

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF) PARA ANALISIS DE ELEMENTOS EN NIVELES DE ng/g EN MUESTRAS DE AGUA

Esther Castro¹, Edith Zapata² y José Antonio Salas¹.

1. Centro Nacional de Metrología, km 4.5 Carretera a Los Cués, Municipio El Marqués Querétaro.tel 4422110500, ecastro@cenam.mx.
2. Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui. Carretera Federal 57 QRO- SLP km. 31 + 150, Santa Rosa Jáuregui, 76220 Santiago de Querétaro, Qro.

Resumen: La técnica de fluorescencia de rayos-X por reflexión total (TXRF) es considerada como potencial para ser usada en el análisis de aguas, ya sean residuales, potables o de mar. Actualmente bajo el auspicio de VAMAS se han llevado a cabo dos pruebas de ensayo para reunir evidencia técnica y crear un protocolo de medición que será usado como base para la elaboración de una norma ISO. Siguiendo esta línea, en la Dirección de Materiales de Referencia del CENAM se ha medido con esta técnica un material de referencia certificado (MRC) DMR 8k, dos muestras de pruebas de interlaboratorio (alto y bajo nivel) y un candidato a MRC desarrollado por un NMI. De estas mediciones se pudo observar que los elementos que presentaron mejores resultados son Cu, Zn, Mn, Ni, Rb y Fe. Se identificaron las fuentes que afectan en mayor escala la repetibilidad como la deposición de la muestra, las interferencias espectrales y el nivel de fracción masa del estándar interno.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores intereses de las instituciones gubernamentales de salud y de ambiente en los países es por un lado asegurar la calidad de las aguas que suministran a los ciudadanos, y por otro cumplir con los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales que se vierten en los ríos y océanos [1]. La técnica de TXRF tiene la capacidad de medir niveles de fracción masa de ng/g, por lo que dentro del proyecto de Versalles de materiales avanzados y patrones (VAMAS), para promover nuevas normas internacionales se llevaron a cabo 2 pruebas interlaboratorio para evaluar el desempeño de la técnica para la medición de agua. Se sigue trabajando a nivel internacional en el desarrollo de un protocolo de medición [1]. La técnica de TXRF es atractiva debido a los límites de detección que puede alcanzar, a la posibilidad de la medición directa de las muestras, sin requerir ningún tipo de procesamiento y al bajo costo de las mediciones [2].

2. DESARROLLO

Materiales

Materiales de referencia certificados. DMR-8k disolución mutielemental del CENAM, el SRM 3119a disolución de galio del NIST, utilizado como estándar interno. *Reactivos.* Agua con una conductividad eléctrica máxima de 0.056 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Técnicas analíticas

Fluorescencia de Rayos X de Reflexión total (TXRF) marca GNR modelo TX 2000.

Condiciones experimentales Se utilizó una radiación de Mo, operando a 40 kV y 20 mA, con un detector de SDD (*Silicon Drift Detector*).

Preparación de las muestras

Se analizaron tres submuestras de cada MRC y se midieron por quintuplicado, colocando 10 μl en el porta muestra de cuarzo y evaporando en placa caliente entre 100 °C -120 °C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se midió el DMR-8k y los resultados se muestran en la tabla 1. El As y Pb no pueden cuantificarse simultáneamente debido a que sus líneas espectrales se sobreponen, sin embargo los elementos Cu, Ni y Zn se cuantificaron con una desviación estándar relativa (DER) entre 0.06 % y 5 %. Debido a la diferencia de los niveles de fracción masa en los que se encuentran los elementos, la medición con estándar interno se complica. Por ejemplo el Zn tiene un sesgo del 18.64 % respecto al valor certificado, ver la tabla 1. Cuando el estándar interno tiene una fracción masa cercana al Zn, 0.5 ng/g, el sesgo disminuye significativamente.

