

Curso regional de Entrenamiento sobre Análisis de Metales Pesados utilizando Fluorescencia de Rayos X. Análisis cuantitativo. TXRF – WDXRF - EDXRF

Florencia González, Yoelvis Bolaños, Rufino Lozano Santa Cruz, Graciela Zarazúa, Samuel Tejeda,



SENER
SECRETARÍA DE ENERGÍA

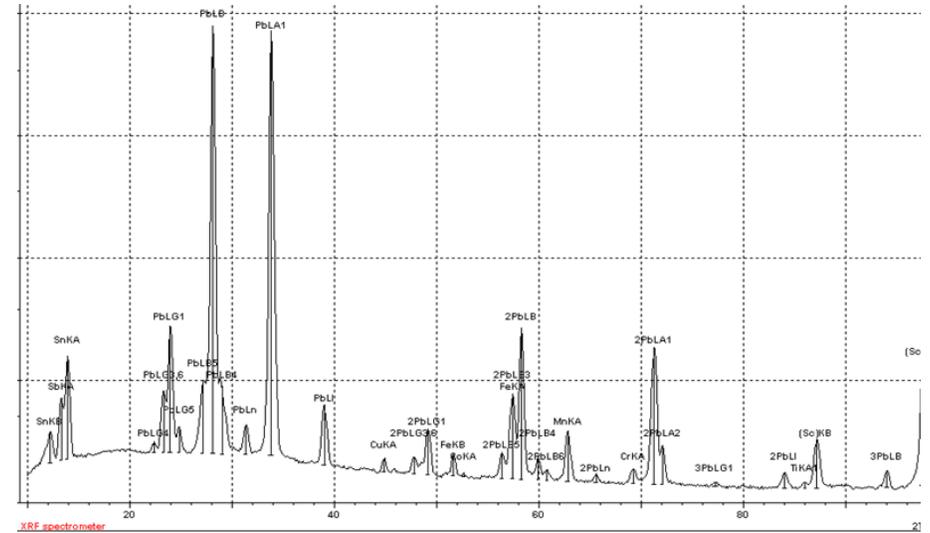
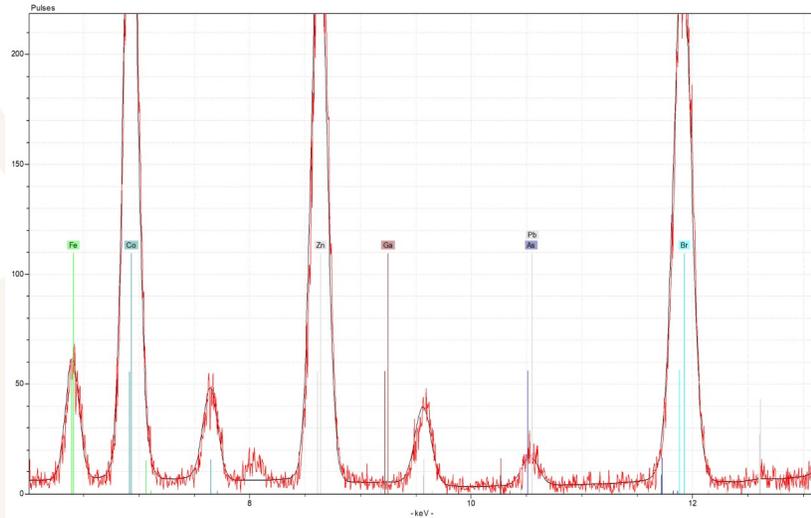


ININ
INSTITUTO NACIONAL
DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES



2023
AÑO DE
Francisco
VILLA
EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO

Espectro de FRX Información Cualitativa y cuantitativa



EDXRF o TXRF

Diferenciar los picos especiales
Definir el background
Deconvolución.

WDXRF

TXRF Cuantificación

Bajo la condición de Film delgado: no hay efecto matriz/ efecto interelemento.

$$C = K * I$$

Sensibilidad
elemental



La conversión de las intensidades medidas en concentraciones es uno de los pasos más importantes en la XRF analítica. En el caso especial de TXRF, las complicaciones se eliminan por completo, ya que se puede aplicar el enfoque de película delgada, lo que conduce a una relación simple y lineal entre la intensidad, I , y la concentración, C , del elemento considerado.

Estrategias de Cuantificación en TXRF

Cuantificación con un estándar
interno

$$C_i = \frac{C_{IS} \cdot N_i \cdot S_{IS}}{N_{IS} \cdot S_i}$$

Ideal para muestras líquidas, digeridas y suspensiones.

Cuantificación sin estándar

$$C_i = \frac{N_i}{S_i \cdot \sum_i \frac{N_i}{S_i}} \cdot (100\% - C_B)$$

Presupone que se han detectado todos los elementos de la muestra o que se conoce la proporción de los elementos no analizados.

Cuantificación absoluta

$$m_i = \frac{N_i \cdot S_{\square}}{S_i \cdot s_{\square} \cdot T \cdot I}$$

Válido para cantidades de muestra muy pequeñas, ej contaminaciones, y requiere una elevada estabilidad de la sensibilidad absoluta del equipo (ej Sensibilidad elemental absoluta de Ni)

Cuantificación con Estándar Interno

$$C_i = \frac{C_{IS} \cdot N_i \cdot S_{IS}}{N_{IS} \cdot S_i}$$

C_i : Concentración del elemento

C_{IS} : Concentración del estándar interno

N_i : cuentas del elemento

N_{IS} : cuentas del estándar interno.

S_i : Factor de sensibilidad del elemento

S_{IS} : Factor de sensibilidad del estándar interno

Puede compensar errores sistemáticos.
Resultados con buena exactitud y precisión en diversas matrices.
Ampliamente utilizado.

Cuantificación con Estándar Interno - Bibliografía

Se puede aplicar a muestras sólidas de origen geológico, como minerales, sedimentos, suelos, minerales y rocas.

