

ANÁLISIS DIRECTO DE ELEMENTOS TRAZA EN AGUA NATURAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN REFLEXIÓN TOTAL

Olivera P. ⁽¹⁾ polivera@ipen.gob.pe; Tiznado, W. ⁽²⁾ willtiznado@hotmail.com

(1) Departamento de Química – IPEN / Lima, Perú

(2) Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, EP Química

RESUMEN

Se ha desarrollado un método de análisis directo para la determinación simultánea de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y As a niveles de traza (ng/g) en muestras de agua de río, mediante la técnica de Fluorescencia de rayos en Reflexión Total y el uso de Ga como estándar interno. El método se ha puesto a punto con el material de referencia NIST 1643 d y los límites de detección para dichos elementos oscilan entre 11 y 41 ng/g. Se ha observado una alta precisión, exactitud y sensibilidad del método.

1. INTRODUCCIÓN

La emisión de sustancias orgánicas e inorgánicas en el curso de las aguas de un río afecta adversamente su calidad, especialmente cuando es fuente de alimentación directa e indirecta del hombre. La contaminación provocada por la presencia de trazas metálicas puede ser controlada, si se conoce oportunamente la concentración en que esta presente.

La Fluorescencia de rayos X en Reflexión Total es una técnica analítica multielemental que permite la determinación de elementos traza en muestras líquidas, en forma directa y con un mínimo de manipulación para el análisis con resultados reproducibles y confiables en un tiempo relativamente corto.

2. PARTE EXPERIMENTAL

INSTRUMENTACION

El sistema de Análisis por Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total está constituido:

- Generador de Rayos X Marca SIEMENS Modelo KRISTALOFLEX 760, con un Tubo de rayos X, con ánodo de Mo.
- Módulo de Reflexión Total.

- Detector de Ge Planar con ventana de Berilio Modelo 71501E. Marca CANBERRA.
- Pre - Amplificador marca CANBERRA, Modelo 2008.
- Fuente de alto voltaje Marca ORTEC Modelo 459.
- Portanim marca BNC Modelo AP-2H
- Amplificador Modelo 672. Marca ORTEC
- Osciloscopio Marca TRIO Modelo CS-1830.
- Tarjeta multicanal. Marca NUCLEUS Modelo PCAII. Serie II incorporado a una Computadora Marca DATA WORLD Modelo AT/486. con procesador matemático (monitor Modelo VGA Marca VIEWSONIC.

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PATRÓN

Para evitar la introducción de errores desconocidos se trabajó con soluciones patrón certificadas, MERCK de todos los elementos de interés, las soluciones fueron preparadas en medio HNO₃ ultra puro Baker, 0.5N, se utilizó como blanco, agua bidestilada.

CURVAS DE CALIBRACIÓN

Se construyó curvas de calibración para el rango de 0-800ng/g, para los elementos Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y As en base a la Intensidad Relativa $(I/I_{Ga}) * C_{Ga}$ y la concentración del analito $i (C_i)$ en ng/g, El Ga fue utilizado como estándar interno.

En las figuras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, correspondientes a las curvas de calibración para Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y As respectivamente, se observa una distribución lineal de los puntos lo cual indica una relación lineal entre la señal analítica y la concentración.

IRRADIACIÓN Y MEDICIÓN

Se tomó 10 µl de cada solución y del blanco y se depositó sobre un reflector, de Cuarzo ultra puro, se dejó secar bajo una lámpara de luz infrarroja y se colocó en el porta muestras de la unidad de reflexión total para ser irradiados

por 1000 s. Las condiciones de irradiación fueron:

Radiación primaria: 17.441Kev (tubo de Mo)

Voltaje: 40kV y 15mA de corriente:

