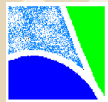


# Evaluación del Impacto de Metales Pesados y otros Contaminantes en Suelos contaminados por actividades Antropogénicas y de Origen Natural

## Preparación de muestras de suelos y sedimentos para análisis por TXRF, EDXRF y WDXRF



**M.Sc Yoelvis Bolaños Alvarez**  
Investigador Agregado

Departamento de Estudios de la Contaminación Ambiental  
Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cuba <https://www.ceac.cu>  
E-mail: [yoelvis@ceac.cu](mailto:yoelvis@ceac.cu) Email alternativo: [yoelvisely@gmail.com](mailto:yoelvisely@gmail.com)  
[https://www.researchgate.net/profile/Yoelvis\\_Bolanos](https://www.researchgate.net/profile/Yoelvis_Bolanos)  
Teléf.:+53 54354427



**SENER**  
SECRETARÍA DE ENERGÍA



**ININ**  
INSTITUTO NACIONAL  
DE INVESTIGACIONES  
NUCLEARES



2023  
AÑO DE  
**Francisco**  
**VILLA**  
EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO

## Temas a tratar:

- La matriz “suelo”
- Etapas de pretratamiento y preparación de muestras
- Efectos de la preparación de muestras en los resultados
- Diferentes estrategias de preparación de muestras

# La matriz “suelo”. Formación

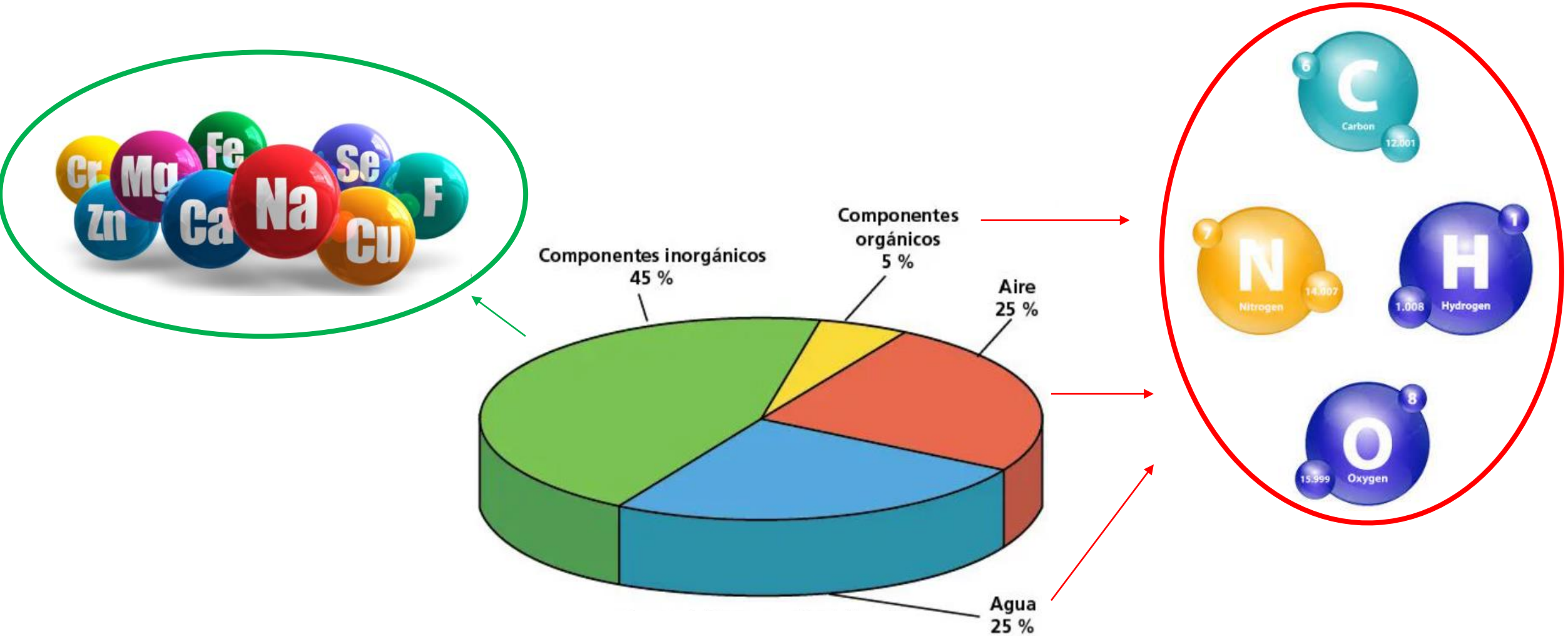


Fuente: <https://geotecniaymecanicasuelosabc.com>

La formación del suelo es un proceso que suele durar miles de años, y requiere de reacciones químicas, acciones físicas y procesos biológicos

- Clima
- Tiempo
- Relieve
- Minerales
- Materia orgánica

# La matriz "suelo". Componentes básicos



Fuente: Composición y clasificación de los suelos - Escolar - ABC Color

# La matriz “suelo”. Composición (Rudnick & Gao, 2013)

**Table 1** Major element composition<sup>a</sup> (in weight percent oxide) of the upper continental crust. Columns 1–9 represent averages of surface exposures and glacial clays. Columns 10–11 are derivative compositions from these data. Column 12 shows our recommended values.

Element	1 Clarke (1889)	2 Clarke and Washington (1924)	3 Goldschmidt (1933)	4 Shaw et al. (1967)	5 Fahrig and Eade (1968)	6 Ronov and Yaroshevskiy (1976)	7 Condie (1993)	8 Gao et al. (1998a)	9 Borodin (1998)	10 Taylor and McLennan (1985)	11 Wedepohl (1995)	12 This Study <sup>t</sup>
SiO <sub>2</sub>	60.2	60.30	62.22	66.8	66.2	64.8	67.0	67.97	67.12	65.89	66.8	66.62
TiO <sub>2</sub>	0.57	1.07	0.83	0.54	0.54	0.55	0.56	0.67	0.60	0.50	0.54	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.27	15.65	16.63	15.05	16.10	15.84	15.14	14.17	15.53	15.17	15.05	15.40
FeO <sub>T</sub> <sup>c</sup>	7.26	6.70	6.99	4.09	4.40	5.78	4.76	5.33	4.94	4.49	4.09	5.04
MnO	0.10	0.12	0.12	0.07	0.08	0.10		0.10	0.00	0.07	0.07	0.10
MgO	4.59	3.56	3.47	2.30	2.20	3.01	2.45	2.62	2.10	2.20	2.30	2.48
CaO	5.45	5.18	3.23	4.24	3.40	3.91	3.64	3.44	3.51	4.19	4.24	3.59
Na <sub>2</sub> O	3.29	3.92	2.15	3.56	3.90	2.81	3.55	2.86	3.21	3.89	3.56	3.27
K <sub>2</sub> O	2.99	3.19	4.13	3.19	2.91	3.01	2.76	2.68	3.01	3.39	3.19	2.80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23	0.31	0.23	0.15	0.16	0.16	0.12	0.16	0.00	0.20	0.15	0.15
Mg#	53.0	48.7	46.9	50.1	47.4	48.1	47.9	46.7	43.2	46.6	50.1	46.7

Mg# = molar  $100 \times \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{tot}})$ .

<sup>a</sup> Major elements recast to 100% anhydrous. <sup>b</sup> See Table 3 for derivation of this estimate. <sup>c</sup> Total Fe as FeO.

Rudnick, R. L., & Gao, S. (2013). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (2nd ed., Vol. 4, Issue 7). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>