Además, es adecuado para el análisis elemental de aguas naturales con un bajo contenido de sólidos disueltos totales (TDS).

TXRF es especialmente adecuado si se dispone de masa limitada.

Para pruebas y calibración, varios CRM geológicos están disponibles como muestras en polvo y fueron investigados por TXRF ya en la década de 1980.

Método : Se preparan suspensiones donde se mezcla 10-50 mg de polvo con 2,5 ml de solución acuosa de Triton X-100 al 1% (4-20 g / l). El selenio se añade como estándar interno.

El selenio o rubidio se añadió como un estándar interno. Las alícuotas de 10 μ l se pipetearon sobre portadores de vidrio de cuarzo siliconado y se secaron.

Se reportan LD para varios elementos entre de 1 a 6 μ g / g (ppm) en suspensiones y 10 veces más bajos para aguas naturales con TDS bajo.



Cuantificación con Estándar Interno - Bibliografía

Para los análisis rutinarios de sedimentos, se puede recomendar la digestión por microondas con ácidos.

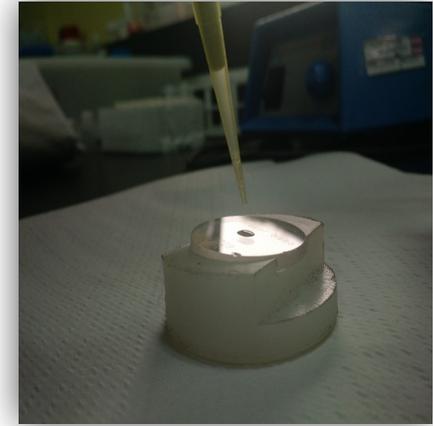
Se pueden determinar concentraciones entre de mg/g a g/g, que abarca cinco órdenes de magnitud.

Una comparación con los valores certificados de los CRM mostró una buena concordancia para los métodos de preparación de muestras. Suspensión y digestión

Cuantificación con Estándar

Interpretación de muestra.

- 1) Agregar estándar interno a la muestra líquida / al suelo en suspensión.
- 2) sembrar en reflector y llevar a sequedad.
- 3) Medir en el espectrómetro



Cuantificación con Estándar Interno

Elección del IS

Fuente de excitación

Tubo de rayos X Mo, W-L W-Brems
etc

Buena Sensibilidad

No tener interferencias
espectrales

No estar presente en la muestra
Requiere un análisis cualitativo

Similar al analito en términos
de concentración y respuesta
instrumental

Concentración
conocida

Ga, W,
Co, Cr,
Se, Y, Sc

Solución Estándar de Referencia.
Dilución con matraz clase A.
Mantener el medio (en gral 1% HNO₃).
Micropipetas calibradas y verificadas.

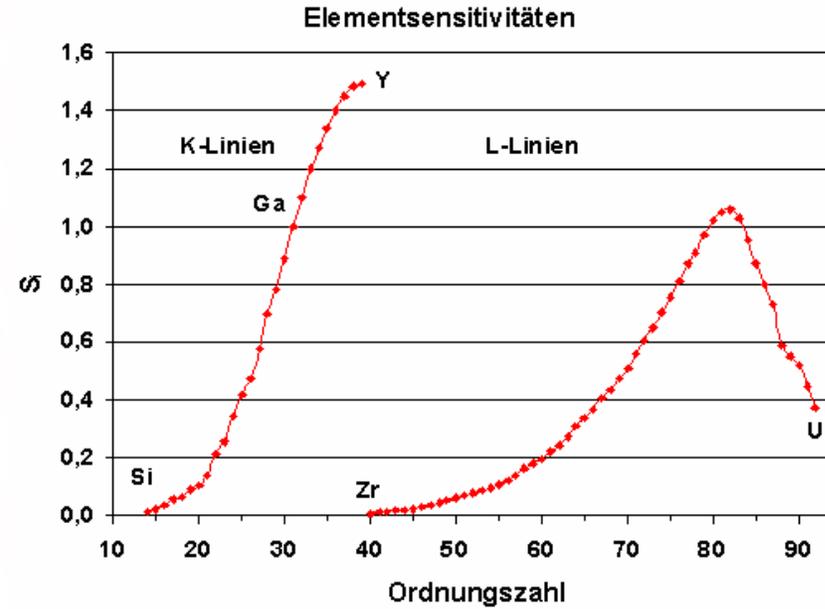
Calibración del espectrómetro

$$C_i = \frac{C_{IS} \cdot N_i \cdot S_{IS}}{N_{IS} \cdot S_i}$$

Se agrega el estándar interno a los MRC.

Mediante regresión lineal se estima la sensibilidad experimental de analito en relación a la sensibilidad experimental del IS.

Se cuantifica la muestra.



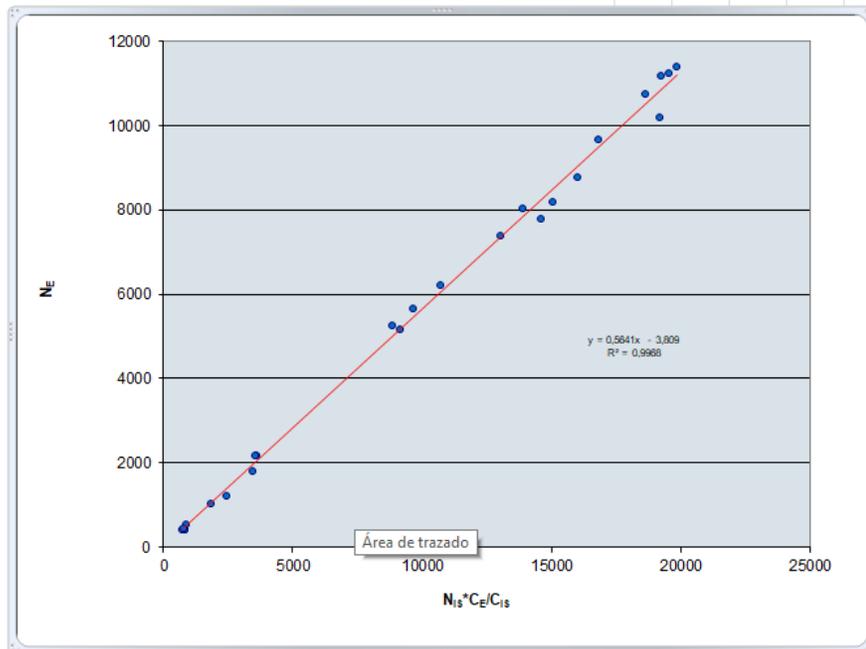
Los valores de sensibilidad relativa dependen de cada espectrómetro. Pueden ser modificados.

