

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO PARA MEDICIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X



Gilliard María Belén, Zunilda Finelli

INCAPE (UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina, mbgilliard@fiq.unl.edu.ar



Introducción

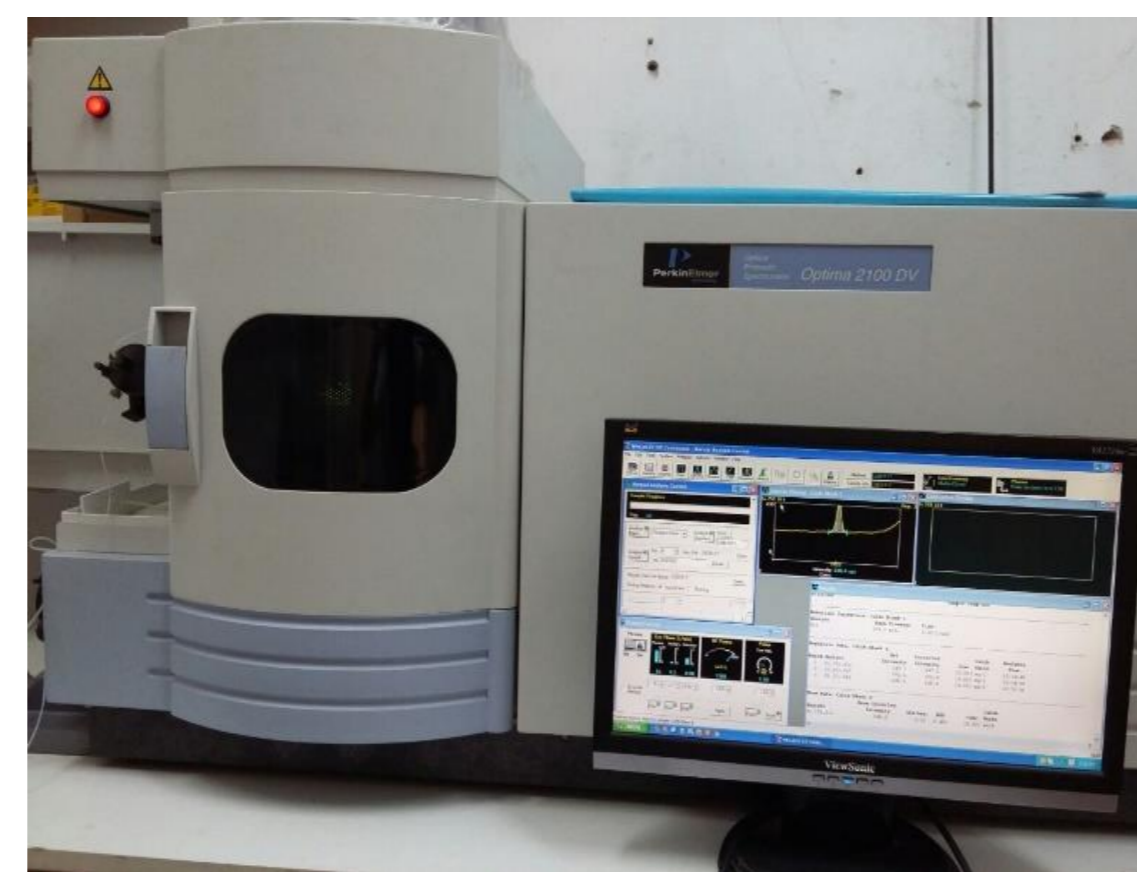
Los metales pesados son contaminantes importantes en los suelos, pueden ser incorporados de forma natural (a través de la roca madre) o por acción antrópica. El nivel de peligrosidad de este tipo de contaminantes dependerá, además de su concentración, de las condiciones del suelo y del propio metal. Los metales pueden afectar la actividad microbiana del suelo o las plantas que crecen en él, las cuales experimentan una inhibición en su desarrollo o bien sin sufrir alteraciones fisiológicas absorben el metal, el cual pasa a la cadena trófica. También puede ocurrir un efecto colateral y problemático de la contaminación metálica, como es la posible lixiviación de algún metal, pudiendo entonces provocar contaminación sobre aguas subterráneas. Todo esto demuestra la importancia de contar con métodos rápidos y confiables para la determinación de metales pesados en muestras de suelos.