**Valores referidos a la composición de la corteza terrestre**

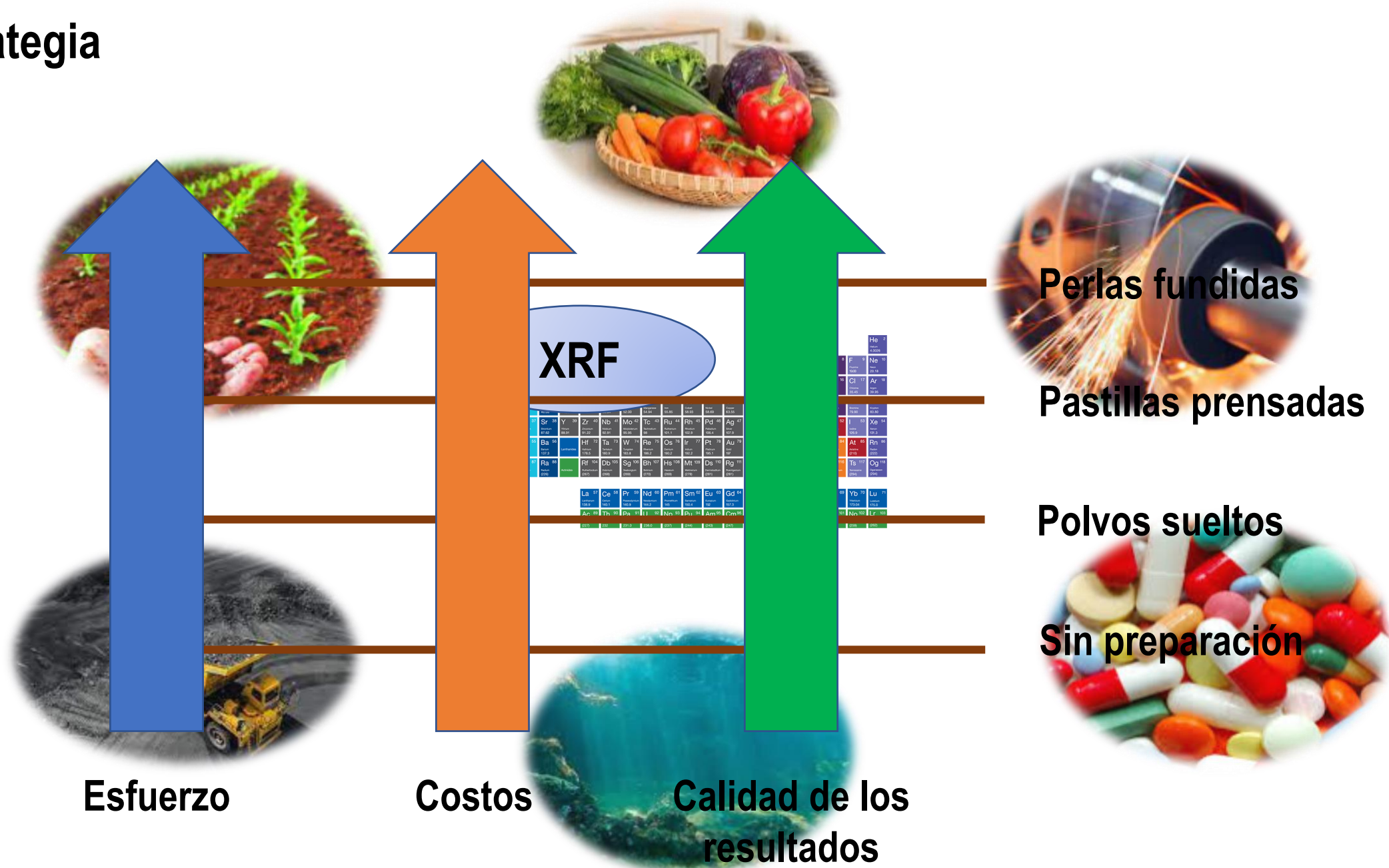
# La matriz “suelo”. Composición (Rudnick & Gao, 2013)

**Table 2** Estimates of the trace-element composition of the upper continental crust. Columns 1–4 represent averages of surface exposures. Columns 5–8 are estimates derived from sedimentary and loess data. Column 9 is a previous estimate, where bracketed data are values derived from surface exposure studies. Column 10 is our recommended value (see Table 3).

Element	Units	1 <i>Shaw et al.</i> (1967, 1976)	2 <i>Eade and</i> <i>Fahrig</i> (1973)	3 <i>Condie</i> (1993)	4 <i>Gao</i> <i>et al.</i> (1998a)	5 <i>Sims</i> <i>et al.</i> (1990)	6 <i>Plank and</i> <i>Langmuir</i> (1998)	7 <i>Peucker-Eherenbrink</i> <i>and Jahn</i> (2001)	8 <i>Taylor and</i> <i>McLennan</i> (1985, 1995)	9 <i>Wedepohl</i> (1995) <sup>a</sup>	10 <i>This</i> <i>study</i> <sup>b</sup>
Li	$\mu\text{g g}^{-1}$	22			20				20	[22]	21
Be		1.3			1.95				3	3.1	2.1
B	"	9.2			28				15	17	17
N	"									83	83
F	"	500			561					611	557
S	"	600			309					953	621
Cl	"	100			142					640	370
Sc	"	7	12	13.4	15				13.6 <sup>c</sup>	[7]	14.0
V	"	53	59	86	98				107 <sup>c</sup>	[53]	97
Cr	"	35	76	112	80				85 <sup>c</sup>	[35]	92
Co	"	12		18	17				17 <sup>c</sup>	[12]	17.3
Ni	"	19	19	60	38				44 <sup>c</sup>	[19]	47
Cu	"	14	26		32				25	[14]	28
Zn	"	52	60		70				71	[52]	67
Ga	"	14			18				17	[14]	17.5
Ge	"				1.34				1.6	1.4	1.4
As	"				4.4	5.1			1.5	2	4.8
Se	"				0.15				0.05	0.083	0.09
Br	"									1.6	1.6
Rb	"	110	85	83	82				112	110	84
Sr	"	316	380	289	266				350	[316]	320
Y	"	21	21	24	17.4				22	[21]	21
Zr	"	237	190	160	188				190	[237]	193
Nb	"	26		9.8	12		13.7		12 <sup>c</sup>	[26]	12
Mo	"				0.78	1.2			1.5	1.4	1.1
Ru	$\text{ng g}^{-1}$							0.34			0.34
Pd	"				1.46			0.52			0.52
Ag	"				55				50	55	53
Cd	$\mu\text{g g}^{-1}$	0.075			0.079				0.098	0.102	0.09
In	"								0.05	0.061	0.056
Sn	"				1.73				5.5	2.5	2.1
Sb	"				0.3	0.45			0.2	0.31	0.4

(continued)

# Estrategia



# Preparación de las muestras

## Muestreo: representatividad de la muestra

- **FRX: ensayos no destructivos (excepto TXRF)**
- **+ preparación + calidad de los resultados**
- **Uso posterior (adición de binder, etc)**
- **Contaminación durante preparación (o pérdida de elementos)**
- **Aumenta los costos y el tiempo**

Conocer el uso de los resultados (screening, control de calidad, uso de normativas, etc)

Determinará estrategia de preparación



# Etapas de la preparación de muestras.

## Secado



## Molienda



## Preparación:

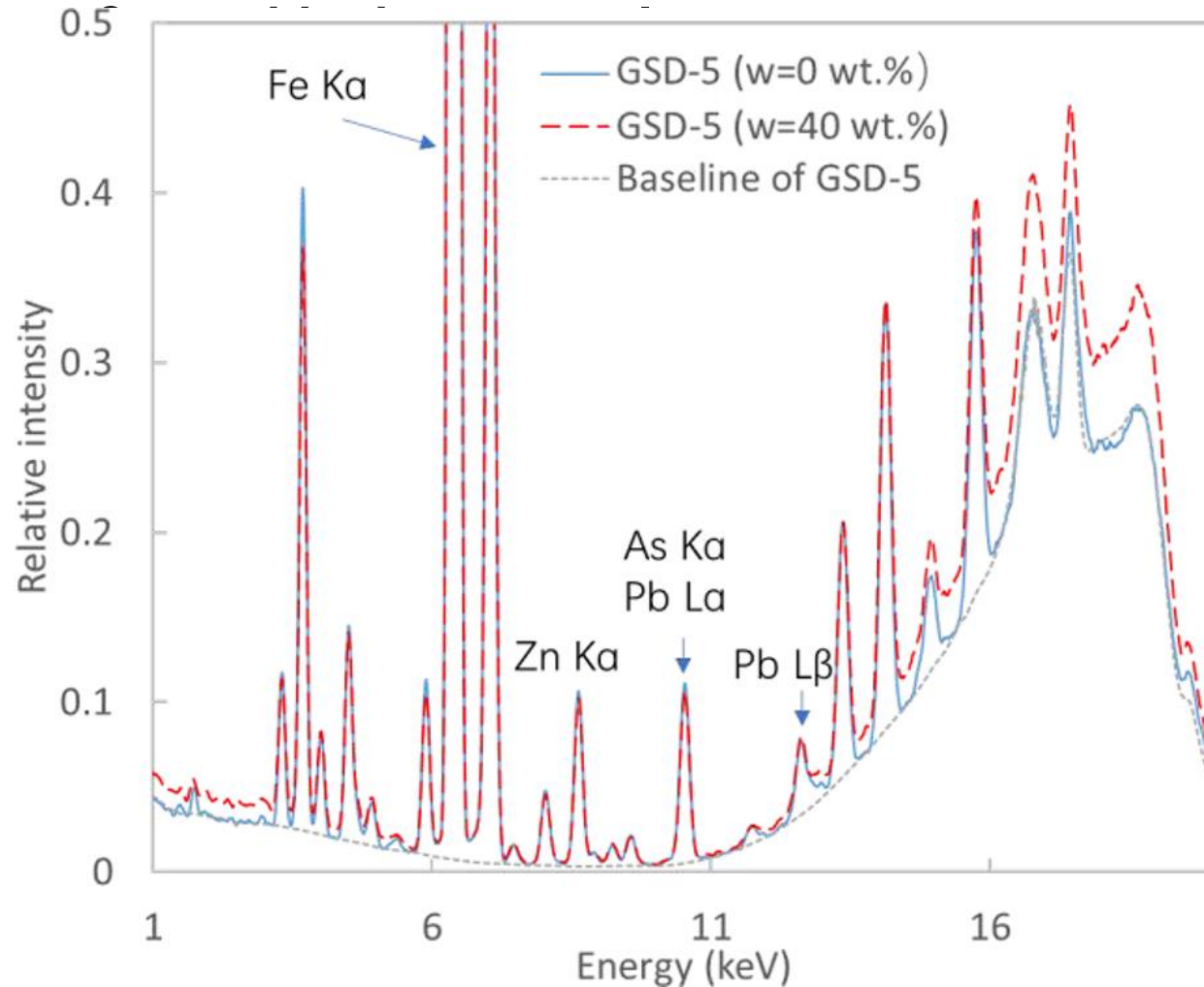
- Prensado
- Digestión
- Fusión

- Eliminar el **efecto del contenido de agua** en la muestra
- Aire libre, estufas (~65°C o liofilización)
- Evitar pérdida de elementos volátiles
- Proceso que toma tiempo