Calibración del espectrómetro

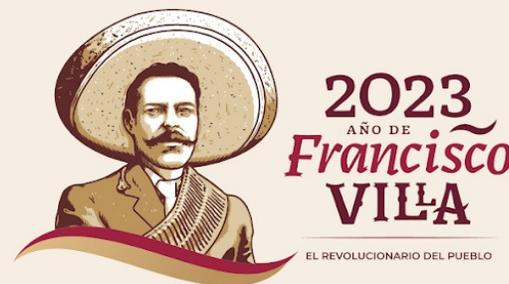
Single element calibration

	internal standard	element
	Ga	U
calibration value	1	0,563849
Intercept point zero ? 1 = YES 0 = NO		0

C_E mg/l	N_E counts	C_{IS} mg/l	N_{IS} counts	$N_{IS} \cdot C_E / C_{IS}$
00,02	417	1,00	41277	826
00,02	399	1,00	42671	853
00,02	407	1,00	37790	756
00,02	540	1,00	43161	863
00,02	446	1,00	40114	802
00,10	1214	1,00	24566	2457
00,10	1806	1,00	34705	3471
00,10	2150	1,00	36217	3622
00,10	2159	1,00	35539	3554
00,10	1031	1,00	18651	1865
00,25	5262	1,00	35450	8863
00,25	5637	1,00	38732	9683
00,25	6205	1,00	42918	10730
00,25	5165	1,00	36720	9180
00,25	7371	1,00	52245	13061
00,40	7775	1,00	36496	14598
00,40	8768	1,00	40088	16035
00,40	9648	1,00	42103	16841
00,40	10187	1,00	47974	19190
00,40	8035	1,00	34752	13901
00,50	10745	1,00	37328	18664
00,50	11376	1,00	39751	19876
00,50	8180	1,00	30105	15053
00,50	11159	1,00	38486	19243
00,50	11222	1,00	39172	19586

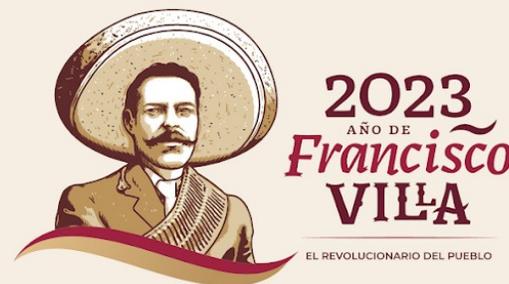


$$C_i = \frac{C_{IS} \cdot N_i \cdot S_{IS}}{N_{IS} \cdot S_i}$$



- En suspensiones la recalibración puede ser necesaria por presentarse efectos de absorción.
 - Otra razón, especialmente para Fe es que la concentración en suelos puede ser varios órdenes de magnitud mayor que el rango de calibración original.
-

Verificar la calibración con un MRC de matriz



EDXRF-WDXRF Cuantificación

Aunque las muestras se pueden analizar sin tratamiento, se pueden garantizar resultados de alta calidad si se aplica la preparación adecuada de la muestra.

Metales, aleaciones : Limpieza y Pulido // digestión con ácidos

Minerales, suelos, sedimentos: pulverización y pellets con o sin aglutinante// perlas.

De esta manera, los errores resultantes de la rugosidad de la superficie, el efecto del tamaño de partícula o la falta de homogeneidad del material pueden eliminarse o minimizarse.

EDXRF-WDXRF Cuantificación

El análisis cuantitativo requiere la aplicación de métodos empíricos o teóricos adecuados.

En el análisis cuantitativo de XRF, las intensidades fluorescentes medidas se convierten en la concentración de los analitos.

Las intensidades medidas dependen no sólo de la concentración del analito sino también de los elementos acompañantes (matriz), tipo de muestra (muestra sólida, líquida o en polvo, etc.), método de preparación de la muestra, forma y espesor de la muestra analizada y condiciones de medición tales como configuración geométrica del espectrómetro, área de irradiación, flujo y distribución espectral de la radiación excitante y la eficiencia de los sistemas de detección.

EDXRF-WDXRF Cuantificación

Una simple calibración lineal no es la regla en el análisis XRF.

En general, la aplicación de la ecuación lineal requeriría no sólo que todos los patrones sean similares a la muestra incógnita y sino que también que el conjunto de estándares sea de un rango muy limitado de concentraciones. Solo entonces, los efectos de la matriz en todas las muestras son similares y se puede obtener una relación lineal entre la intensidad de la radiación y la concentración del analito.