Tabla 1. Resultados de las mediciones del DMR-8k por TXRF.

| DMR-8k Elemento | Valor certificado | | Valor experimental | | % sesgo |
|--------------------|-------------------|------|--------------------|------|---------|
| | mg/kg | % | Prom mg/kg | DER | |
| Cr | 1.777 | 0.73 | 1.998 | 5.51 | 12.45 |
| Cu | 1.600 | 0.81 | 1.549 | 6.88 | 3.24 |
| Ni | 1.481 | 0.87 | 1.481 | 5.85 | 0.06 |
| Pb+As | 1.446 | 0.80 | 1.413 | 4.58 | 5.19 |
| Zn | 0.498 | 0.58 | 0.591 | 7.82 | 18.64 |

Las tres muestras para la prueba interlaboratorio eran de mayor complejidad, ya que eran una mezcla de 18 analitos en fracciones masa de 0.1 ng/g, 1.0 ng/g y 10 ng/g. Sólo se cuantificaron las muestras de nivel alto y medio. Para la muestra de menor concentración se identificaron 8 elementos y la cuantificación tuvo DER mayores al 30% por lo que no se enviaron resultados.

En la muestra de nivel alto se identificaron 8 elementos y se cuantificaron. Los resultados de acuerdo a z score máximo de 2.2 con $k=1$ respecto a los valores de consenso de la prueba [1]. En la muestra de nivel medio sólo se cuantificaron dos elementos cuyos z score fueron menores a 1 con $k=1.0$, lo 6 elementos restantes sólo se identificaron.

En el análisis de la muestra de la disolución multielemental preparada por un NMI, como candidato a MR, se identificaron y cuantificaron los elementos indicados en la tabla 2. Las incertidumbres relativas varían entre el 2 % y el 8%. La mayor contribución de incertidumbre fue debida al sesgo entre el valor de preparación y el de medición.

En TXRF se lleva a cabo un análisis de superficie, por lo que las irregularidades en la capa formada al colocar y evaporar la muestra afectan la repetibilidad. Así mismo, la altura de la muestra depositada influye cuando se depositan multicapas, ya que la incidencia de los rayos-X provenientes de la fuente de Mo es muy puntual y una variación mínima puede provocar que no haya resultado, o que varíe considerablemente.

Adicionalmente hay que considerar que la configuración del instrumento, la fuente de rayos X primarios de Mo, y el detector definen la sensibilidad para cada elemento. Por ejemplo el Cd no se puede determinar con una buena repetibilidad ya que la energía necesaria para excitar la línea espectral $K\alpha_1$ del Cd es de 23.17 keV. Para la línea de Mo $K\alpha$ la energía necesaria es de 17.52 keV, puede excitarse la línea espectral $L\alpha$ (3.13 keV) pero la eficiencia es muy baja por lo que prácticamente no se detecta este elemento [3].

Tabla 2. Resultados de las mediciones del MR en desarrollo por un NMI.

| Elemento | mg/kg | $U_{\text{expandida}}$ | U_{Relativa} |
|----------|-------|------------------------|-----------------------|
| Cr | 11.68 | 0.479 | 4.10 |
| Mn | 3.73 | 0.299 | 8.03 |
| Ni | 4.49 | 0.207 | 4.61 |
| Cu | 3.09 | 0.204 | 6.59 |
| Zn | 11.32 | 0.261 | 2.31 |

5. CONCLUSIONES

La realización de estas mediciones permitió identificar las principales fuentes que afectan la detección y confiabilidad de las mediciones a nivel de ng/g para muestras de agua. Dentro de las que están: la preparación de la muestra, las condiciones ambientales para evitar contaminación proveniente del laboratorio y del material de laboratorio, agua, reactivos etc., así mismo, la planicidad de la deposición de las muestras, el nivel de concentración del estándar interno y las interferencias espectrales. Debe mejorarse el procedimiento de preparación y deposición de la muestra para disminuir la variación en la repetibilidad de las mediciones. Se va a trabajar en la una preparación de la muestra realizando una separación de elementos antes del análisis para disminuir las interferencias espectrales entre elementos. Es necesario definir con esta configuración instrumental el alcance de medición es decir identificar qué elementos no se pueden medir con una buena repetibilidad. Esta técnica permite hacer análisis rápidos con una mínima preparación de muestra y sigue trabajándose para mejorar la calidad de las mediciones. La técnica esta propuesta para una norma ISO específicamente para la cuantificación de elementos en agua dentro del grupo técnico TC 201 *Surface chemical analysis*.

REFERENCIAS

- [1] L. Borgese, et al. First Total Reflection X-Ray Fluorescence round robin test of water samples: Preliminary results. *Spectrochimica Acta Part B*, (2014) 6-14.
- [2] R. Klockenkämper. *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*. John Wiley & Sons 1997.
- [3] R. Fernández-Ruiz. TXRF. Una gran desconocida. *Anal., Quím.* (2010), 106 (1), 5-12.