- Reducción del **tamaño del grano** (< 75 µm)
- Selección del método adecuado
- Selección del material del molino
- Selección del tiempo de molienda (dureza del material)
- Evitar la contaminación de la muestra

- Forma en que se va a medir (polvo, pastilla o perla)
- Selección del binder (pastillas)
- Selección del flux (perlas)
- Selección de presión (pastillas)
- TXRF: digestión (ácidos, T°)
- Evitar la contaminación de la muestra

# Efecto de la humedad



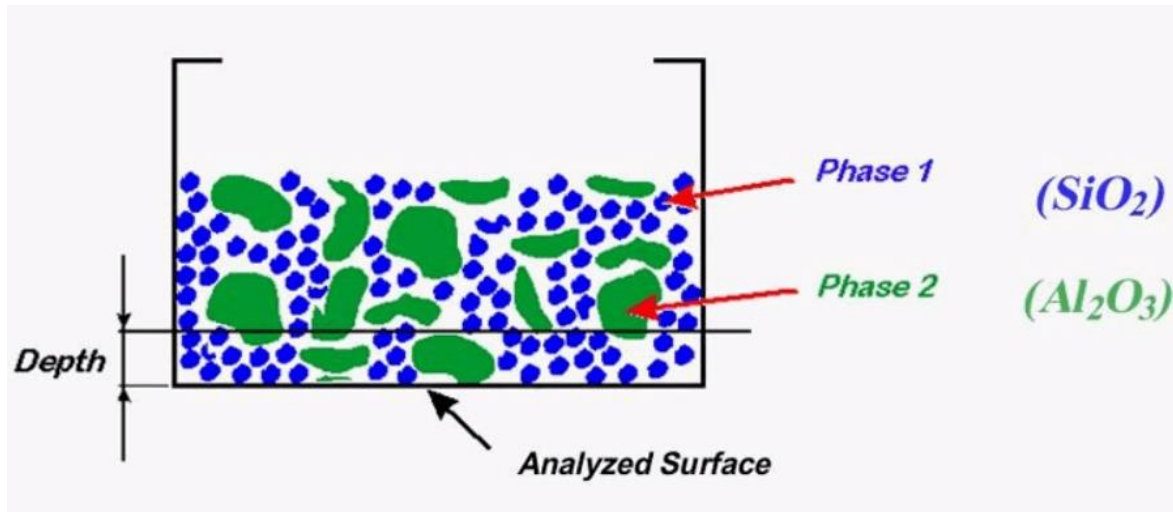
La presencia de agua puede cambiar significativamente el perfil del espectro y el estado de la matriz:

- Incrementa la intensidad del Compton
- Incrementa el fondo
- Disminuye intensidad de picos característicos.

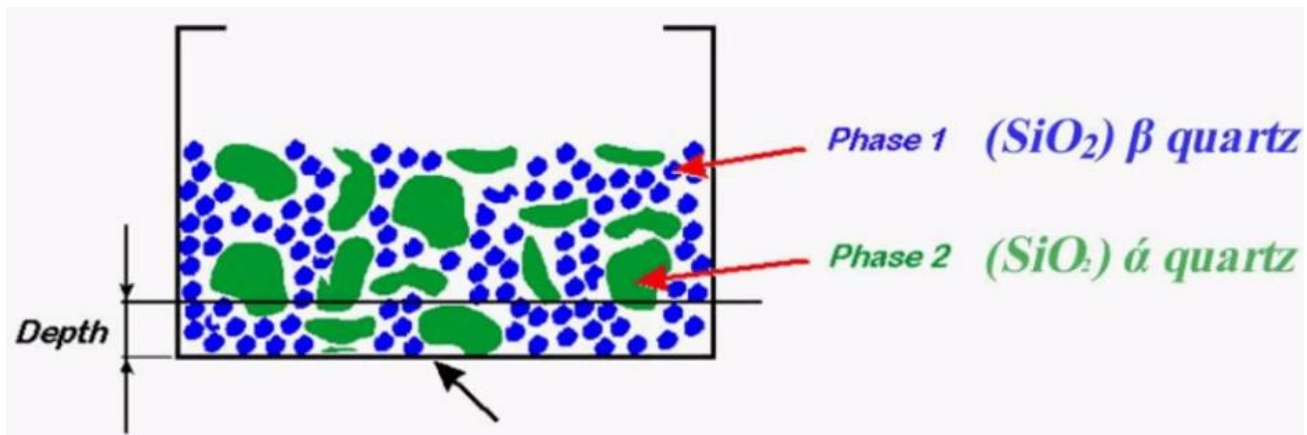
**Incrementa la incertidumbre de detección**

## Etapas de la preparación de muestras.

- Efectos que incrementan la incertidumbre de los resultados



Efecto del tamaño de partícula



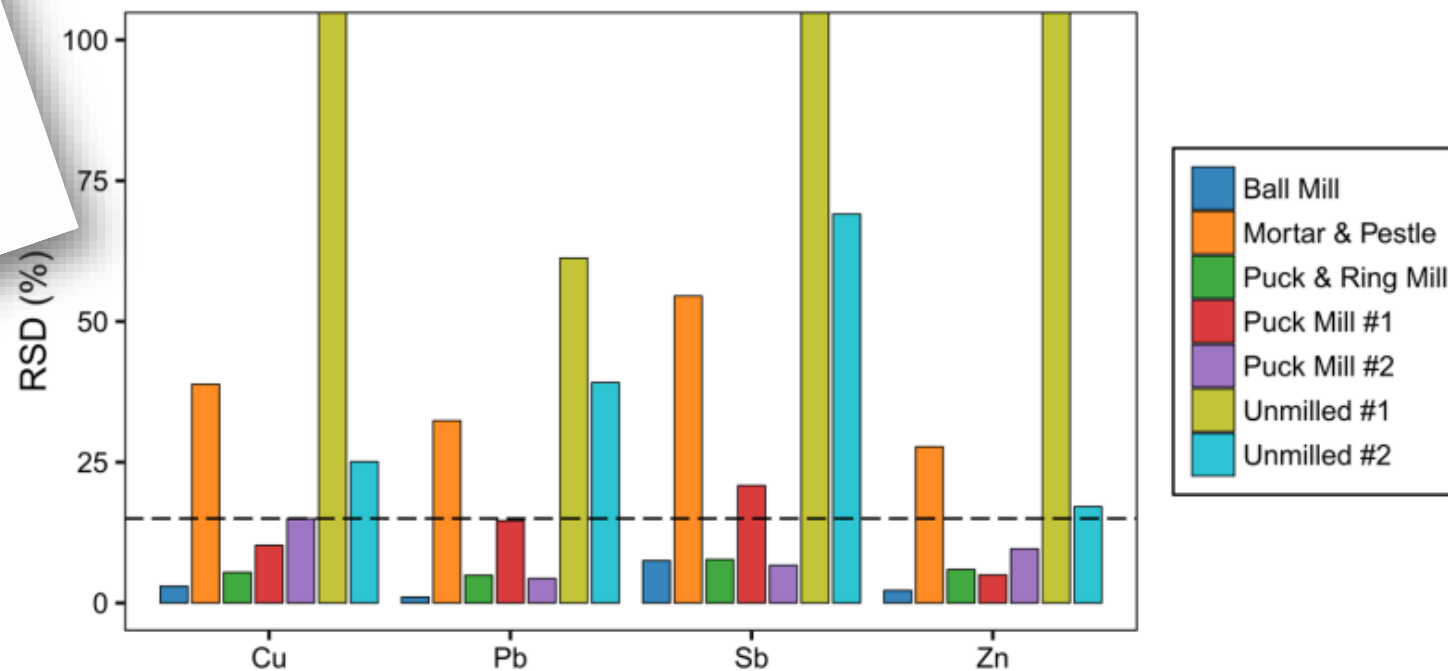
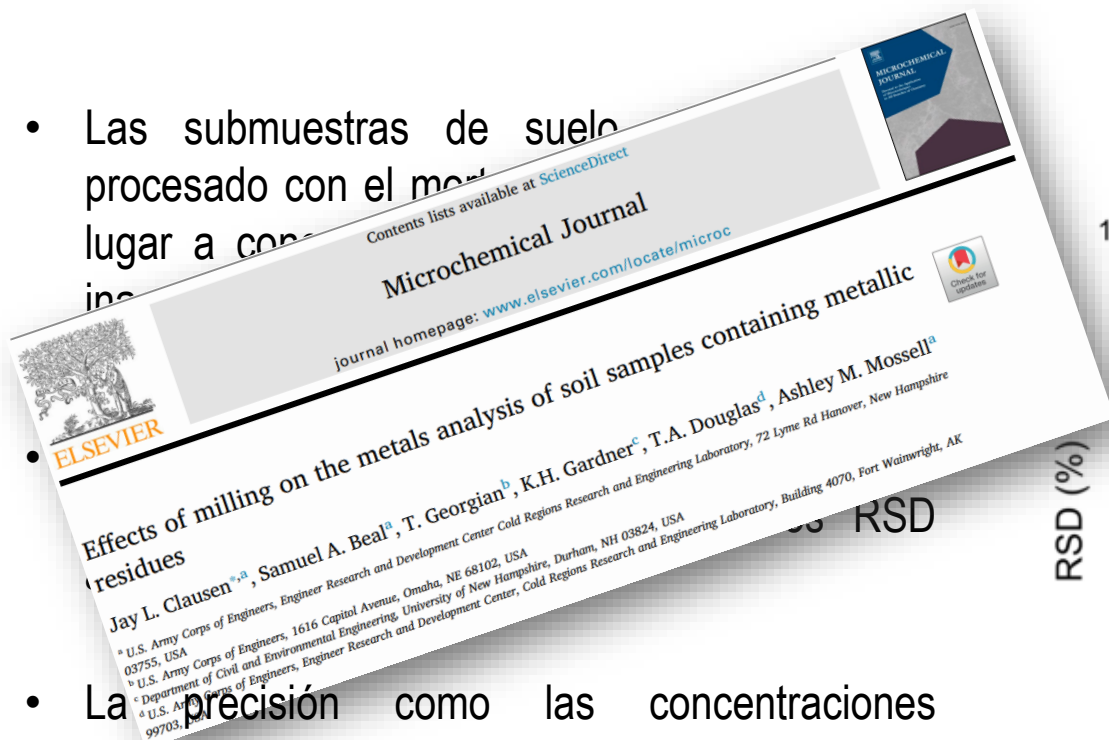
Efectos de la mineralogía del material