Por otro lado, el uso de estándares con un rango de concentraciones muy limitado dará lugar a un gráfico de calibración con gran incertidumbre en la pendiente y ordenada al origen

Debido a que los efectos de la matriz juegan un papel importante en el análisis XRF, se debe aplicar una ecuación más general:

$$W_i = K_i I_i + B_i$$

$$W_i = K_i I_i M_i + B_i$$

Donde M_i es el término de efectos de matriz total

EDXRF-WDXRF Cuantificación

Relación General entre Concentración e intensidad

Probabilidad de la línea

Absorción

Incremento

$$I_i = \frac{d\Omega}{4\pi \sin \phi_1} Q_i q_i W_i \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{edge}}} \tau_i(\lambda) I_0(\lambda) \frac{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i) \rho t]}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \left(1 + \sum_j W_j S_{ij} \right) d\lambda$$

Angulo sólido de la radiación

Sensibilidad característica

Fracción másica

Intensidad de la radiación primaria

Densidad de la muestra

Espesor

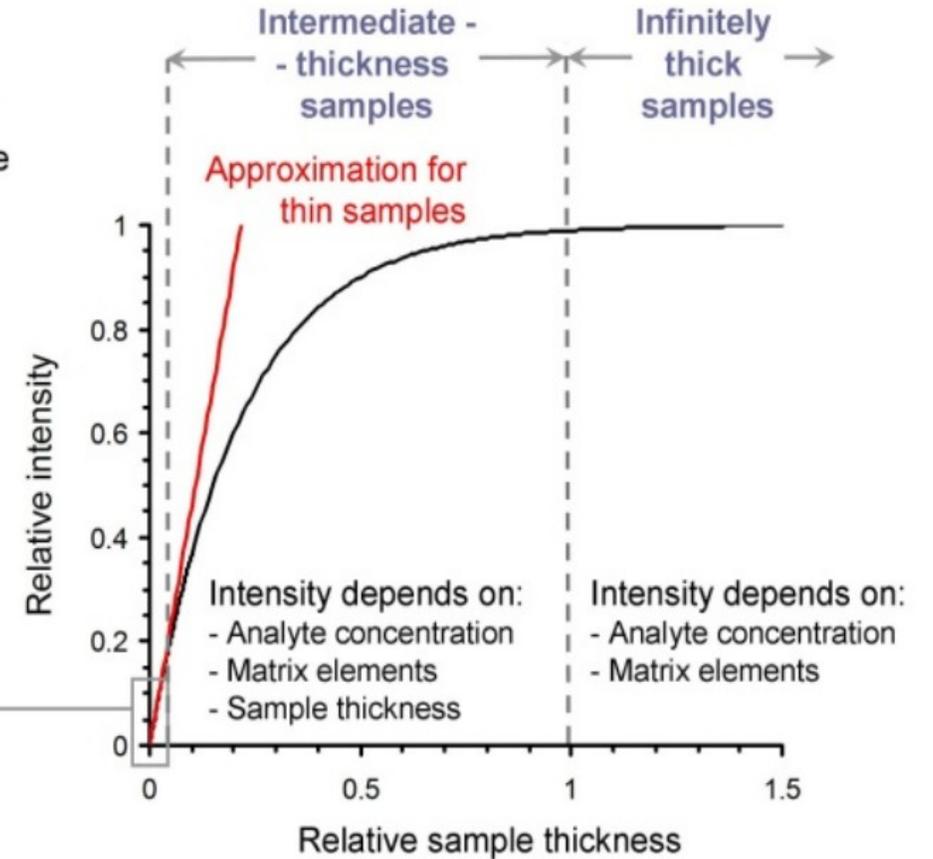
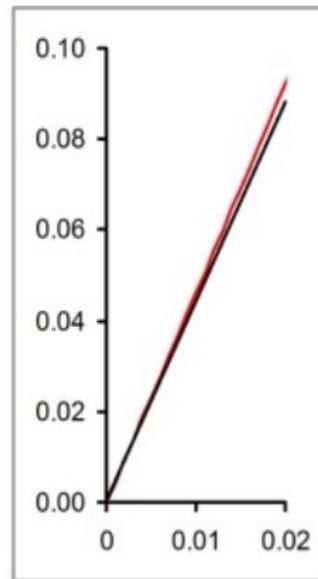
La ecuación general para calcular la intensidad de fluorescencia de rayos X I_i emitida por un analito en la muestra de espesor t cuando es irradiada por un haz policromático de rayos X

Sherman(1955) + corrección Shiraiwa and Fujino (1966)

Intensidad y espesor

Thin samples

- No matrix effects
- Intensity is linear function of mass per unit area of analyte