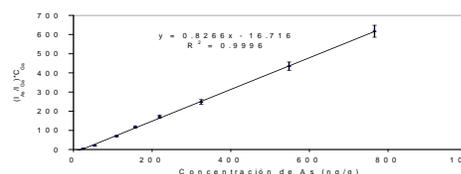
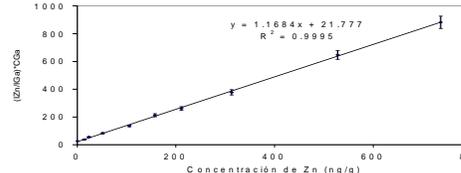
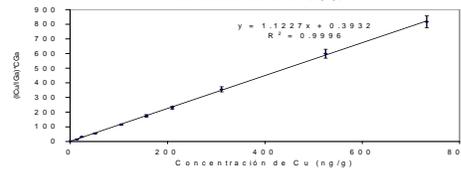
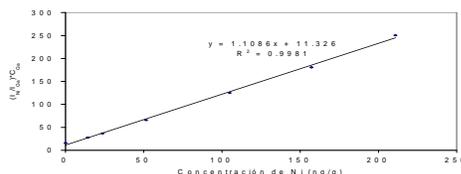
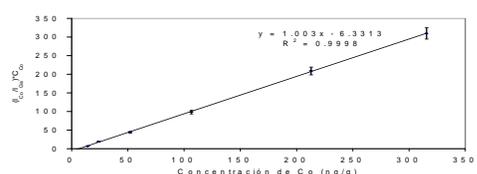
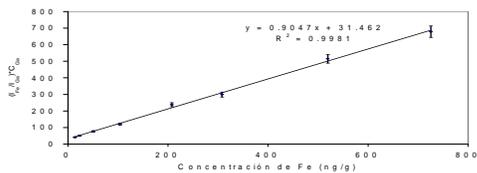
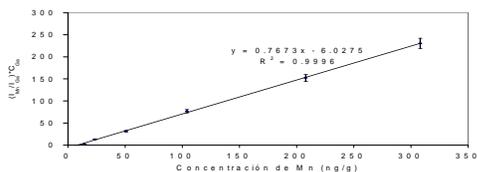
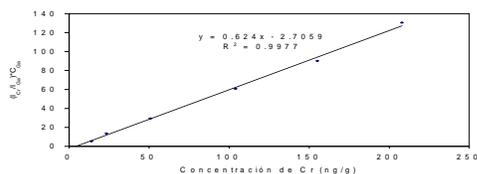
Los espectros de fluorescencia de Rayos X generados se acumularon en el sistema de espectrometría de rayos X. Se procedió de la misma forma con las muestras de referencia.

EVALUACIÓN DE ESPECTROS

Se utilizó el Software Quantitative X-ray Analysis System AXIL, versión 3.5, proporcionado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Tabla 1. Resultados del análisis de la muestra de referencia GEO3 (CEPIS).

Elemento	Concentración (ng/g) ± σ	Concentración Certificada (ng/g)	Rango de Aceptabilidad
Cr	94 ± 2	97.2	82.9-111
Mn	255 ± 2	281	250-310
Fe	635 ± 11	626	555-700
Co	118 ± 1	130	114-145
Ni	71 ± 2	-	-
Cu	36 ± 4	50.9	41.6-58
Zn	489 ± 5	489	428-541
As	110 ± 4	121	98.9-144



Figuras 1, 2, 3 y 4. Curvas de Calibración para análisis de agua de río para Cr, Mn, Fe y Co, respectivamente.

Figuras 5, 6, 7 y 8. Curvas de Calibración para análisis de agua de río para Ni, Cu, Zn y As, respectivamente.

Tabla 2. Resultado del análisis cuantitativo de muestra de referencia 1643d (NIST).

Elemento	Concentración (ng/g) ± σ	Valor Certificado (ng/g)
Cr	19 ± 3	18.53
Mn	34 ± 2	37.66
Fe	105 ± 8	91.2
Co	16 ± 1	25
Ni	69 ± 2	60
Cu	24 ± 3	24.3
Zn	103 ± 4	72.5
As	52 ± 4	56.02

Tabla 3. Límites de detección.

Elemento	Límite de Detección (ng/g)
Cr	17
Mn	16
Fe	41
Co	14
Ni	11
Cu	18
Zn	21
As	40

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los límites de detección están en el orden de 15-50 ng/g, sin realizar ningún tratamiento de preconcentración, lo cual demuestra la alta sensibilidad de la técnica y su gran campo de aplicación en el análisis de aguas naturales.

Los resultados obtenidos para la muestra de referencia 1643 d (NIST), presentan discrepancias de hasta el 15 % para todos los elementos, lo cual demuestra la exactitud de la técnica aún cuando estos elementos se encuentran en concentraciones muy cercanas a los límites de detección.

El material de referencia utilizado permitió verificar los datos experimentales obtenidos en cuanto a precisión, exactitud y sensibilidad en órdenes de concentración de ng/g sin necesidad de pre-concentrar la muestra.

4. CONCLUSIONES

Se ha puesto a punto un método para la determinación directa de elementos traza de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, en muestras de agua de río mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos x en Reflexión Total y el uso de un estándar interno.

El análisis por Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total es una excelente alternativa para determinar directamente elementos a niveles de traza en aguas naturales que no tienen un alto contenido de matriz.

Los límites de detección del método para los elementos analizados están en el rango de los ng/g, lo que la convierte en una excelente herramienta de análisis tanto con fines de investigación como en evaluaciones rutinarias. Para mejorar los límites de detección se sugiere pre-concentrar la muestra.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tertian, R.; Claisse, F. Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, 1982.
- [2] Spectrochimica Acta. Vol. 46, Part. B N°10, 1991.
- [3] Miller, J. C. & Miller, J. N. (1993). "Estadística para Química Analítica". 2 ed.
- [4] Long, Gary L. & Winefordner, J. D. (1983). "Limit of Detection; A Closer Look at the IUPAC Definition". Analytical Chemistry, Vol. 55, No 7.
- [5] Greenberg, R. R. (1994). "Accuracy in Standards Preparation for Neutron Activation Analysis". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Articles, Vol. 179, No 1, pp. 132-136.