## Pretratamiento de las muestras. Selección del molino

Tipo de molino	Aplicación	Granulometría inicial	Granulometría final
Molino de rotor	Trituración primaria o la molienda fina de materiales blandos, fibrosos o duros	< 10 mm	< 40 $\mu\text{m}$
Molinos de corte	Trituración primaria o la molienda fina de materiales blandos, fibrosos o duros	< 60 x 80 mm	0.25 - 20 mm
<p><b>Materiales de molinos:</b> acero templado, acero inoxidable, carburo de tungsteno, ágata, corindón sinterizado, óxido de circonio, porcelana dura</p> <p><b>Materiales costosos</b> (depende de la aplicación)</p> <p>Ejemplo: se ha demostrado, por ejemplo, que los molinos de carburo de tungsteno reducen el cobalto a un nivel de cinco PPM en una muestra de silicato de 7 g en cuatro minutos de molienda</p>			
<p>Los molinos se utilizan principalmente para la preparación de muestras para el análisis espectral</p>			
Molinos de bolas	Molienda ultrafina. materiales duros, frágiles o fibrosos	Volúmenes variables, y tamaños < 20 mm	Desde 0.1 hasta 15 $\mu\text{m}$

# Pretratamiento de las muestras. Selección del molino

- Las submuestras de suelo procesado con el mortero y pestillo dan lugar a concentraciones más bajas que las obtenidas con el molino de bolas.
- La precisión como las concentraciones resultantes dependían del tiempo de molienda utilizado.



<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104583>

# Pretratamiento de las muestras. Molienda

- Distribución adecuada del tamaño de grano

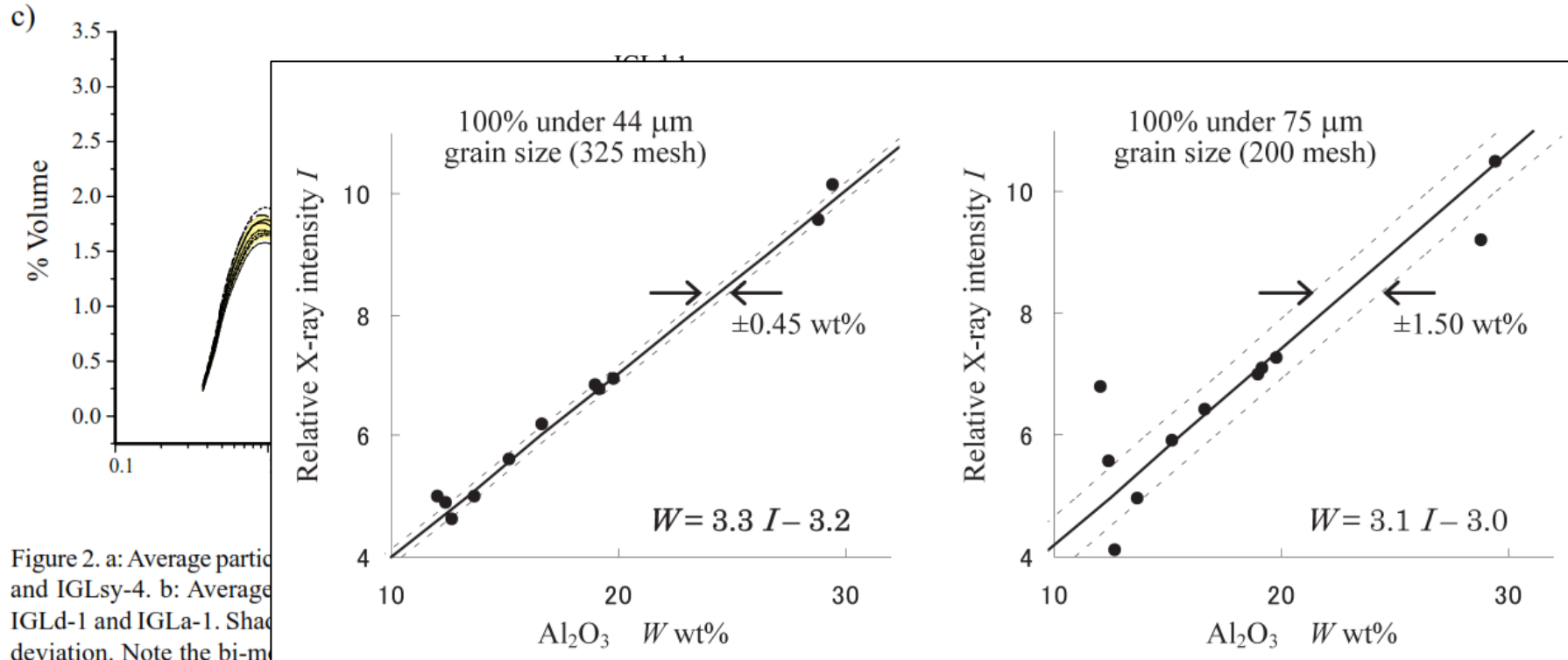


Figure 2. a: Average particle size distribution for different batches of IGLs-4. b: Average particle size distribution for different batches of IGLd-1 and IGLa-1. Shaded area corresponds to average  $\pm$  confidence interval (99% significance,  $n=10$ ). c: Particle size distribution for different batches of IGLd-1. Shaded area corresponds to average  $\pm$  confidence interval (99% significance,  $n=10$ ).