Efectos Matriz en FRX

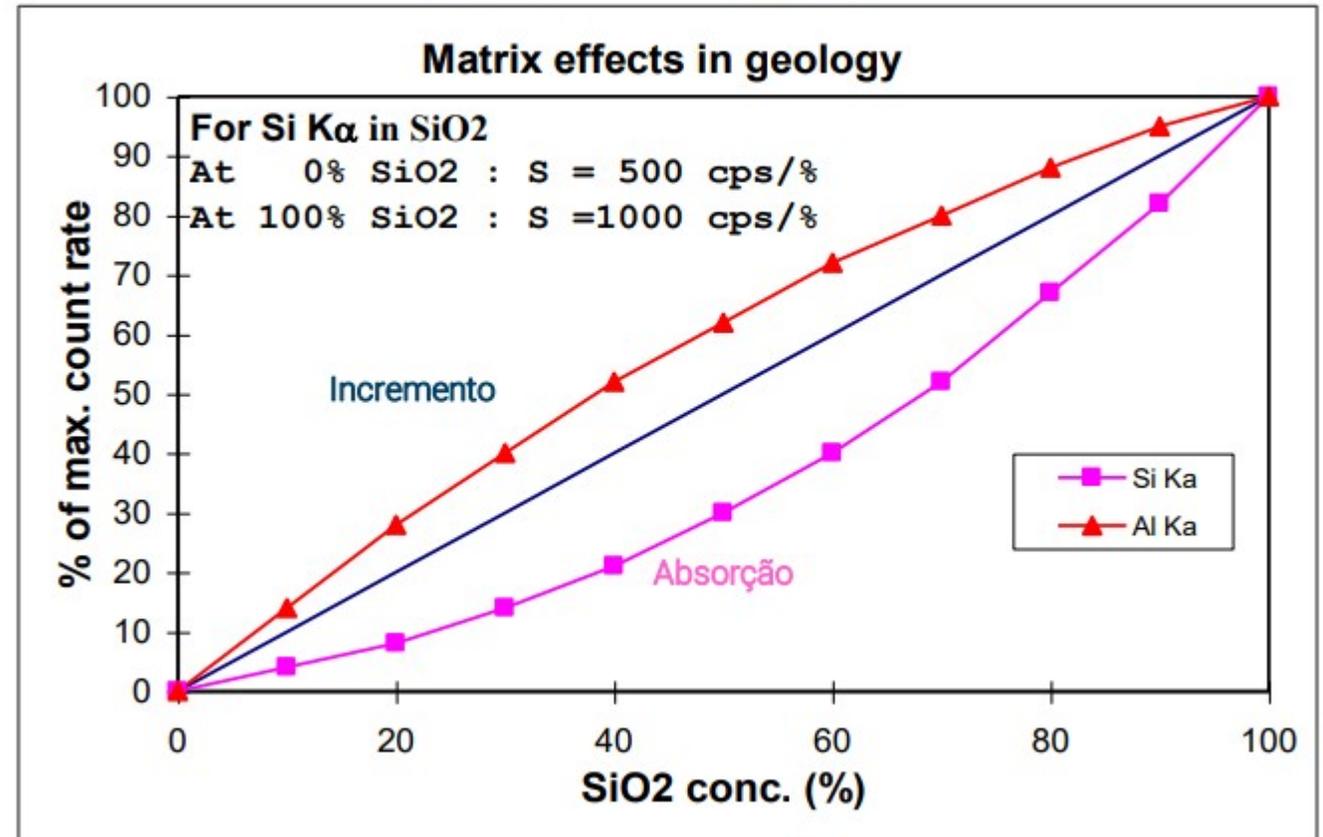
Efectos de absorción y de incremento

Los efectos de la matriz XRF son causados por los fenómenos de absorción e incremento.

La absorción primaria y secundaria ocurren cuando los elementos en la muestra absorben la radiación primaria y característica, respectivamente.

Los efectos de incremento ocurren cuando algún elemento presente emite radiación característica de energía ligeramente superior a la energía del borde de absorción del analito, el analito se excita para emitir radiación característica además de la excitada directamente por la fuente de rayos X.