El análisis de los metales pesados en estas muestras suele llevarse a cabo disgregando completamente una porción, seguido de una determinación mediante técnicas de espectroscopia atómica como AAS o ICP. Este procedimiento convencional tiene la desventaja de ser destructivo y lento (1). En cambio, técnicas como la fluorescencia de Rayos X son no destructivas y rápidas. Sin embargo, para una cuantificación exitosa mediante la estrategia de estándar externo se requiere disponer de materiales de referencia con matriz similar a las muestras, hecho que en la práctica es bastante difícil de conseguir. Por esta razón, resulta interesante poder validar una metodología que utilice Parámetros Fundamentales (PF) como método de cuantificación en lugar del habitual estándar externo (2).

Materiales y Métodos

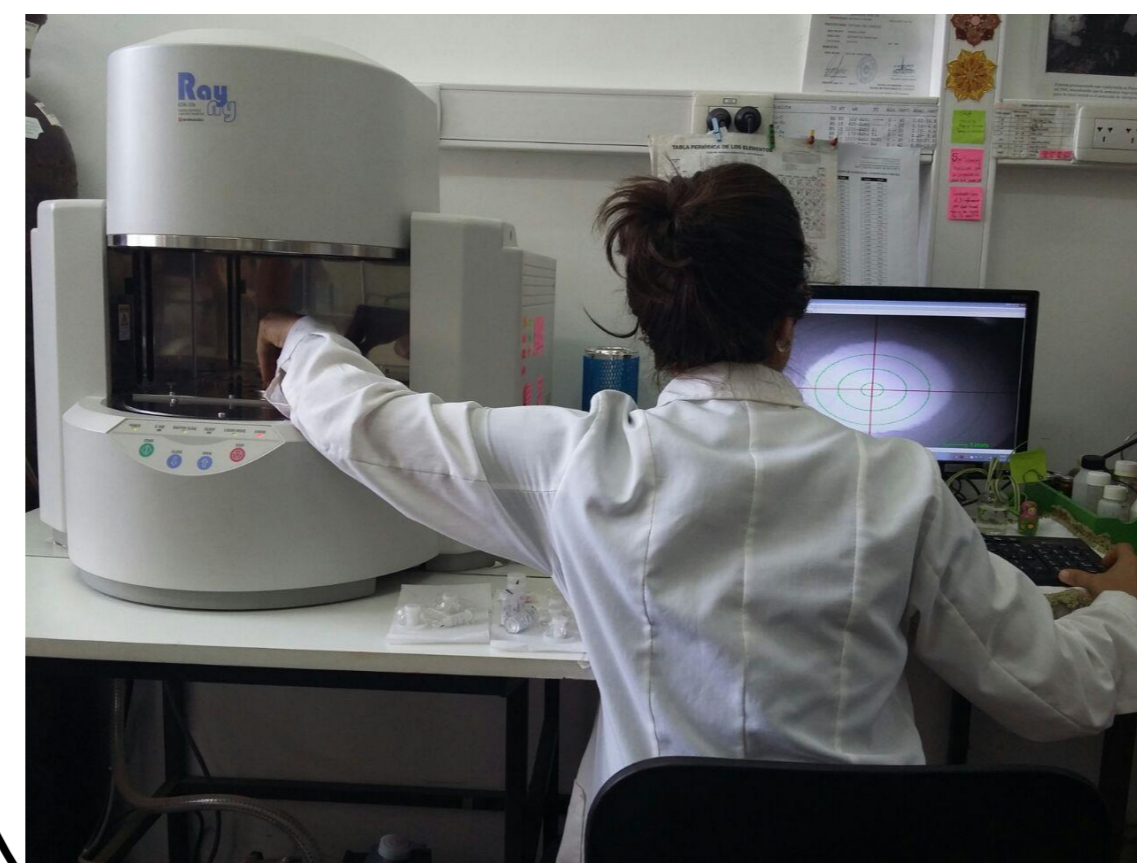
La determinación se llevó a cabo mediante el algoritmo de parámetros fundamentales (PF). Para validar la metodología se construyó un set de muestras con diferentes cantidades de analitos. Las cuales fueron analizadas por el método propuesto y por el método de referencia en el cual las muestras fueron disgregadas y posteriormente analizadas por ICP-OES