# Pretratamiento de las muestras. Molienda

- **Optimizar tiempo de molienda:** depende del material de la muestra

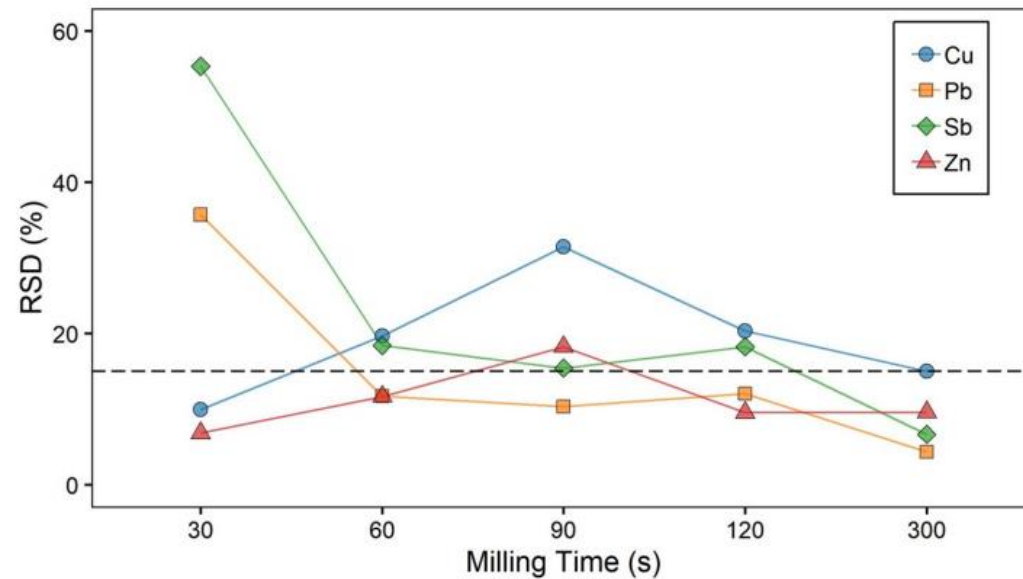
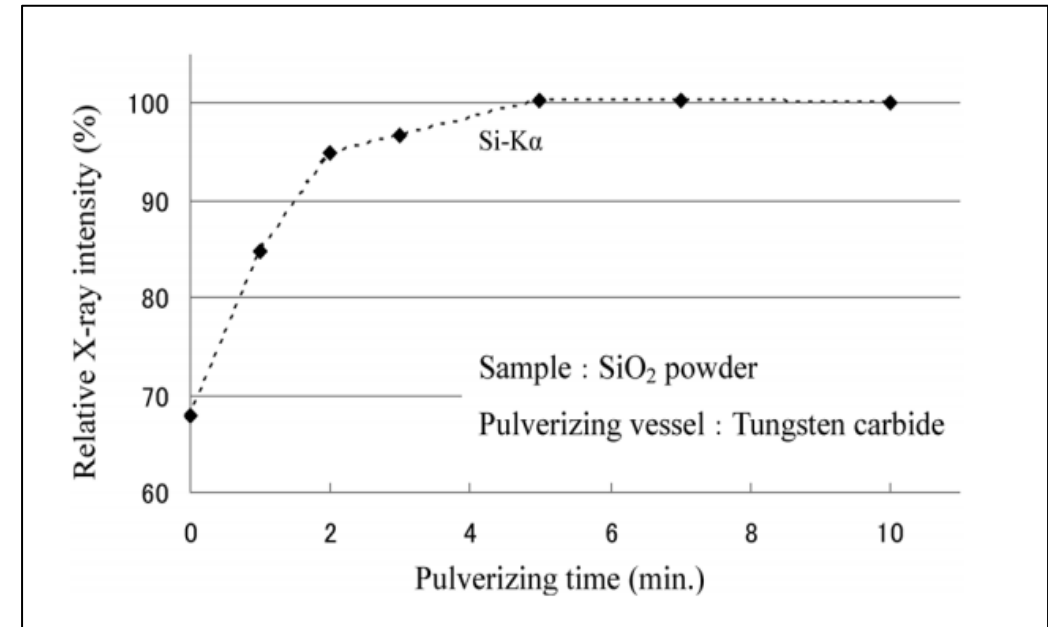
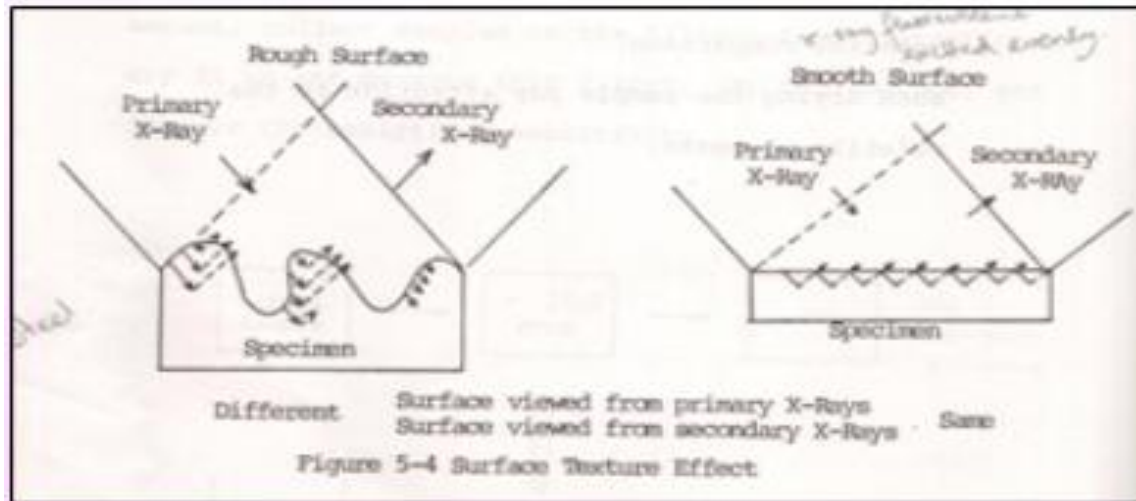
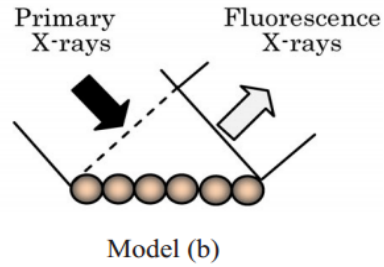
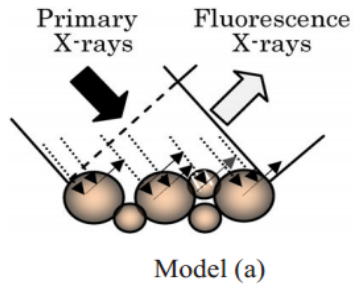


Fig. 3. Effect of puck mill grinding time on method precision. Acceptance level of 15% RSD is shown as a dashed line.



# Etapas de la preparación de muestras. Superficie de la muestra

- Efecto de tamaño de partícula y superficie de la muestra : **efecto sombra**





# Etapas de la preparación de muestras. Superficie de la muestra

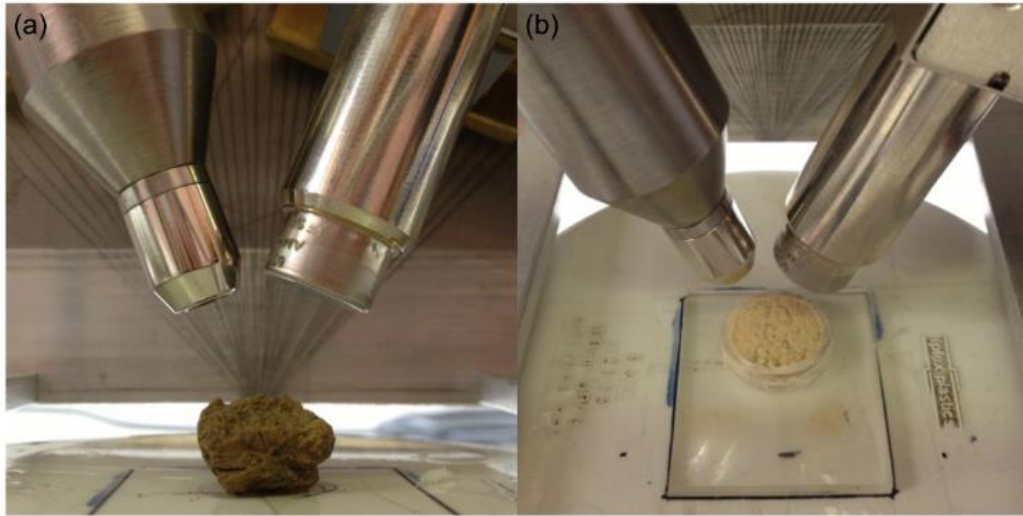
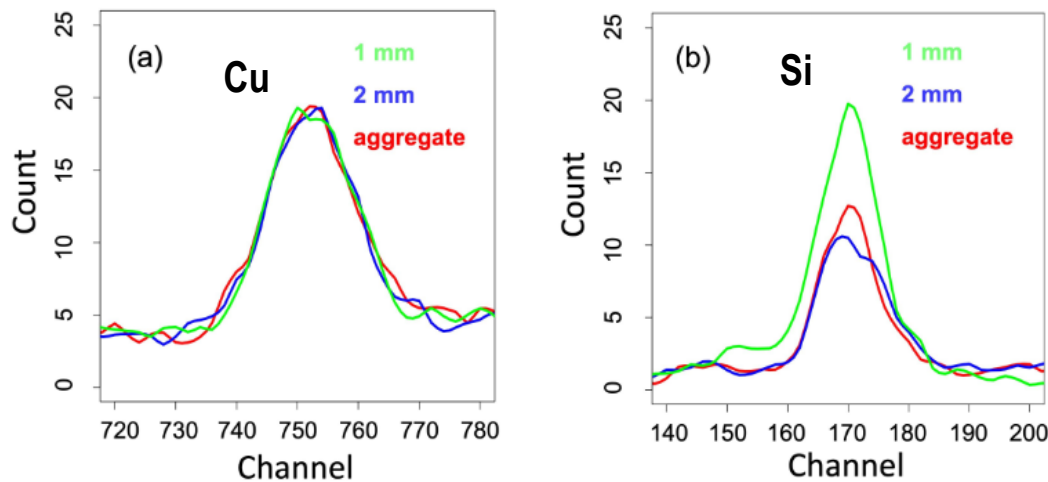


Figure 3. The portable XRF analyzer and spectral measurement for (a) natural soil aggregate and (b) 1 mm ground soil sample.