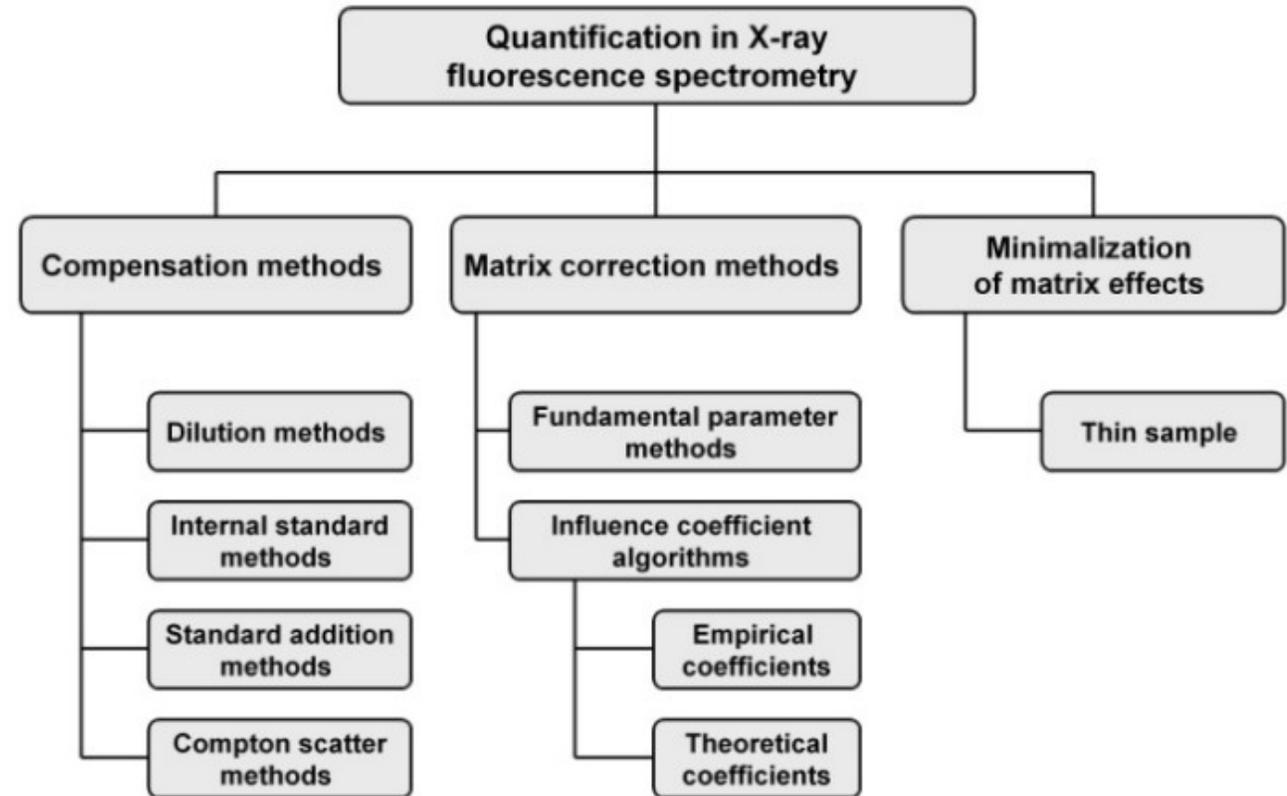
Incremento ↔ Absorción



Estrategias de Cuantificación en XRF

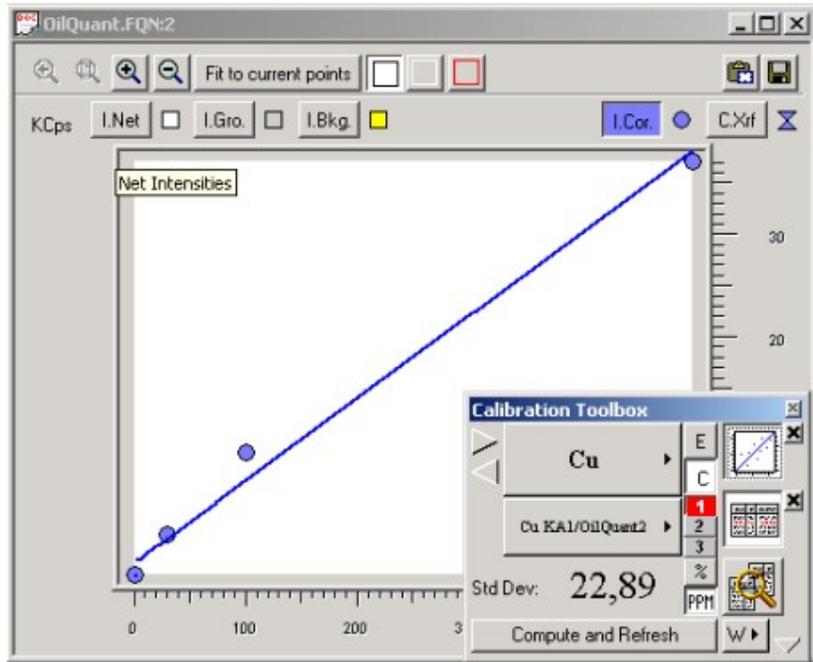
Se han propuesto numerosos métodos, tanto empíricos como teóricos, para el análisis cuantitativo de XRF. Se dividen en dos grandes grupos: métodos de compensación y corrección de matriz.

Además, sólo un método permite minimizar los efectos de la matriz. Este método se basa en la preparación de muestras delgadas. Para estas muestras, no se observan efectos de matriz en condiciones de medición y se observa una relación lineal entre la intensidad de la radiación y la concentración del analito.

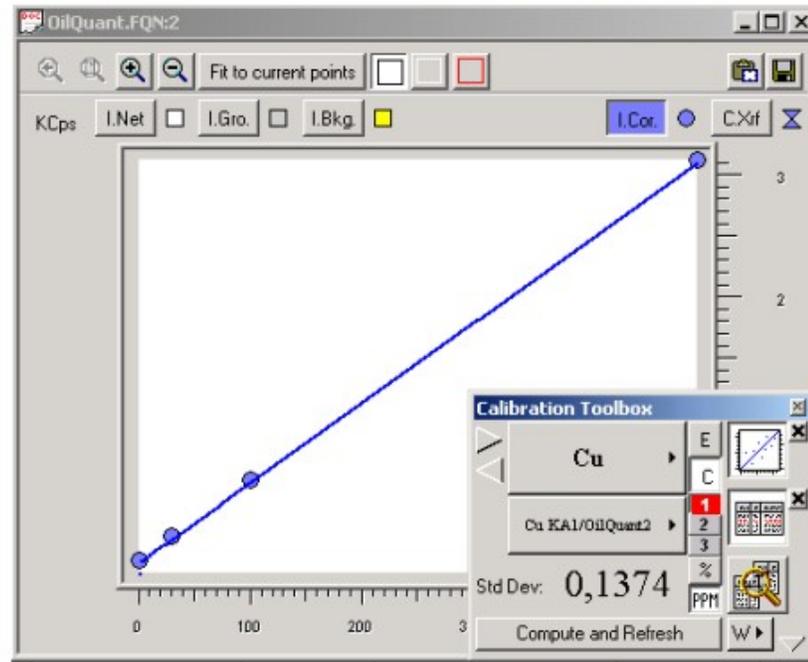


Los métodos teóricos, tanto los parámetros fundamentales como los coeficientes de influencia teóricos, se convirtieron en el más popular en el análisis XRF de rutina

Sin corrección de la matriz



Con corrección de la matriz



Parámetros fundamentales

Se basan en la ecuación de Sherman

$$I_i = \frac{d\Omega}{4\pi \sin \phi} Q_i q_i W_i \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{edge}}} \tau_i(\lambda) I_0(\lambda) \frac{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i) \rho t]}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \left(1 + \sum_j W_j S_{ij} \right) d\lambda$$

Permite calcular la intensidad de fluorescencia del analito en la muestra de composición conocida si se conocen todas las constantes físicas: coeficientes de absorción fotoeléctrica, coeficientes de atenuación de masa masa, probabilidades de transición Cöster-Kronig, rendimientos de fluorescencia, peso de la línea analítica dentro de la serie, saltos de absorción, etc

En la práctica el método consiste en dos pasos: Calibración + análisis de muestra incógnita

La calibración se realiza con unos pocos estándares de los elementos puros o estándar multielemental; en el caso de EDXRF el método de standardless.

Se realiza un proceso de iteración para el análisis de la muestra incógnita.

