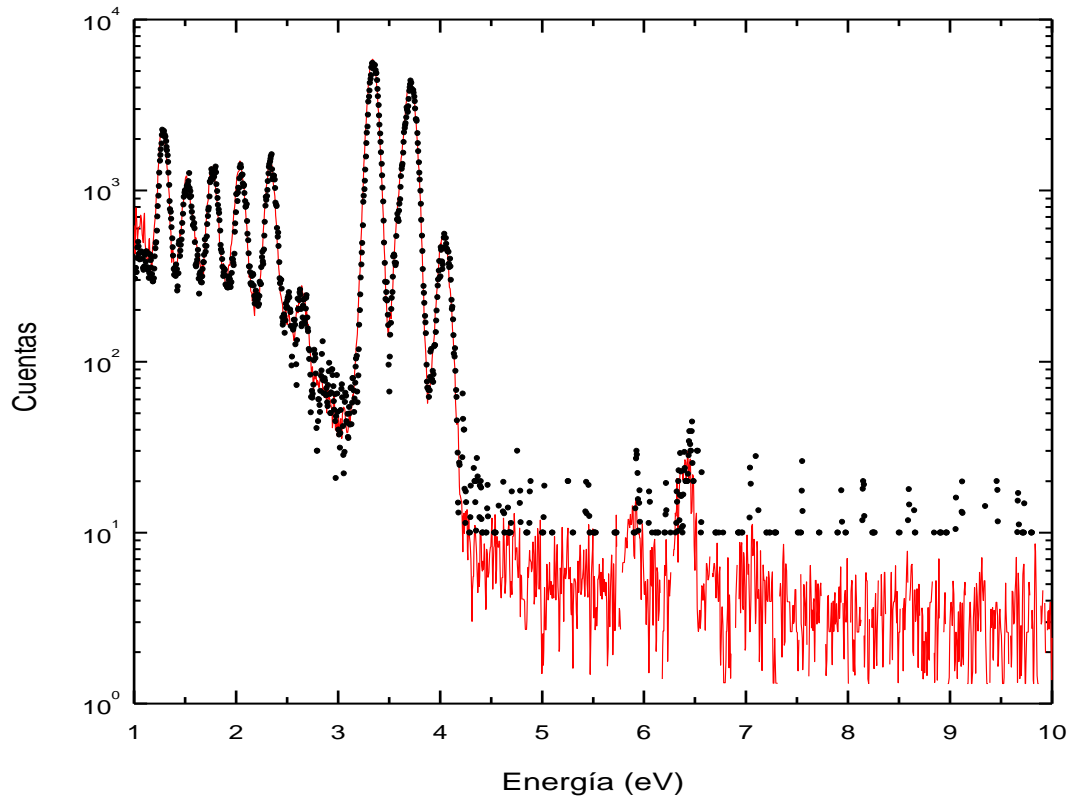


Figura 3: espectro sin filtro (puntos) y con filtro pero corregido (línea).

Los espectros de rayos x se analizaron con el programa GUPIXWIN [2]. Los espectros medidos sin filtro son analizados con un esquema de Matriz Iterativa que incluyen elementos del carbono al cinc. Los espectros medidos con filtro se analizaron con elementos del sodio al cinc en un esquema de Matriz Fija, obtenida normalizando las concentraciones de carbono, nitrógeno y oxígeno de los espectros medidos sin filtro. El programa de análisis tiene su propia base de datos para incorporar filtros y por lo tanto no es necesario aplicar la corrección por transmisión como la mostrada en la figura 3.

El objetivo es obtener las concentraciones en masa normalizadas al 100% incluyendo la información sobre las concentraciones de carbono, nitrógeno y oxígeno de los espectros medidos sin filtro, junto a la información sobre las concentraciones de sodio al cinc de los espectros medidos con filtro. Para este fin se obtiene un factor de ajuste para el conjunto más significativo de elementos comunes a ambos espectros, es decir del magnesio al calcio. Si c_i y c_i' son las concentraciones para los espectros medidos sin filtro y con filtro, respectivamente, el factor es $f = \frac{\sum c_i \cdot c_i'}{\sum c_i^2}$. Las concentraciones de carbono, nitrógeno y oxígeno y las que surgen para el sodio al cinc de los espectros medidos con filtro (teniendo en cuenta al factor f) son finalmente normalizadas al 100%.

En la Figura 4 presentamos un ejemplo de un espectro medido con filtro y el correspondiente ajuste de donde se obtienen los valores de las concentraciones. Existe un fondo continuo de emisión en el espectro medido que se incrementa a bajas energías y que está relacionado con la penetración del haz de iones en la muestra. El espectro generado por el programa de análisis no lo reproduce porque filtra el espectro medido eliminando este fondo continuo de emisión. También puede notarse la presencia de picos que no pueden asociarse a ningún elemento y que son originados por el sistema de medición. Con la información adecuada sobre las condiciones de medición, el programa de análisis puede simular estos picos espurios.

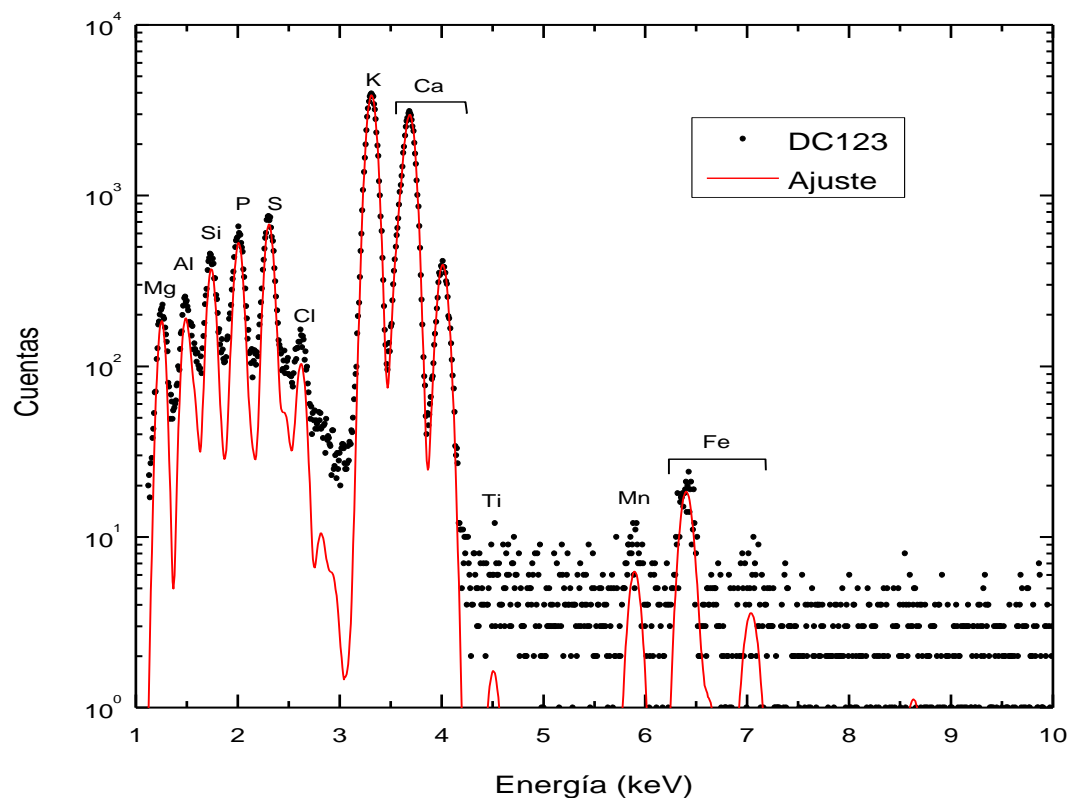


Figura 4: espectro de emisión de rayos x medido para la muestra DC123 utilizando el filtro de Mylar (puntos) y ajuste generado por el programa de análisis (línea continua). Se identifican los picos de emisión a distintas energías con los elementos que le dan origen.

En la Tabla 1 se presentan los valores de concentración porcentual en masa. Los errores consignados son los que surgen del programa de análisis y consisten en el error de ajuste al calcular la altura de los distintos picos por cuadrados mínimos lineales. También incluye el error en la eficiencia del detector de rayos x estimada en 8% [3]. En cada ajuste se controla que el error así estimado no sea menor al límite inferior empírico que calcula el programa de análisis, el cual incluye la posible superposición entre picos. Las concentraciones en masa están normalizadas al 100%, pero no incluyen al hidrógeno ya que no puede detectarse con esta técnica.

CNEA	Composición elemental de Discaria Chacaye.	INT-INN_03AIT-006 Página: 7 de 8
-------------	---	-------------------------------------

Puede notarse que la composición está dominada por el carbono, el nitrógeno y el oxígeno. Debido a que existe una fuerte superposición entre los picos de rayos x de estos elementos, optamos por consignar el valor para los tres elementos en conjunto. El análisis muestra, para esta región de bajas energías del espectro de rayos x, una buena estabilidad del resultado respecto a distintos parámetros de ajuste si se suman los tres elementos. La técnica PIXE no es la más adecuada para obtener concentraciones de elementos livianos mayoritarios y, por el contrario, es apropiada para obtener concentraciones de elementos minoritarios más pesados, incluso la presencia a nivel de trazas.

Tabla 1:

Elemento	Cm (%)			
	DC123	DC221	DC222	DC522
C, N, O	97.05 ± 0.13	97.24 ± 0.08	97.66 ± 0.09	97.60 ± 0.04
Na	0.024 ± 0.010	0.013 ± 0.009	0.023 ± 0.008	0.012 ± 0.009
Mg	0.344 ± 0.021	0.300 ± 0.012	0.268 ± 0.016	0.236 ± 0.009
Al	0.120 ± 0.007	0.099 ± 0.004	0.091 ± 0.005	0.103 ± 0.004
Si	0.134 ± 0.005	0.074 ± 0.003	0.095 ± 0.005	0.068 ± 0.003
P	0.135 ± 0.005	0.149 ± 0.004	0.115 ± 0.005	0.132 ± 0.004
S	0.144 ± 0.006	0.144 ± 0.004	0.108 ± 0.004	0.129 ± 0.003
Cl	0.022 ± 0.002	0.104 ± 0.003	0.077 ± 0.003	0.042 ± 0.002
K	1.045 ± 0.031	1.120 ± 0.022	0.884 ± 0.018	0.967 ± 0.010
Ca	0.934 ± 0.028	0.727 ± 0.015	0.650 ± 0.020	0.683 ± 0.014
Ti	0.001 ± 0.001	0.001 ± 0.001	0.001 ± 0.001	0.001 ± 0.001
Mn	0.009 ± 0.002	0.012 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.008 ± 0.001
Fe	0.032 ± 0.003	0.018 ± 0.001	0.017 ± 0.002	0.019 ± 0.002
Zn	0.007 ± 0.005	0.003 ± 0.002	0.005 ± 0.004	0.002 ± 0.002

Elemento	Cm (%)			
	DC523	DGP29	DGP77	DGP78
C, N, O	97.84 ± 0.05	96.34 ± 0.10	97.21 ± 0.10	96.80 ± 0.07
Na	----	0.008 ± 0.008	----	0.024 ± 0.009
Mg	0.190 ± 0.013	0.425 ± 0.017	0.177 ± 0.011	0.246 ± 0.012
Al	0.069 ± 0.006	0.129 ± 0.005	0.065 ± 0.004	0.062 ± 0.004
Si	0.053 ± 0.003	0.076 ± 0.003	0.038 ± 0.002	0.054 ± 0.003
P	0.098 ± 0.004	0.103 ± 0.004	0.058 ± 0.002	0.068 ± 0.003
S	0.114 ± 0.004	0.107 ± 0.003	0.063 ± 0.003	0.078 ± 0.002
Cl	0.040 ± 0.002	0.160 ± 0.005	0.105 ± 0.003	0.140 ± 0.003
K	0.698 ± 0.014	0.427 ± 0.009	0.883 ± 0.026	0.854 ± 0.009
Ca	0.881 ± 0.018	2.205 ± 0.044	1.373 ± 0.041	1.645 ± 0.016
Ti	0.002 ± 0.001	0.001 ± 0.001	0.001 ± 0.001	0.002 ± 0.001
Mn	0.004 ± 0.002	0.010 ± 0.001	0.016 ± 0.002	0.015 ± 0.002
Fe	0.014 ± 0.003	0.017 ± 0.002	0.011 ± 0.001	0.010 ± 0.002
Zn	----	0.001 ± 0.001	0.002 ± 0.002	----

En la Figura 5 graficamos los valores de concentración. Para simplificar la figura se promediaron las concentraciones de las muestras que corresponden a la misma zona.

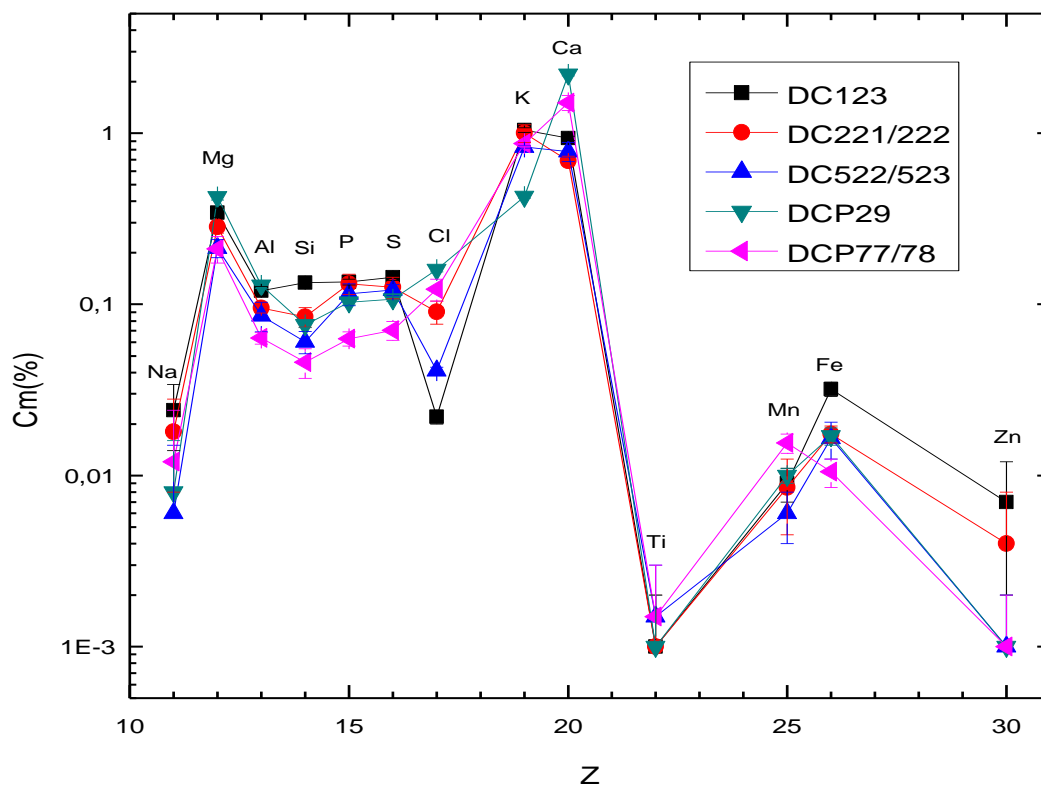


Figura 5: concentración de elementos.

4. REFERENCIAS

- [1] http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html
- [2] GUPIXWIN v.2.1 rev. 360. Copyright (C) 2005. Universidad de Guelph (Canada).
- [2] 'Experimental study of the efficiency of a SDD X-ray detector by means of PIXE spectra', S. Limandri, G. Bernardi and S. Suárez, X-Ray Spectrom. **42**, 487 (2013).

5. INFORMACIÓN DE CONTACTO

Guillermo Bernardi: bernardi@cab.cnea.gov.ar

6. ANEXOS

No aplicable.