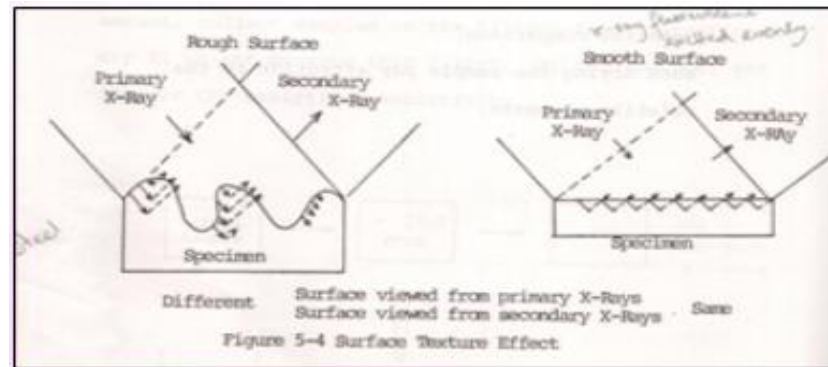
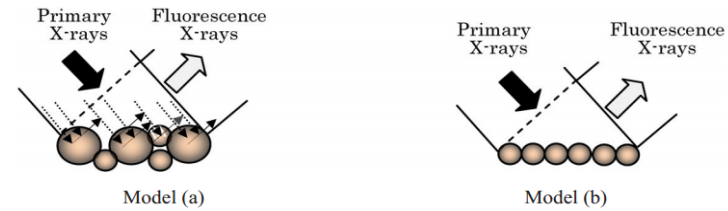
- Los rayos X generados se dispersan antes de alcanzar el detector
- Mayor efecto en los elementos de bajas energías



# Etapas de la preparación de muestras. **Prensado**

## Aspectos a considerar

- **Tamaño de la partícula**



# Etapas de la preparación de muestras. **Prensado**

## Aspectos a considerar

- Tamaño de la partícula
- **Uso de binder**
  - Es literalmente el pegamento que mantiene unida la muestra. (hay muestras que tienen binder natural)
  - Binder comerciales: Sólidos y Líquidos (Starch, Cellulose, Wax, Elvacite)
  - Algunos deben ser molidos junto con la muestra
  - Aconsejable: entre 5 y 10 % de la masa de muestra



# Etapas de la preparación de muestras. **Prensado**

## Aspectos a considerar

- Tamaño de la partícula
- Uso de binder
- **Dilución**
- Muestras débiles pueden romperse y dañar el instrumento
- !Warning!!: exceso de dilución (20-30 % Binder)
- Costos: Optimizar el uso del binder

# Etapas de la preparación de muestras. **Prensado**

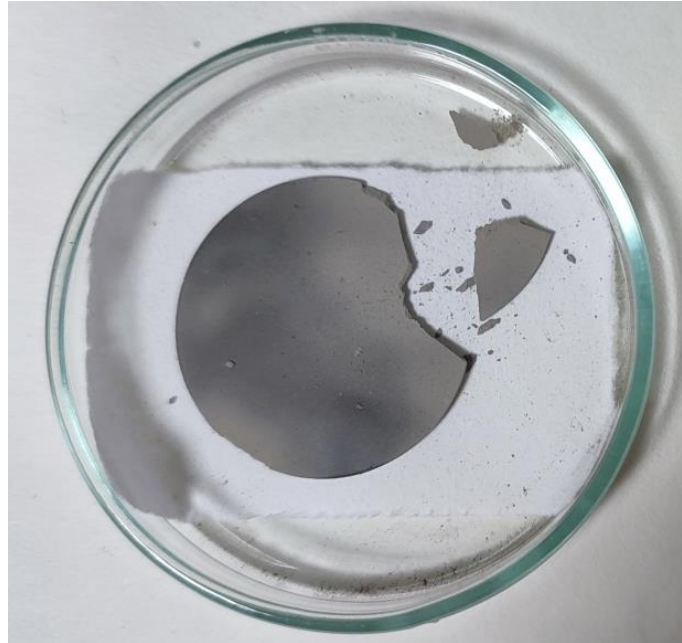
## Aspectos a considerar

- Tamaño de la partícula
  - Uso de binder
  - Dilución
  - **Presión**
- Presión suficiente para comprimir la muestra y recristalizar el binder
  - Entre 25-35 toneladas entre 1-2 minutos
  - Experimentar: elementos ligeros alcanzan máximo y estabilizan la respuesta
  - Liberar presión durante la formación de la pastilla
  - Pastilla homogénea

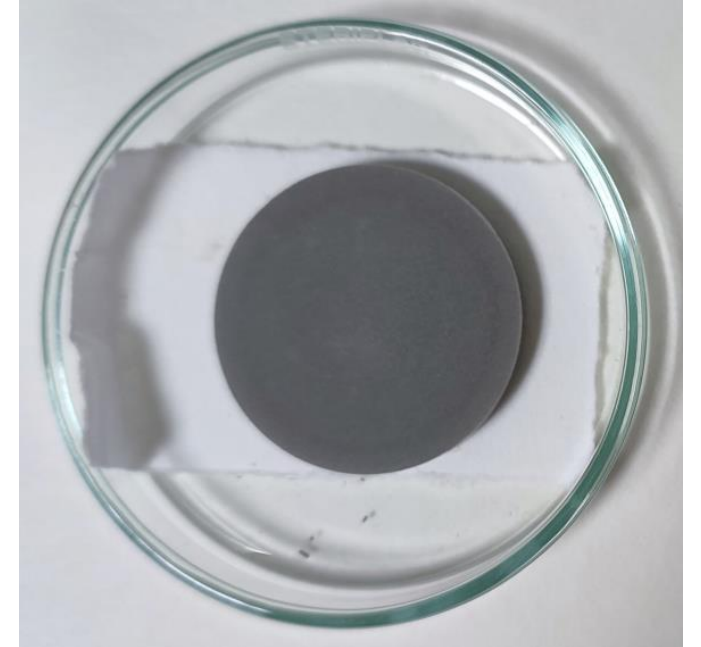
# Etapas de la preparación de muestras. **Prensado**

## Aspectos a considerar

- Tamaño de la partícula
- Uso de binder
- Dilución
- **Presión**



Pastilla no homogénea

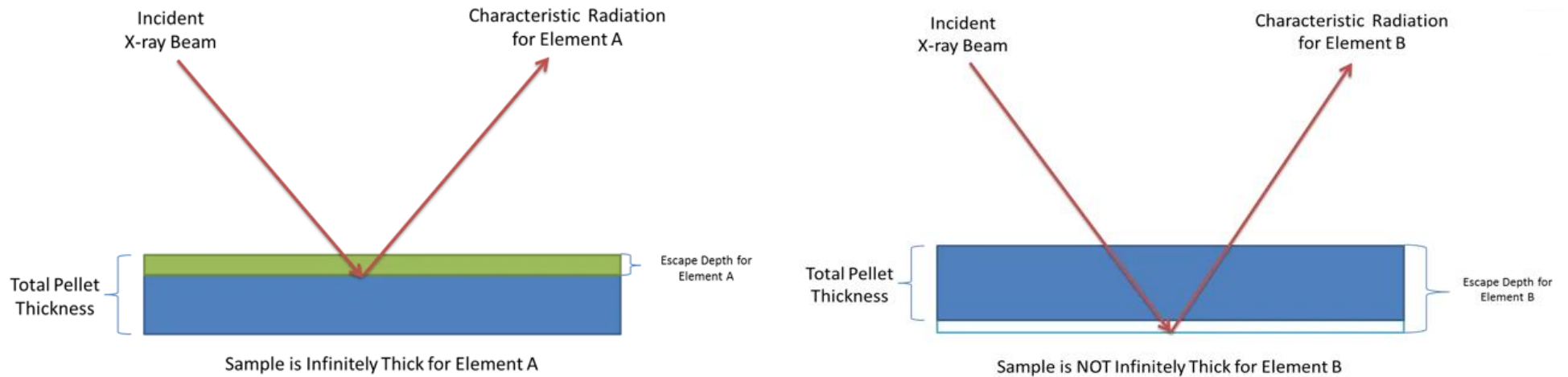


Pastilla homogénea

# Etapas de la preparación de muestras. **Prensado**

## Aspectos a considerar

- Tamaño de la partícula
  - Uso de binder
  - Dilución
  - Presión
  - **Espesor**
- Muestra debe tener espesor infinito (aprox. 3 mm)



~ 8-10 g de muestra para una pastilla de 32 mm de diámetro o 13-15 g de muestra para una pastilla de 40 mm será suficientemente grueso para los elementos que pueden medirse

# Etapas de la preparación de muestras. **Prensado**

## Aspectos a considerar

- Tamaño de la partícula
  - Uso de binder
  - Dilución
  - Presión
  - Espesor de la pastilla
  - **Contaminación**
- La contaminación de la muestra es una consideración adicional en la preparación de muestras prensadas de alta calidad para el análisis por FRX.
  - La contaminación suele producirse durante el proceso de trituración de la muestra y tiene su origen en dos fuentes principales: el dispositivo de preparación de la muestra y la contaminación cruzada entre muestras.
  - Adecuada manipulación y limpieza de instrumentos de prensado y moldeado de las pastillas





# Etapas de la preparación de muestras. **Prensado**

## Equipamiento



**Prensas**



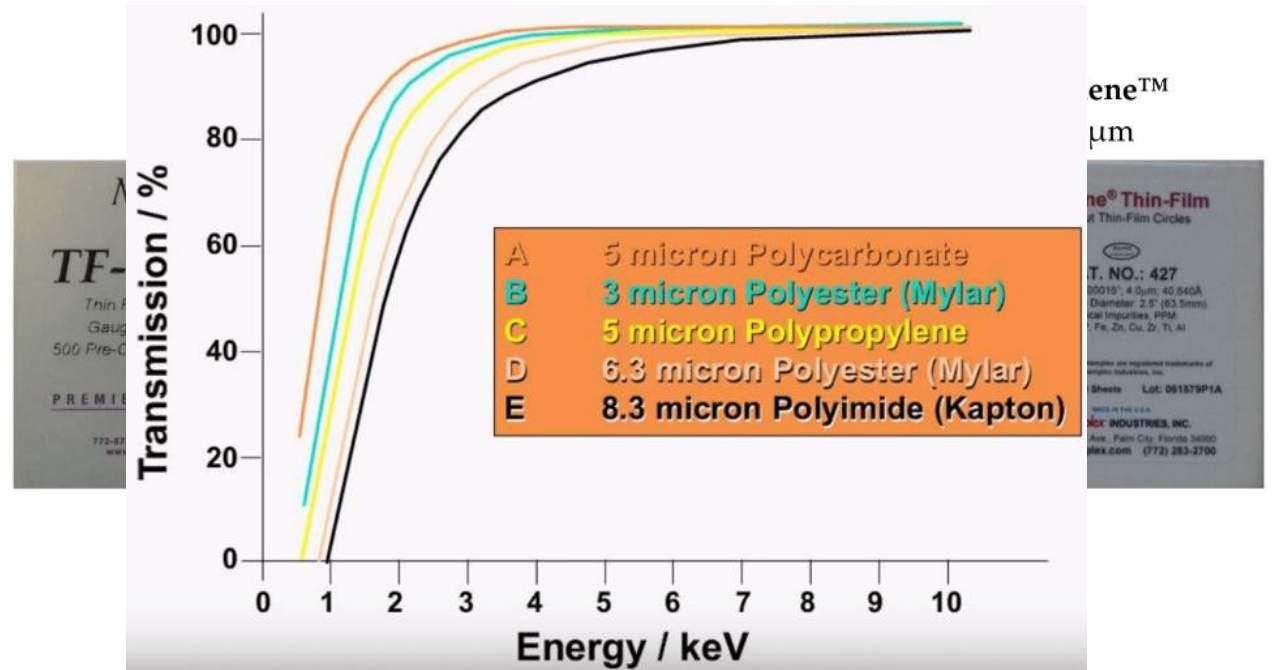
**Die sets**

# Etapas de la preparación de muestras. Polvos (no prensado)

- Preparación de muestras para medición

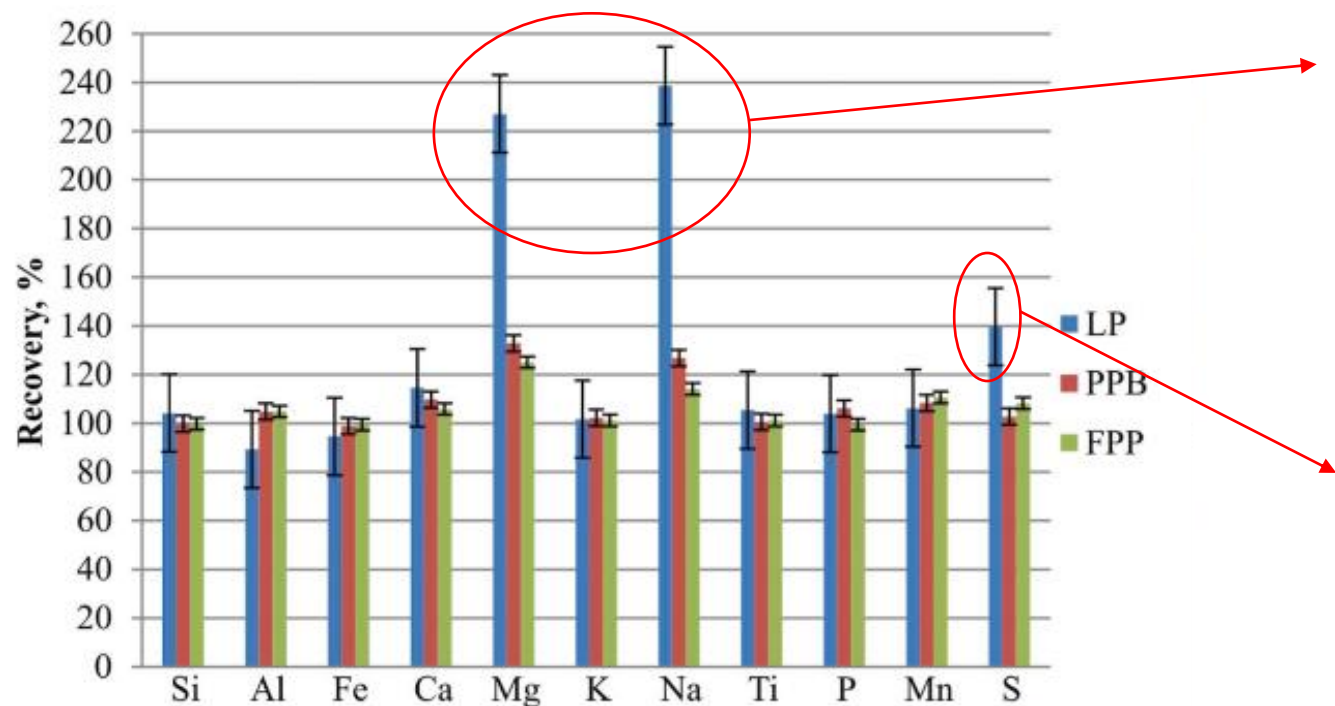


- Método rápido, pero menos reproducible
- Film entre muestra y detector absorbe bajas energías
- Selección del film (prolene, Mylar, Polypropylene...etc)



# Etapas de la preparación de muestras. Pastillas vs Polvos

- Homogeneidad de las muestras (vs pellets)