Métodos de influencia de coeficientes de

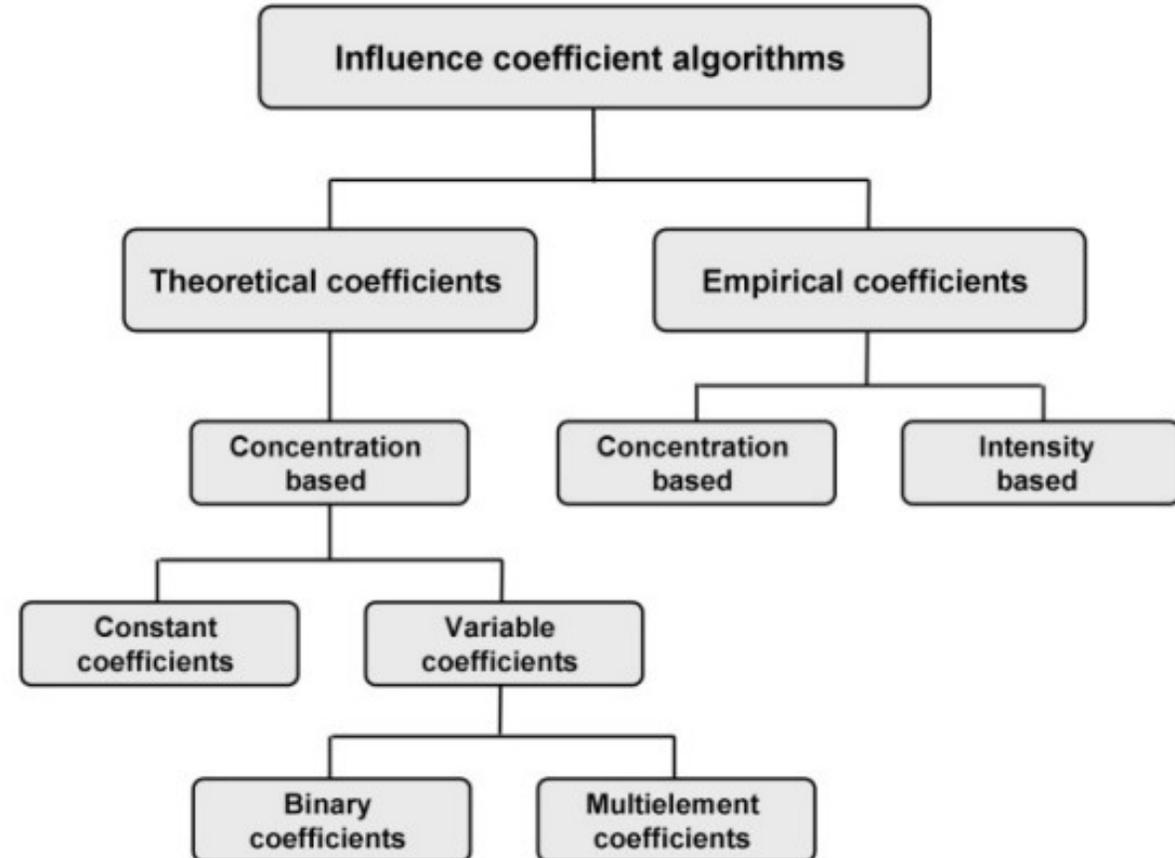
Coefficientes teóricos
Coefficients empíricos

α_{ij}

$$W_i = K_i I_i M_i + B_i$$

$$M_i = 1 + \sum_j \alpha_{ij} W_j$$

M término de corrección de matriz



Métodos de influencia de coeficientes de

$$W_i = K_i I_i \left[1 + \sum_j \alpha_{ij} W_j \right] + B_i$$

Ecuación general que se utiliza al calibrar con coeficientes alfa teóricos

también se usa en algoritmos empíricos si los coeficientes de influencia α_{ij} , pendiente K_i la ordenada al origen B_i se determinan a partir del análisis de regresión múltiple en un gran conjunto de estándares.

Algoritmos de coeficientes de influencia

8.2 Variable binary coefficient algorithms

The Claisse-Quintin algorithm (1967)

$$W_i = R_i \left[1 + \sum_j \alpha_{in,ij} W_j + \sum_j \sum_k \alpha_{ijk} W_j W_k \right]$$

The Broll-Tertain algorithm (1983)

$$W_i = R_i \left[1 + \sum_j \left(\alpha_{ij} - \varepsilon_{ij} \frac{W_j}{R_j} \right) W_j \right]$$

The Rousseau algorithm (1984)

$$W_i = R_i \frac{1 + \sum_j \alpha_{ij} W_j}{1 + \sum_j \varepsilon_{ij} W_j}$$

The Lachance-Claisse algorithm (1995)

$$W_i = R_i \left[1 + \sum_j \frac{\alpha_{ij} - \varepsilon_{ij}}{1 + \sum_j \varepsilon_{ij} W_j} W_j \right]$$

The Lachance-Trail algorithm (1966)

$$W_i = R_i \left[1 + \sum_j \alpha_{ij} W_j \right]$$

The COLA algorithm (1981)

$$W_i = R_i \left[1 + \sum_j \alpha_{lyp,ij} W_j + \sum_j \sum_k \alpha_{ijk} W_j W_k \right]$$

The de Jongh algorithm (1973)

$$W_i = E_i R_i \left[1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} W_j \right]$$

The Raspberry-Heinrich algorithm (1974)

$$W_i = R_i \left[1 + \sum_j a_{ij} W_j + \sum_k \frac{b_{ik}}{1 + W_i} W_k \right]$$