Método de Referencia : disgregación + espectroscopia atómica ICP

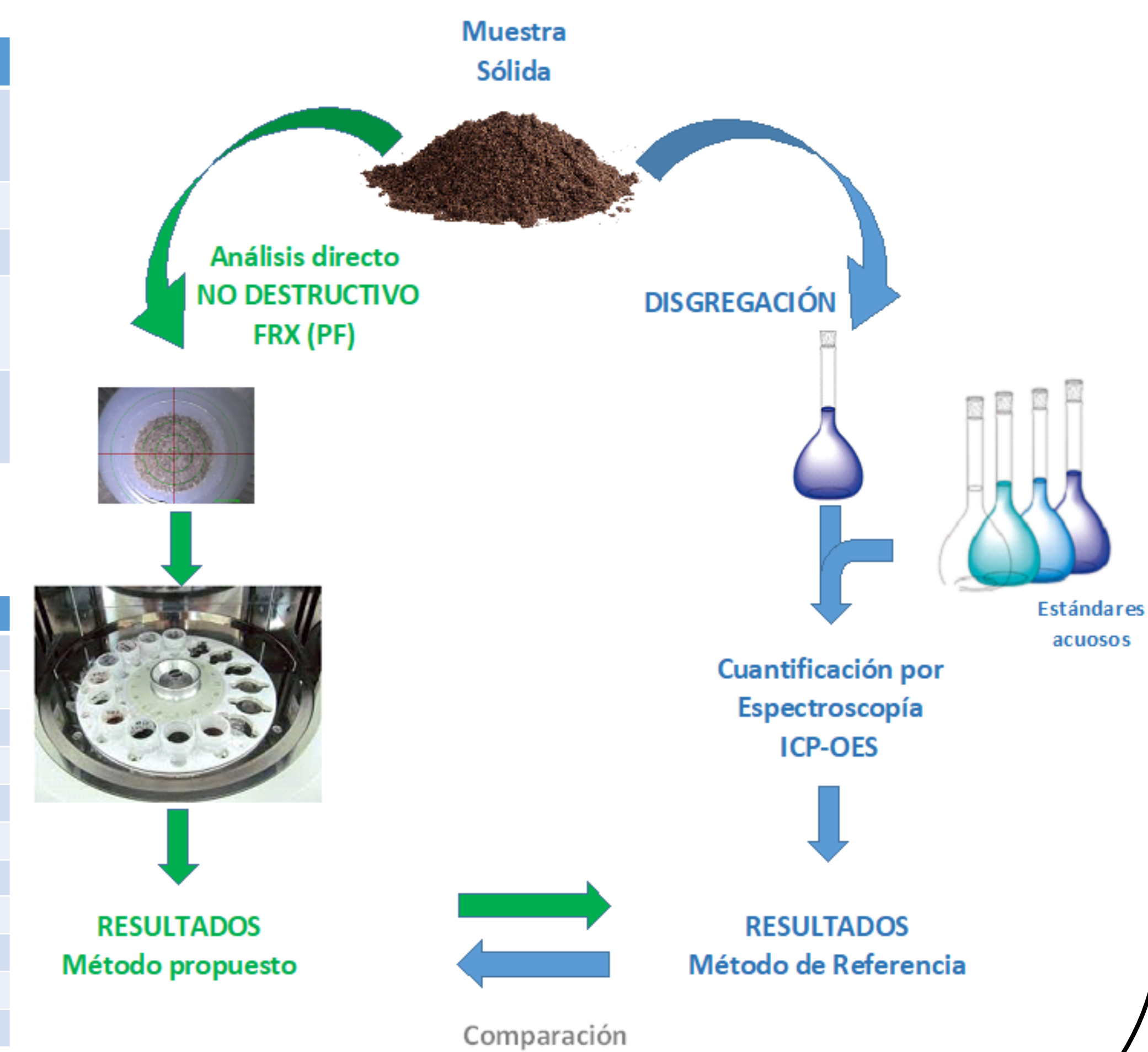


Disgregación- microondas:	0,5 g muestra + 10 mL mezcla ácida HNO ₃ + HF
Instrumento:	ICP OES Optima 2100 DV
Potencia:	1300 W
Flujos gases:	Plasma: 15 L/min, Neb: 0,8 L/min, Aux: 0,2 L/min
Longitud de onda:	Cr: 267,716 nm; Ni: 221,648 nm; Pb: 217 nm

Método propuesto: EDX



Instrumento:	Shimadzu EDX-720
Fuente -Detector:	Rh- Si (Li)
Líneas analíticas:	Cr (K α), Ni (K α), Pb (L β 1)
Filtros:	Cr, Ni (sin filtro), Pb (Ag)
Voltaje - Corriente:	50 kV - (auto) μ A
Atmósfera:	vacío
Diámetro medición:	10 mm
t integración:	100s
t muerto:	30%
Porta muestra:	film de polipropileno
Cuantificación:	Parámetros Fundamentales (PF)



Resultados

El análisis cualitativo preliminar de las muestras de tierras contaminadas, realizado por FRX (método cualitativo directo y no destructivo), confirmó la presencia de Pb, Cr y Ni, además de otros elementos de interés que permitió conocer los nutrientes disponibles en cada muestra (Fig. 1).

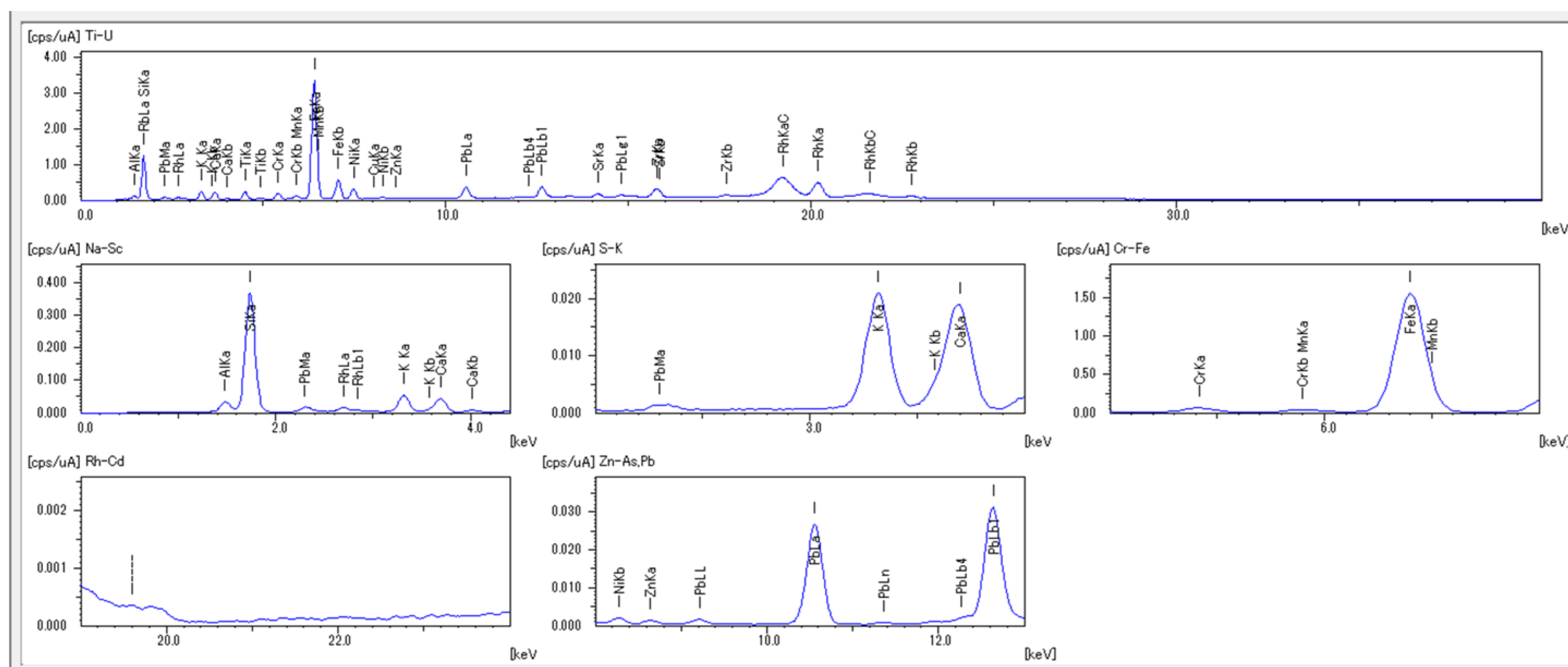


Figura 1. Espectro EDX representativo de las tierras analizadas que muestra el análisis cualitativo realizado en los diferentes canales. *Las señales de Rh corresponden a la fuente del equipo EDX720.

En función a lo identificado mediante el análisis cualitativo, se desarrolló un método cuantitativo directo y no destructivo por FRX para Cr, Ni y Pb, que utiliza la metodología Parámetros Fundamentales (PF) como método de cuantificación en lugar del habitual estándar externo, para evitar tener que disponer de materiales de referencia con matriz similar a las muestras, hecho que en la práctica es bastante difícil de conseguir. Los espectros de los metales pesados obtenidos con este método se muestran en la Fig. 2

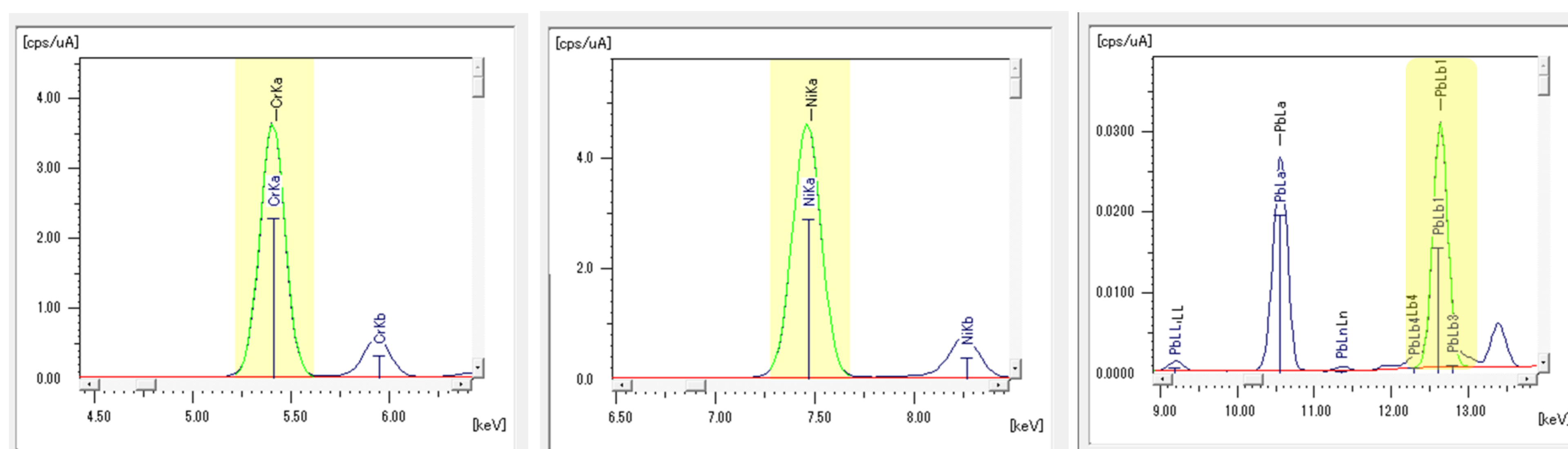


Figura 2. Espectros EDX representativos de las tierras analizadas que muestran las líneas de mayor predominancia utilizadas para el análisis de Cr, Ni y Pb

La metodología fue validada utilizando un set de muestras preparadas para tal fin, las cuales fueron simultáneamente analizadas por FRX y por ICP OES. Los niveles de los metales estuvieron comprendidos entre 5 y 50 ppm aproximadamente. La comparación entre ambos resultados se realizó calculando la región de confianza conjunta para la ordenada al origen y la pendiente (3), obteniéndose una excelente correlación

Tabla 3. Resultados del análisis cuantitativo por ICP y EDX de Muestras contaminadas artificialmente

Elemento (ppm)	ICP	FRX
Cr	49,8	51,1
	25,3	24,6
	5,1	4,7
Ni	50,8	52,2
	24,8	25,4
	4,9	5,2
Pb	49,4	50,7
	23,4	22,8
	4,1	3,7

El procedimiento propuesto permitió el análisis de muestras reales de tierras contaminadas sin utilización de materiales de referencia, es no destructivo y permite mejorar notablemente los tiempos de análisis. Los resultados comparativos con el método de referencia se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados del análisis cuantitativo por ICP y EDX de Muestras reales

Elemento (ppm)	M1 ICP	M1 FRX	M2 ICP	M2 FRX
Cr	28,5	29,2	12,8	14,0
Pb	55,6	54,3	7,4	6,9
Ni	17,6	18,4	15,5	14,9

Conclusiones

La veracidad del método por FRX- PF fue validada por comparación con el método de referencia ICP OES, con muy buena correlación. De esta manera el método propuesto presenta una serie de ventajas que lo hacen atractivo para su utilización:

* Excelente exactitud, *No destructivo, *Rápido, *Económico, *No utiliza productos agresivos para el medio ambiente

Referencias

- Broekaert, J. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. 2002, Wiley
- Han, X. Y. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2006, Vol 99, 68-74.
- X Rius. Anal Chemistry 1996, 1851-1857