Exactitud pobre para las bajas energías

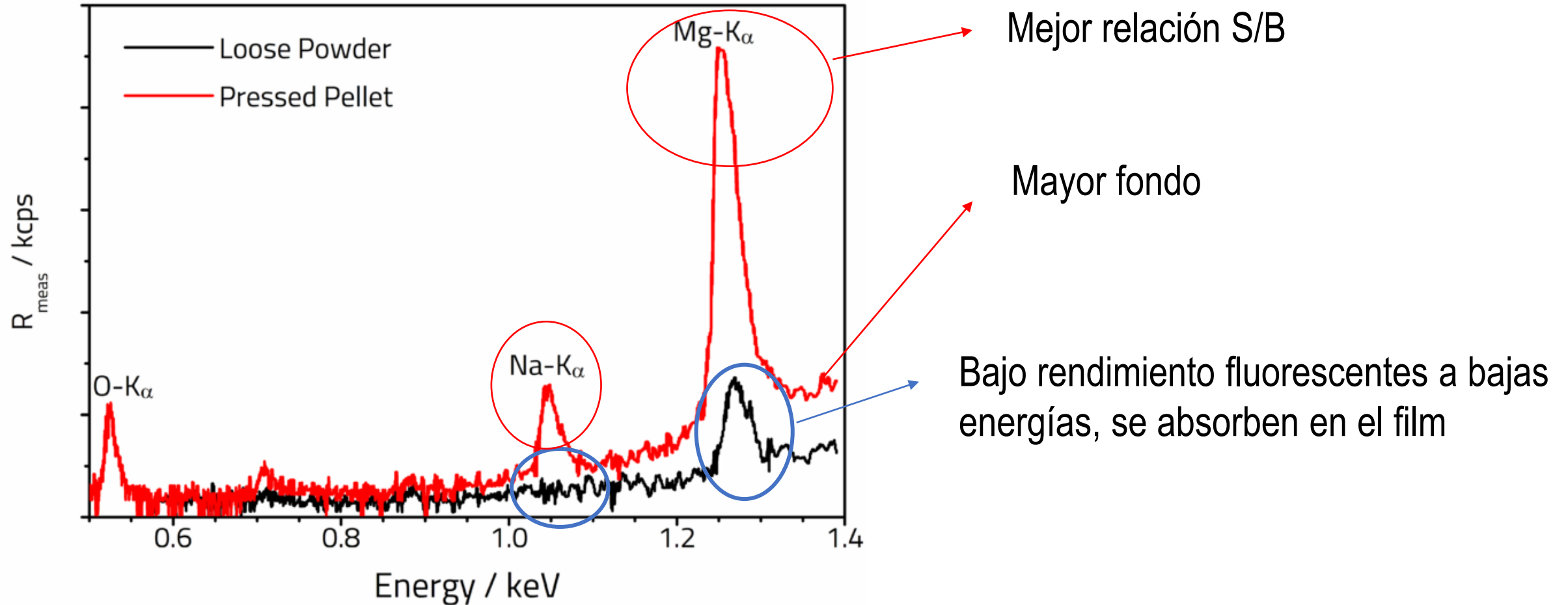
Menos reproducible

**Fig. 2.** Influence of sample preparation on the determined concentration of the major oxides using three different approaches: fired pressed pellet without a binder (FPP), press pellet with the binder (PPB), and loose powders (LP) preparation, for concentrations of Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, P, Mn, and S obtained with 15 CRM given as trueness (Recovery, %). The error bars indicate the standard deviation of the three replicated concentrations measured for the different sample preparations.

B and  
,); the

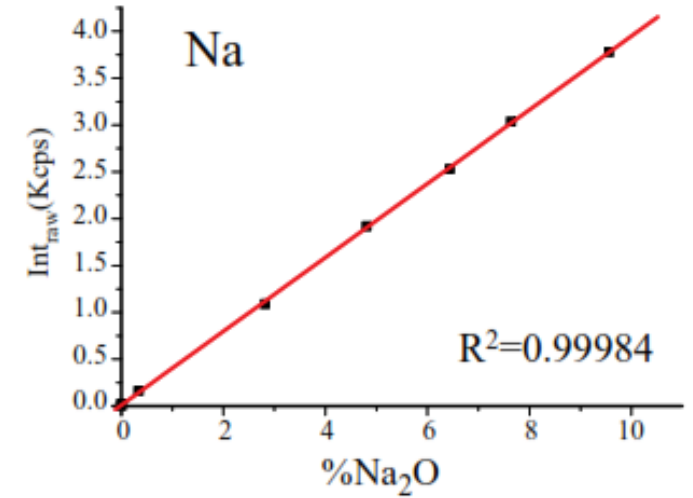
# Etapas de la preparación de muestras. Pastillas vs Polvos

- Efectos en el espectro



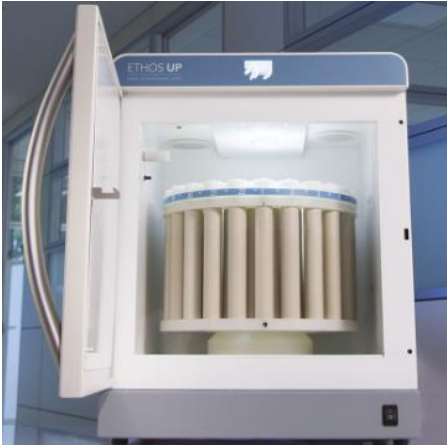
# Etapas de la preparación de muestras. Perlas fundidas

## Efectos de la mineralogía del material



- Reduce la falta de homogeneidad y tamaño partícula en la muestra (superior a las pastillas prensadas)
- Reacción a temperaturas entre 800 y 1000 °C
- Usa Litio/Sodio Tetraborato en exceso (no trazas)
- Proceso trabajoso y costoso
- Mejor respuesta analítica (calibración lineal)

# Etapas de la preparación de muestras. Preparación TXRF



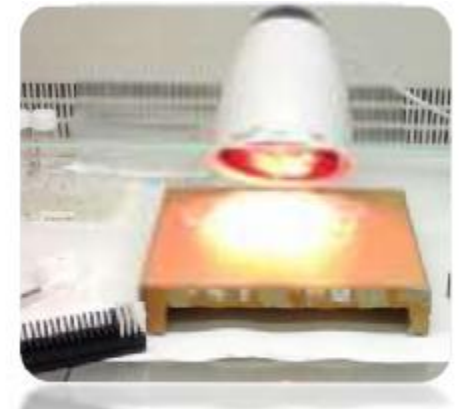
Microwave



Alta pureza



Homogenización,  
deposición en reflectores



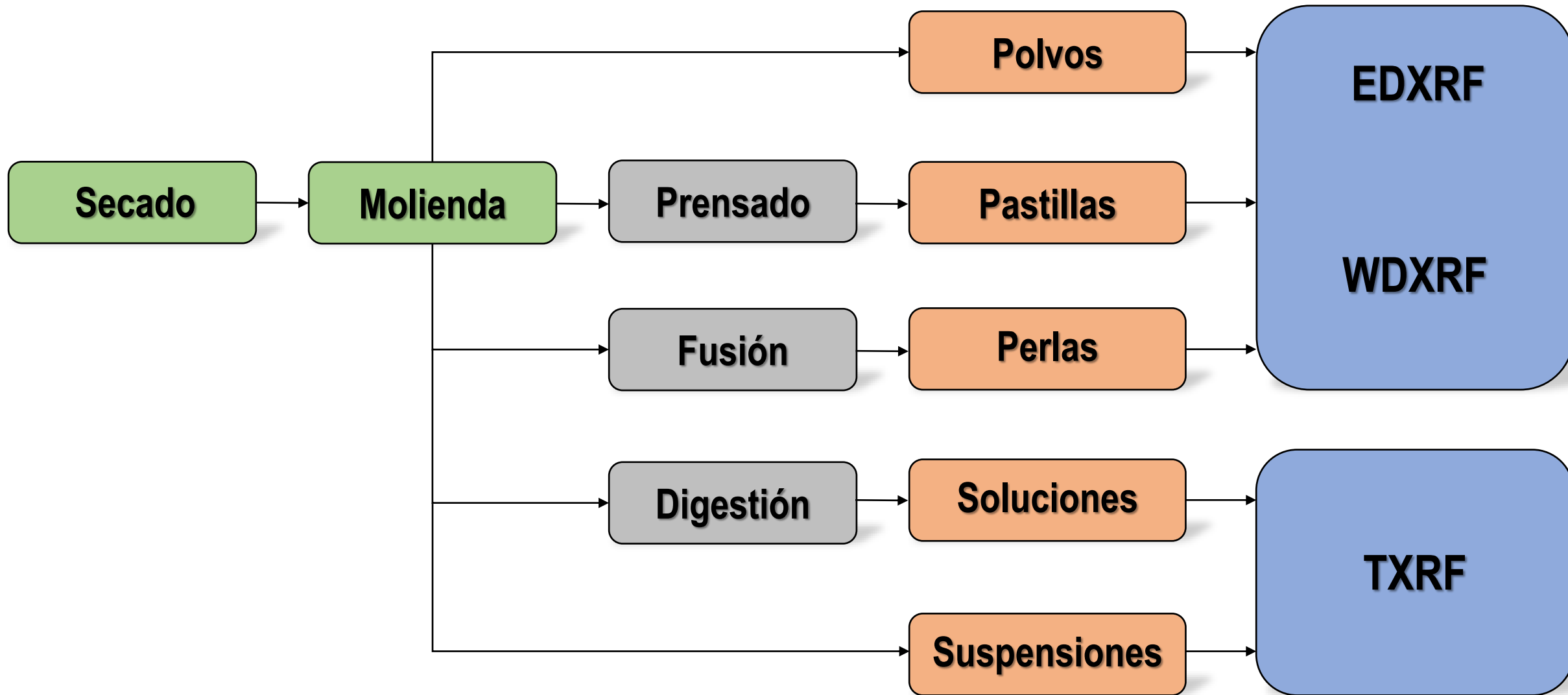
Lámpara infrarroja

- Requiere digestión ácida de las muestras (algunos casos suspensión)
- Manipulación rigurosa, poca muestra (evitar contaminación)
- Reactivos de alta pureza (ácidos, estándar interno)
- Proceso trabajoso y costoso (reflectores)
- Mejores LOD y no efectos d matriz

## PRETRATAMIENTO

## PREPARACIÓN

## ANÁLISIS





2023  
AÑO DE  
*Francisco*  
**VILLA**  
EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO

**GRACIAS**



**SENER**  
SECRETARÍA DE ENERGÍA



**ININ**  
INSTITUTO NACIONAL  
DE INVESTIGACIONES  
NUCLEARES