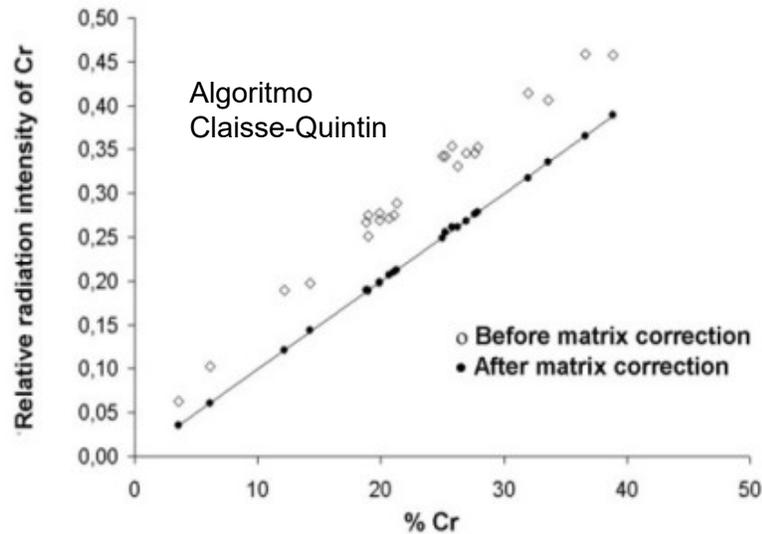
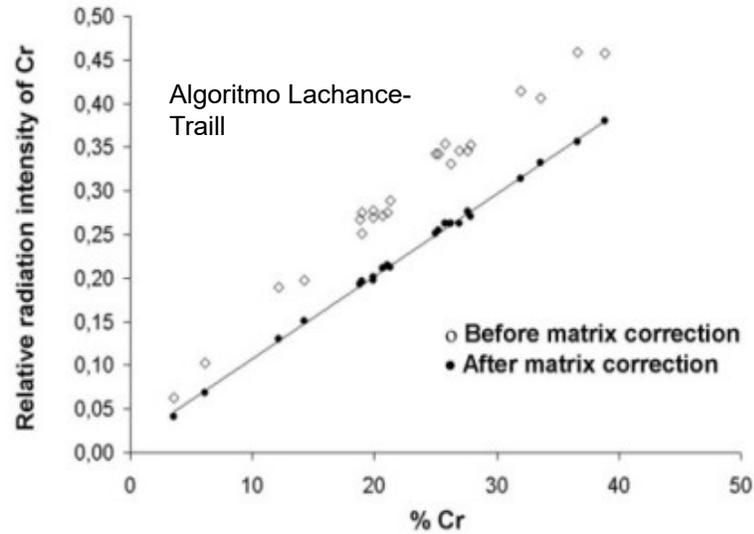
The Lucas-Tooth and Price algorithm (1964)

$$W_i = I_i \left[k_i + \sum_j a_{ij} I_j \right] + B_i$$

En general, los algoritmos de coeficiente constante (por ejemplo, el algoritmo de Lachance-Trail) dan resultados satisfactorios, pero el rango de concentración debe ser limitado (0-10%).

Los algoritmos que utilizan coeficientes de variables binarias (por ejemplo, el algoritmo de Claisse-Quintin) dan excelentes resultados en el rango de concentración media de 0-40%.

Los algoritmos de coeficiente multielemento se pueden utilizar en un rango de concentración total entre 0 y 100%



En el caso de los algoritmos de coeficientes teóricos, los coeficientes se determinan a partir de la teoría, por ejemplo, utilizando R_i calculado a partir de la ecuación de Sherman para unas condiciones de medición dadas. En la siguiente etapa, se calcula el término de corrección de la matriz para todos los estándares y para un analito determinado. A continuación, se traza el gráfico de calibración: la intensidad de radiación medida del analito multiplicada por la corrección matricial correspondiente frente a la concentración del analito. A continuación, se determinan la pendiente K_i y la ordenada al origen B_i mediante un ajuste por mínimos cuadrados.

En el caso de algoritmos empíricos, los coeficientes de influencia, la pendiente K_i y B_i se determinan a partir de un análisis de regresión múltiple sobre un amplio conjunto de estándares.

Si hay n elementos de matriz, hay que determinar $n+2$ coeficientes (n coeficientes de influencia, pendiente K_i e intercepto B_i). Para calcular $n+2$ coeficientes, se necesitan $n+2$ estándares.

En la práctica, se utiliza un número mucho mayor de estándares: $2n$ o incluso $3n$. Debe tenerse en cuenta que el elemento de la matriz puede incluirse en el término de corrección de la matriz sólo si su influencia en el analito es significativa. De lo contrario, el elemento de la matriz debe omitirse en el término de corrección de la matriz para obtener valores correctos de otros coeficientes de influencia. Además, la concentración de todos los elementos en las muestras de referencia debe cubrir la composición de la muestra desconocida. Sólo así podrán obtenerse resultados precisos.

La elección de los diferentes tipos de algoritmos de coeficientes de influencia depende en gran medida de la naturaleza de las muestras que se analizan, de sus rangos de composición y de la precisión que el analista desea obtener.

**Verificar la
calibración con
un MRC de matriz**



Toda la matriz afecta a la intensidad del analito.

La absorción siempre está presente; el incremento puede ser representativo o no;

Los efectos pueden ser grandes o pequeños y son adicionales y proporcionales a la concentración de los elementos de la matriz;

La suma de las interferencias interelementos de la matriz la llamamos ALFAS.

El efecto de absorción es más importante que el efecto de incremento (>3x):

- Absorción: genera un alfa grande y positivo (1-10);
- Incremento: valor alfa pequeño y negativo (<1);
- En general, el alfa puede oscilar entre -10 y 10;
- Los software de los espectrómetros disponen de herramientas para estas correcciones; Mientras más correcciones más estándares necesito.

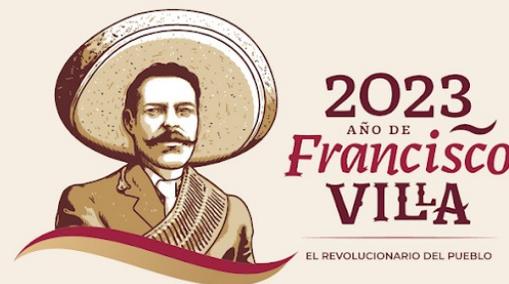


Referencias

Sitko, Rafal & Zawisza, Beata. (2012). Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry. 10.5772/29367.

Rousseau, Richard. (2006). Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis —A tutorial. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 61. 759-777.
10.1016/j.sab.2006.06.014.

Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods. Reinhold Klockenkämper and Alex von Bohlen -John Wiley & Sons-2015



GRACIAS



SENER
SECRETARÍA DE ENERGÍA



ININ
INSTITUTO NACIONAL
DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES



2023
AÑO DE
Francisco
VILLA

EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO