

Análisis de trazas en aguas residuales industriales y de alcantarillado con TXRF



Bruker Nano GmbH
Berlín, Alemania



¡Bienvenidos!



Tópicos de hoy

- TXRF – ¿Cómo funciona?
- Análisis de aguas residuales
- Monitoreo de agua con bioindicadores
- Comparación con métodos de espectrometría atómicas
- Preguntas y respuestas interactivas

Ponente

Dr. Roald Tagle
Application Scientist XRF
Berlín, Alemania



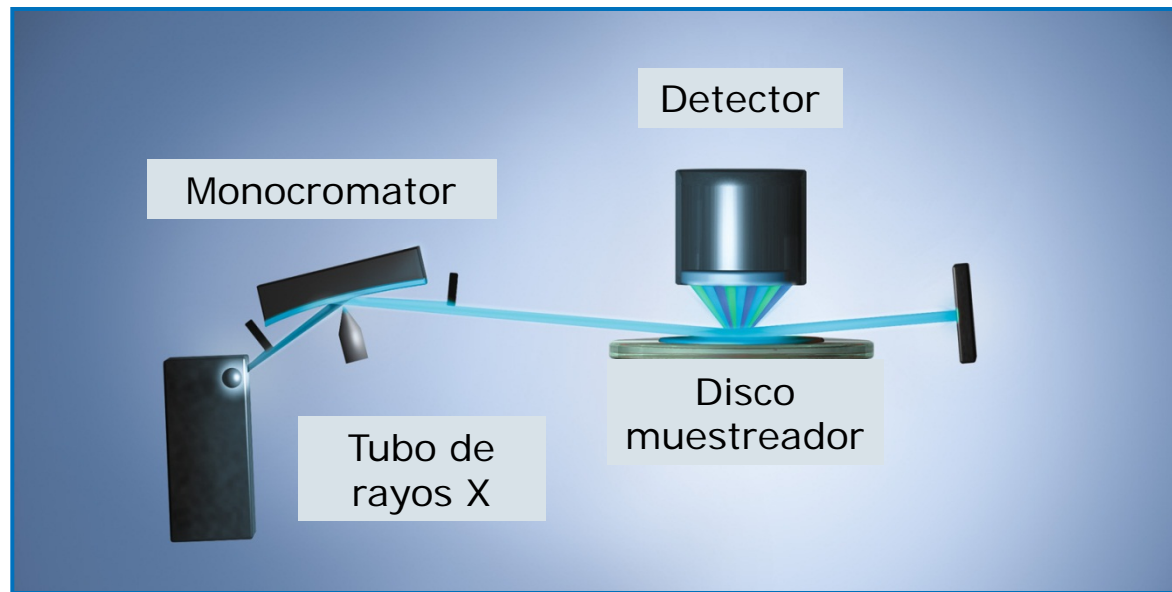


TXRF – ¿Cómo funciona?

Principios de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)



Espectroscopia de fluorescencia de rayos X por reflexión total



Ángulo de haz: $0^\circ / 90^\circ$

- Muestras deben prepararse sobre un medio reflectivo
- Vidrio de cuarzo pulido o disco de vidrio poliacrílico
- Secado en capa fina o como película fina o micropartícula

Principios de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X por reflexión total

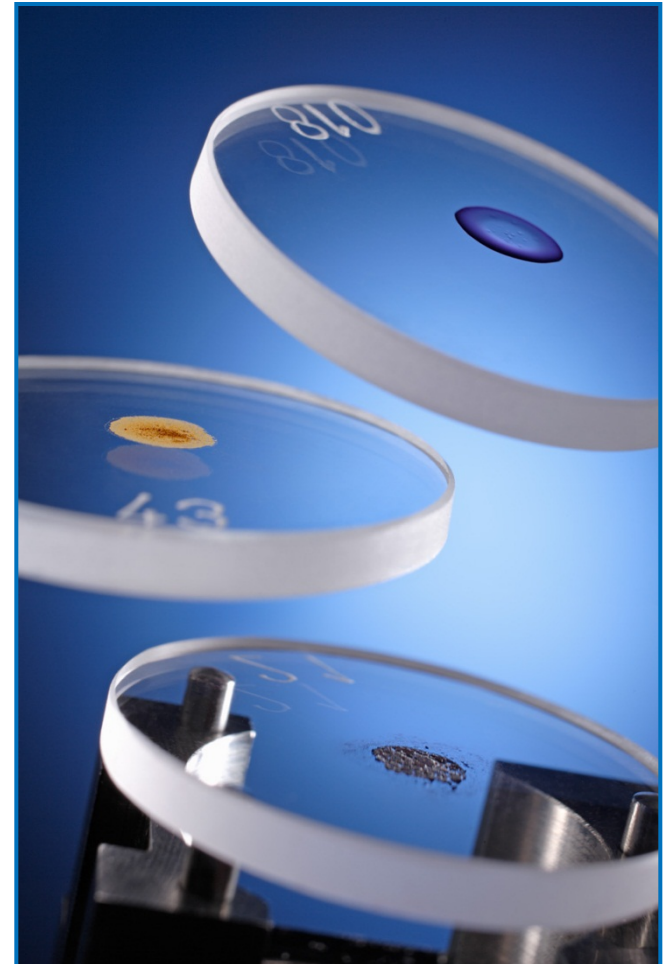


Muestras para la TXRF

- Muestras pulverizadas: Preparación directa o como suspensión
- Líquidos: Preparación directa
- Siempre como película fina, microfragmento o suspensión de muestra pulverizada
- Volumen necesario de la muestra:
Rango bajo de μg o de μl respectivamente

Cuantificación sencilla

- ➔ Efectos matriciales son insignificantes debido a la capa fina
- ➔ Cuantificación es posible mediante estandarización interna

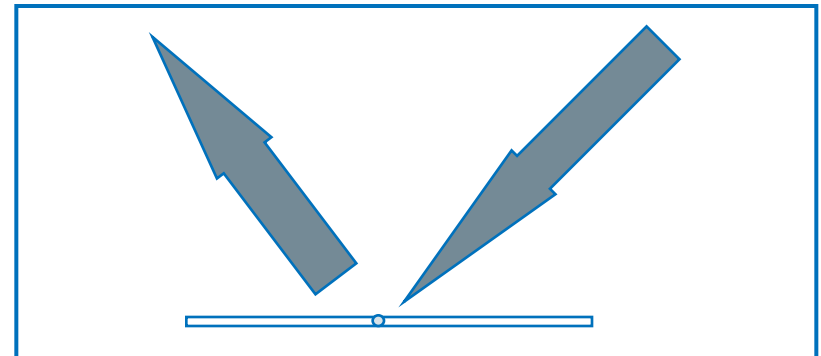


Principios de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X por reflexión total



En la TXRF, las muestras son preparadas como películas o capas finas

- Efectos matriciales son insignificantes
- Cuantificación es posible

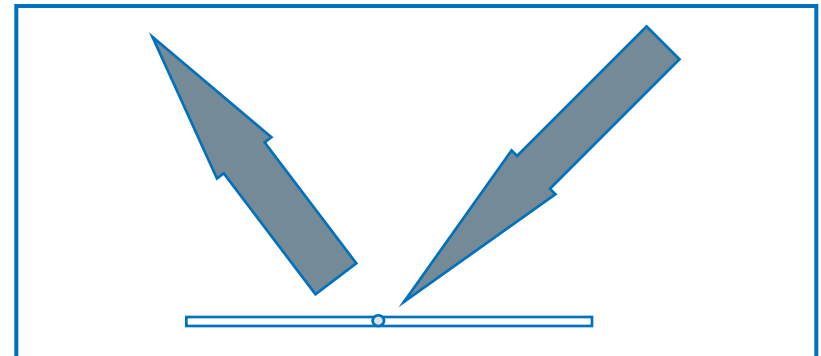


Principios de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X por reflexión total



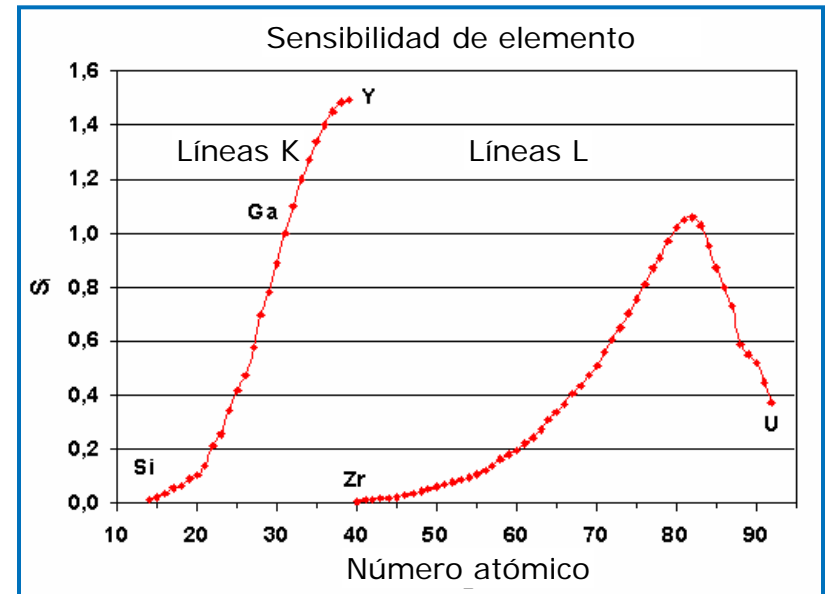
En la TXRF, las muestras son preparadas como películas o capas finas

- Efectos matriciales son insignificantes
- Cuantificación es posible



TXRF detecta elementos desde Na(11) a U(92)

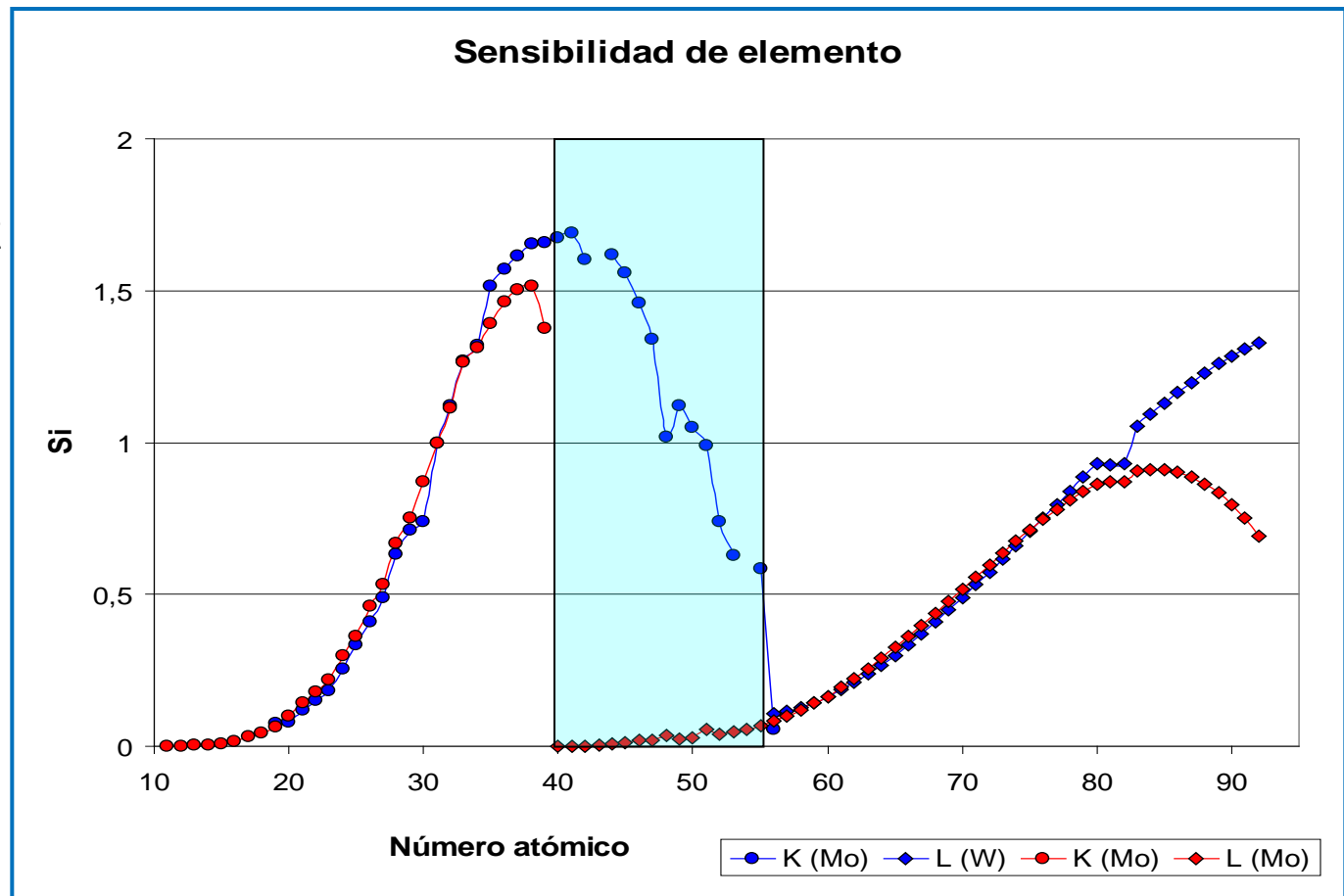
- La sensibilidad de elemento depende del número atómico
- Los factores de sensibilidad se calibran en fábrica
- Cuantificación requiere la adición de un elemento estándar



Principios de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X por reflexión total



- Tubo Mo ofrece LLD más bajo
- Tubo W adecuado para elementos con $Z = 41$ a 53 (Nb a I)



El instrumento S2 PICOFOX



Espectrómetro de mesa TXRF S2 PICOFOX

- Tubos de rayos X metal-cerámicos
 - Ánodo Mo
 - Enfriados por aire
 - Opcionalmente otros tubos disponibles
- Monocromador multicapa
- Detector por deriva de silicio XFlash®
 - Enfriamiento electrotérmico
 - ≤ 149 eV @ MnKa 100 kcps
- Versión automática
 - Casete con 25 muestras





Análisis de aguas residuales con la espectrometría TXRF

Preparación de muestra

Suspensiones y partículas



Suspensiones pueden analizarse inmediatamente después de su dilución



Diluir la muestra
con agua
destilada



Agregar
estándar
interno



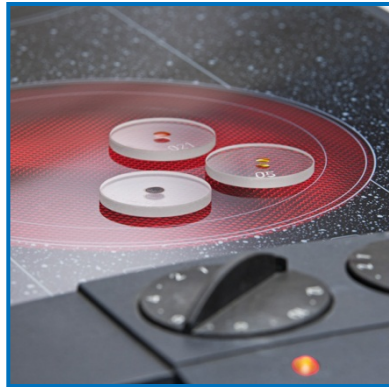
Homogeneizar



Pipetear en
un porta-
muestras

Preparación de la muestra

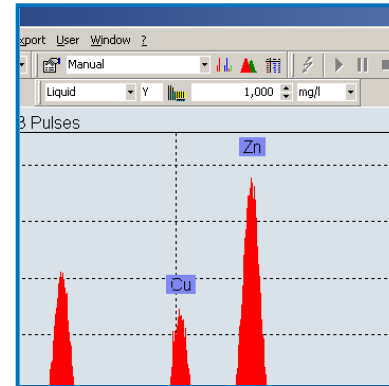
Suspensiones y partículas



Secar con calor/vacío



Cargar en el instrumento



Iniciar la adquisición de datos

Aguas residuales industriales

Cemento



Situación

- Vertido de aguas residuales desde una planta de cemento
- Valor límite de 500 $\mu\text{g/L}$ Pb debe ser cumplido por ley

Tareas analíticas

- Agua de filtro con partículas finas
- Lodo espesado como suspensión



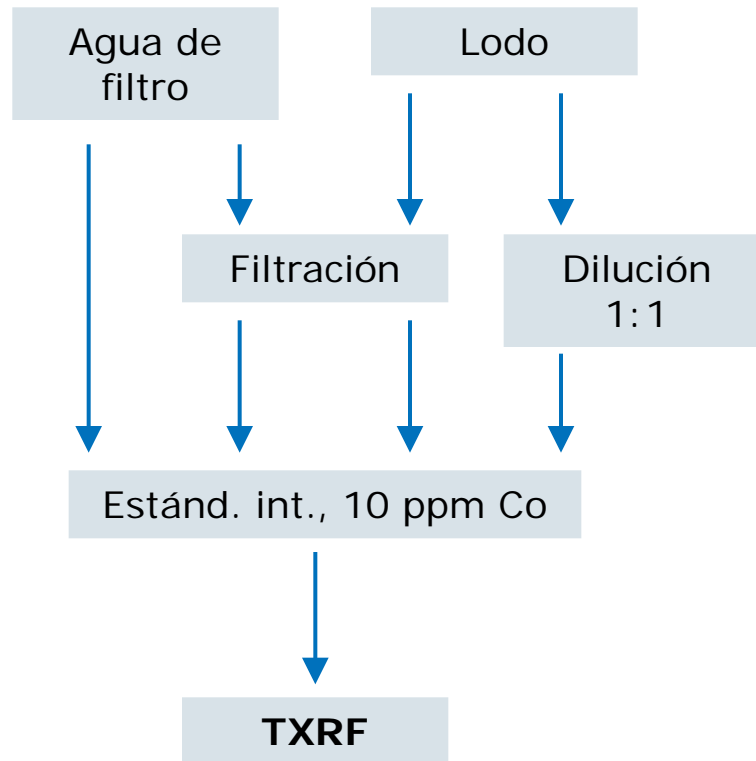
(cc) pd

Aguas residuales industriales

Cemento



Mediciones y preparación de la muestra



Aguas residuales industriales

Cemento



Resultados

- Muestras filtradas (con partículas o claras) que cumplen con los valores límites
- Lodo sin tratar está cerca o sobre los límites, filtración remueve los sólidos que contienen plomo
- Análisis de otros elementos es posible (no mostrado)

Pb ($\mu\text{g/L}$)	Aguas de alcantarilla-filtradas	Filtrado con partículas	Lodo filtrado	Suspensión de lodo
Conc. (muestra 1)	n.d.	4,0	9,4	411
LLD (muestra 1)	n.d.	2,5	2,0	9,5
Conc. (muestra 2)	n.d.	n.d.	13	938
LLD (muestra 2)	n.d.	n.d.	2,2	16

Aguas residuales industriales

Petroquímica



Situación

- Control de aguas residuales de la industria petroquímica

Tarea analítica

- Análisis de las aguas residuales, con interés especial en V, Mn, Ni, Hg



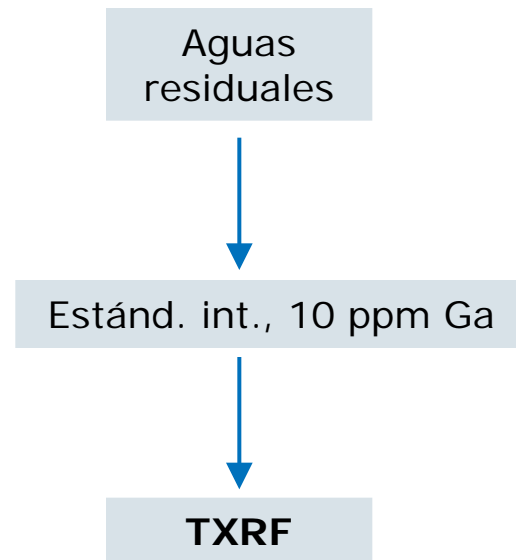
(cc) Leonard

Aguas residuales industriales

Petroquímica



Mediciones y preparación de la muestra



Resultados

- Los elementos V, Mn, Ni y Hg pueden ser detectados hasta en rangos de baja concentración de ppb
- Análisis de otros elementos es posible (no mostrado)

Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
V	< LLD	1,9	79	15
Mn	104	1,3	904	9,9
Ni	1,3	0,68	< LLD	5,4
Hg	< LLD	0,46	< LLD	4,0

Aguas residuales industriales

Mezclas de aceites/disolventes



Situación

- Antes de desechar las mezclas líquidas de aceites y disolventes debe verificarse el contenido de metales pesados

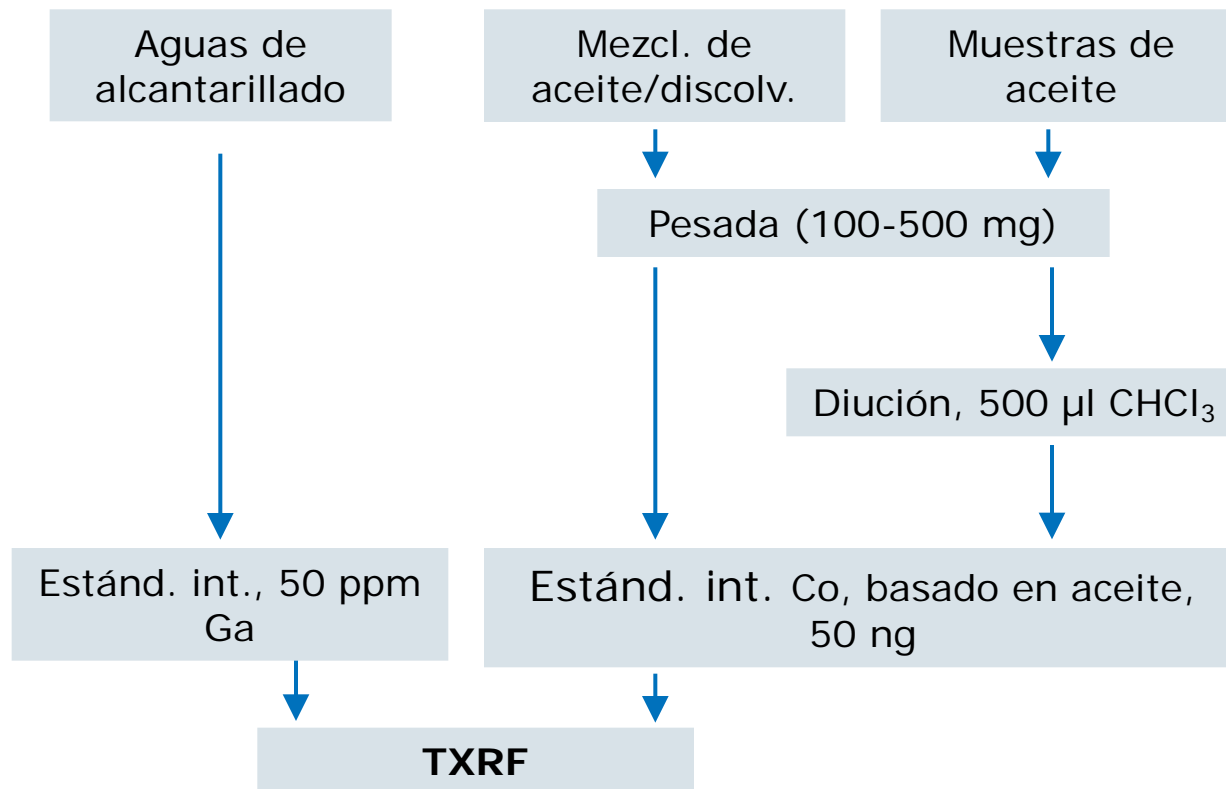
Tarea analítica

- Las aguas de alcantarillado deben ser comprobadas para todos los elementos relevantes
- Por tanto, todas las muestras fueron analizadas con dos instrumentos: uno con tubo de W para elementos de Mo a Sb, y uno con tubo de Mo para todos los demás elementos



(cc) Michael Meding

Mediciones y preparación de la muestra



Resultados – Aguas de alcantarillado

- Todos los elementos de P a Hg han sido analizados cuantitativamente
- Límites de detección fueron < 10 ppb para la mayoría de los elementos ($Z > 19$)
- Límites de detección medidos por la unidad W fueron más altos pero cumplieron con los límites especificados (p. ej. Cd < 80 ppb, Sb < 160 ppb)

Resultados – Muestras de aceite y mezclas

- Los mejores límites de detección se ubicaron en el rango de 15 a 60 ppb (p. ej. Br, Se, As, Zn, Ni, Cu)
- LLD medido por la unidad W depende del tipo de muestra:
- Cd: 0,3 ppm en disolvente, 1–2 ppm en aceites y mezclas
- Sb: 0,6 ppm en disolvente, 4 ppm en aceites
- Mo: 0,2 ppm en disolvente, 1 ppm en aceites y mezclas

Es posible una preparación mejorada de la muestra para alcanzar un nivel más bajo de LLD.

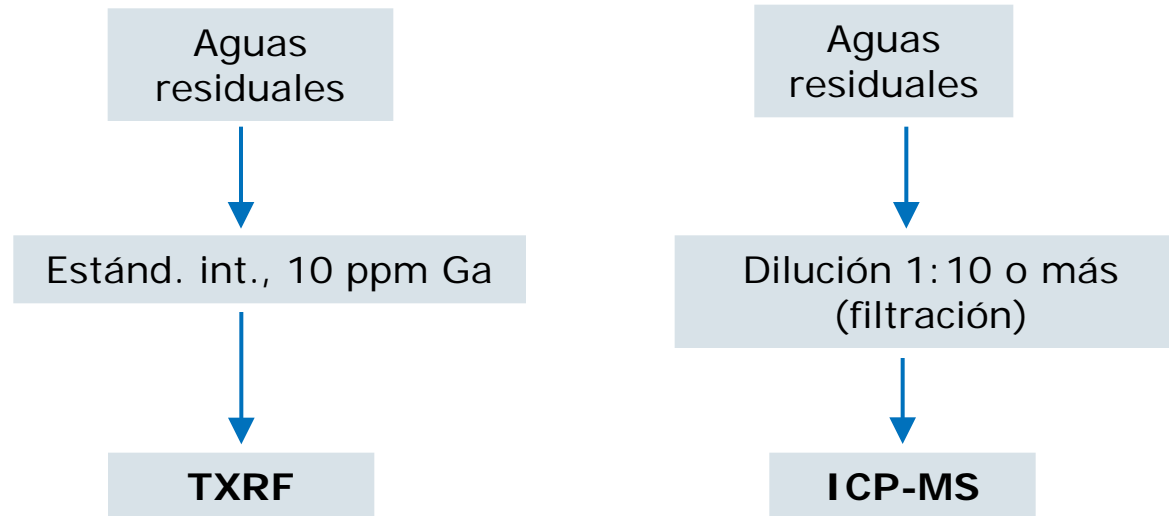
Situación

- Antes de la descarga de concentraciones de varios metales pesados debe procederse con su análisis para cumplir con las normas legales

Tarea analítica

- Las aguas residuales deben ser analizadas con respecto a los valores límites para
 - Cr < 0,5 mg/l
 - Cd < 5,0 $\mu\text{g/l}$
 - Hg < 1,0 $\mu\text{g/l}$
- Concentraciones en el rango de mg/l de elementos adicionales (Fe, Ti y V) deben supervisarse

Mediciones y preparación de la muestra

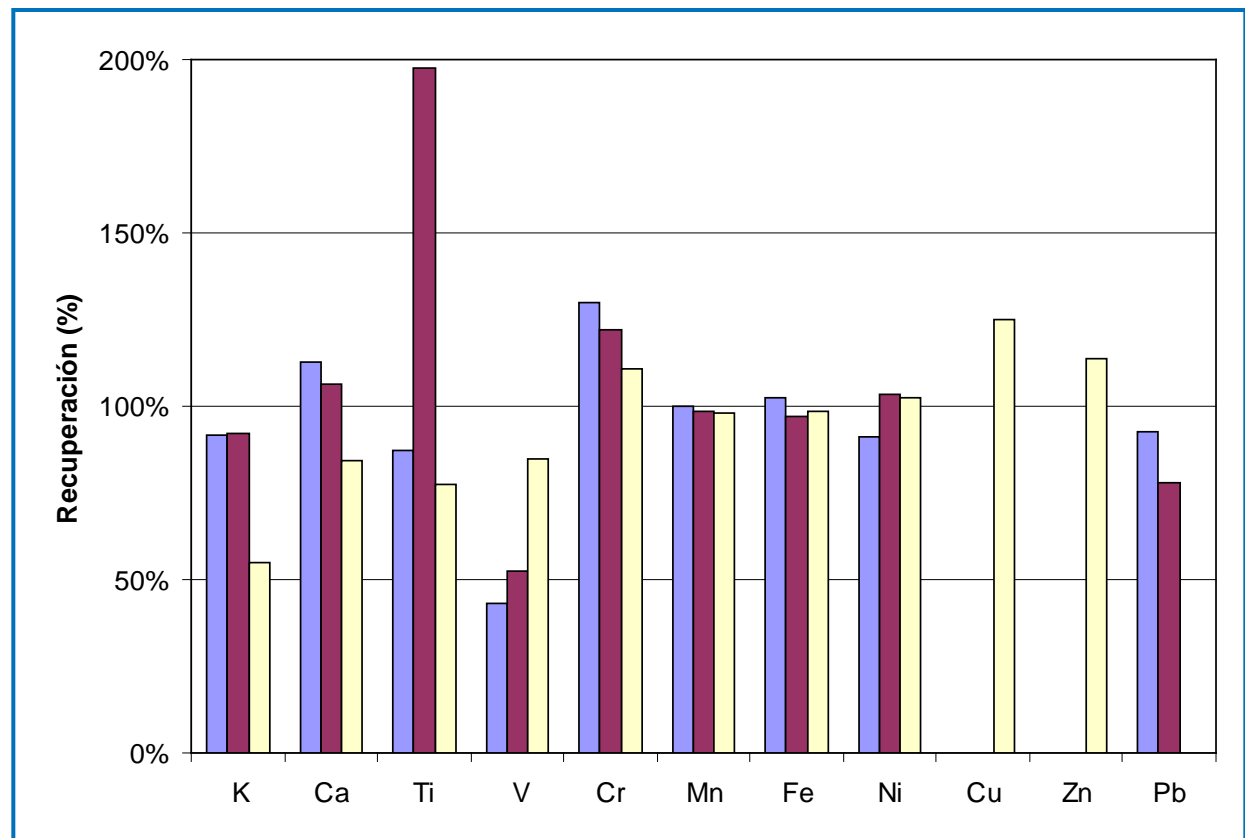


Aguas residuales industriales

Producción de TiO_2



- Examen rápido de las aguas residuales entrega resultados comparables de TXRF y ICP-MS
- TXRF: Cd y Hg (rango de conc. entre 30 y 70 ppb) no fueron detectables debido a solapamientos de línea
- ICP-MS: S, Cl, Br, Rb, Sr no fueron detectables

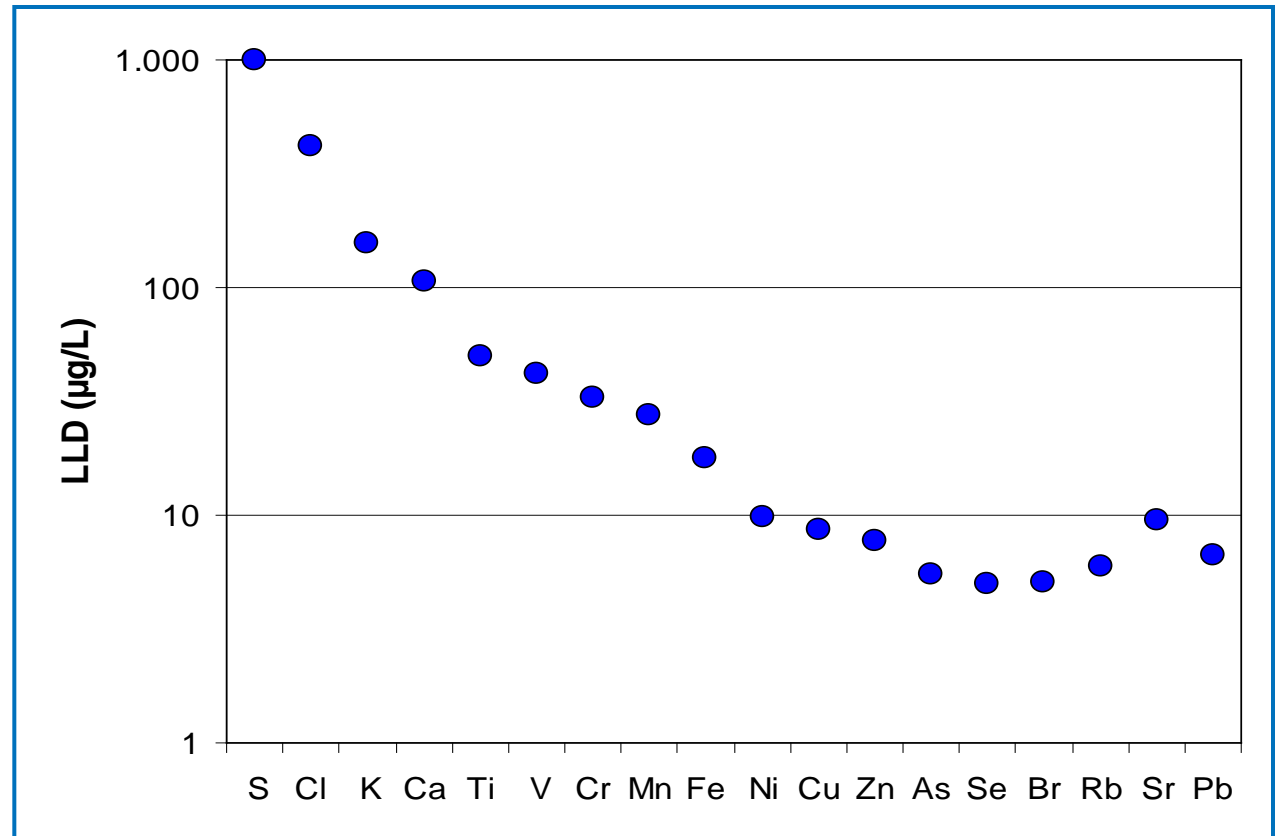


Aguas residuales industriales

Producción de TiO_2



- Límites de detección





Monitoreo de agua con bioindicadores

Monitoreo de agua con bioindicadores

Introducción



Bioindicadores son especies biológicas usadas para ...

- monitorear la salud e integridad de un medio ambiente o ecosistema
- monitorear los cambios de las contaminaciones con metal en aguas superficiales y sedimentos

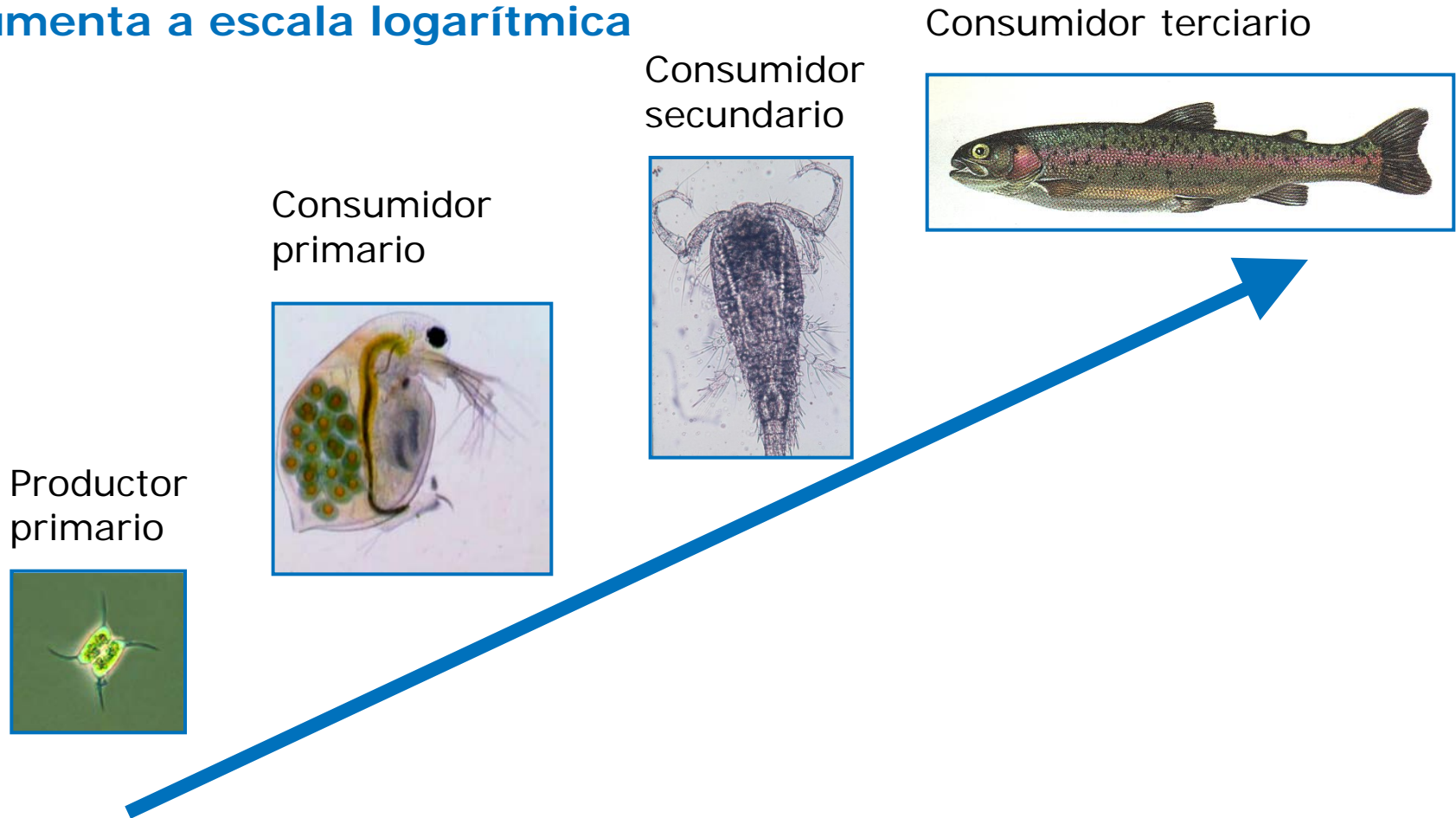
Preguntas generales

- ¿Cómo es la acumulación a través de la cadena de nutrición?
- ¿Cuál es el impacto de concentraciones subletales de metal?
- ¿Qué métodos de examen rápido existen?

Bioacumulación de metales en la cadena trófica



Fracción de masa de elementos aumenta a escala logarítmica



Examen de metal de una dafnia



Zooplankton Daphnia como bioindicador

- Describe la disponibilidad biológica de metales pesados, indicador para calidad del agua
- Mediciones de organismos individuales ($< 100 \mu\text{g}$) después de selección por tipo, género, estado de crecimiento
- Análisis de trazas de organismos individuales mediante ICP-OES y AAS es imposible



Examen de metal de una dafnia



Preparación de la muestra

- Lavado de la dafnia
- Deshidratación por congelación
- Selección de organismos individuales, comprobación del peso y medición de tamaño
- Fijación de la dafnia en un portamuestras de cuarzo, adición de HNO_3 y estándar interno
- Incineración de plasma frío (CPA) (2 h, 180°C), sin pérdida de compuestos volátiles de trazas
- CPA reduce matrices orgánicas y baja el ruido de fondo

Medición TXRF

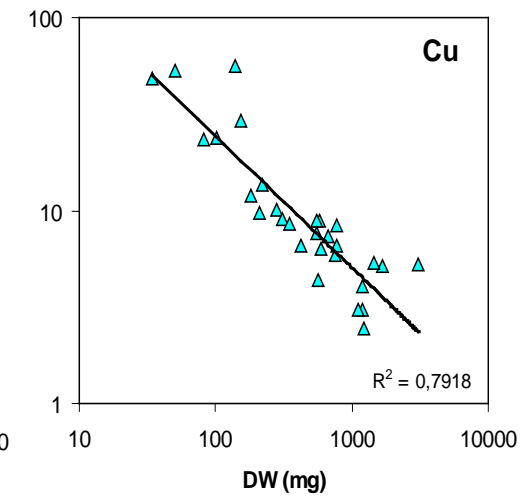
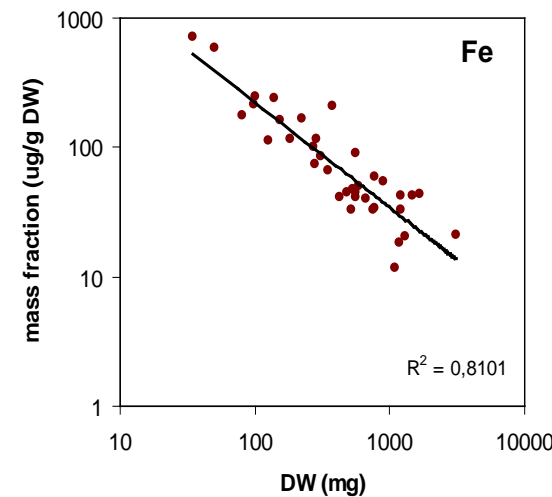
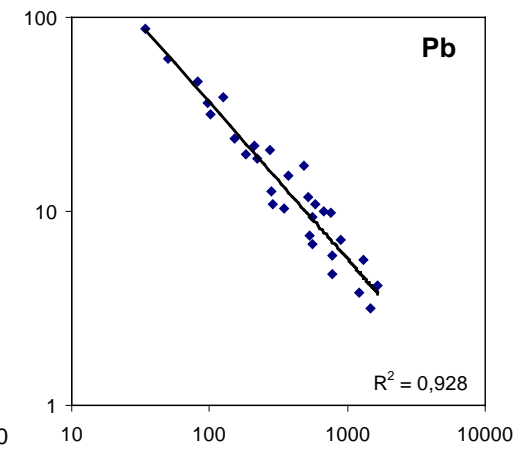
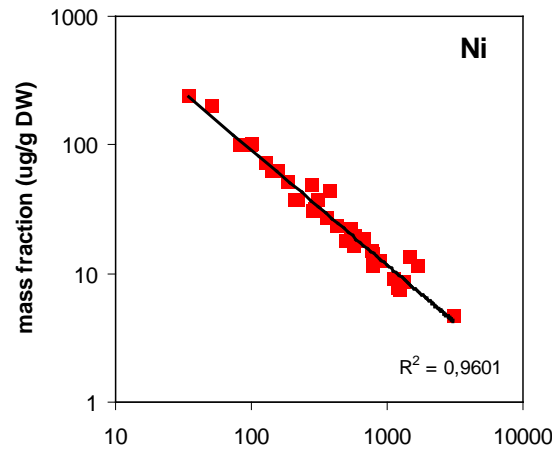
- Normalmente 1000 s



Examen de metal de una dafnia



- Correlación directa entre la concentración de metal y el peso seco del organismo bioindicador

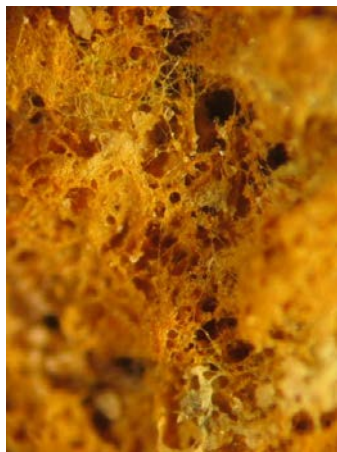


Monitoreo de agua con bioindicadores

¿Qué son las biopelículas?



Muestra seca
Foto microscópica

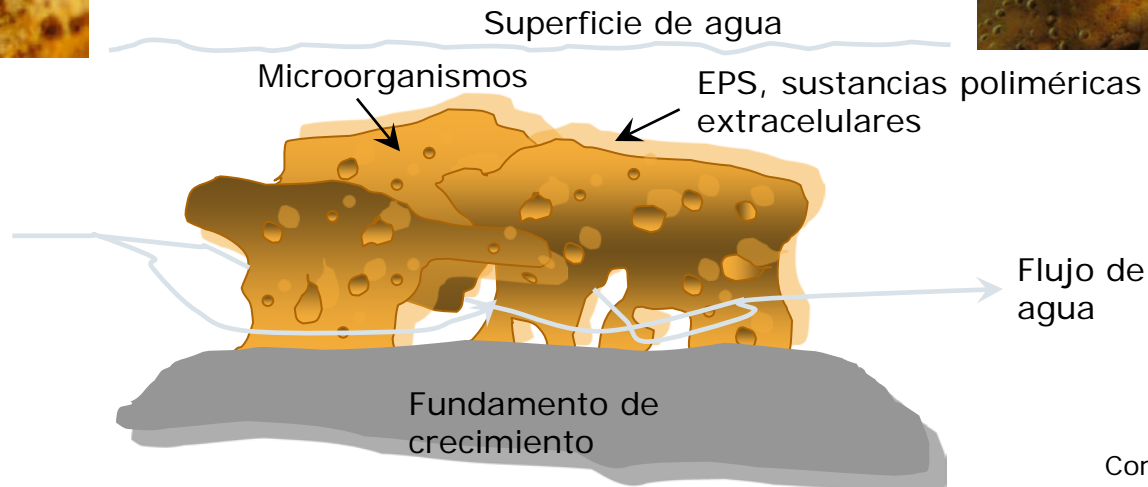


1 mm

Muestra húmeda
Foto submarina



10 mm



Cortesía de UFZ Magdeburgo

Impacto negativo de biopelículas

- Bioacumulación de sustancias químicas dañinas en sistemas acuáticos
- Corrosión biogénica de metales, hormigón, etc.
- Bioincrustación en sistemas de tuberías
- Germinación de tuberías de agua
- Contaminación patógena en hospitales

Aplicación de biopelículas

- Autopurificación de agua
- Absorción y eliminación de materiales tóxicos
- Uso biotecnológico
- Eliminación de sustancias orgánicas y compuestos N en plantas de tratamiento de aguas residuales

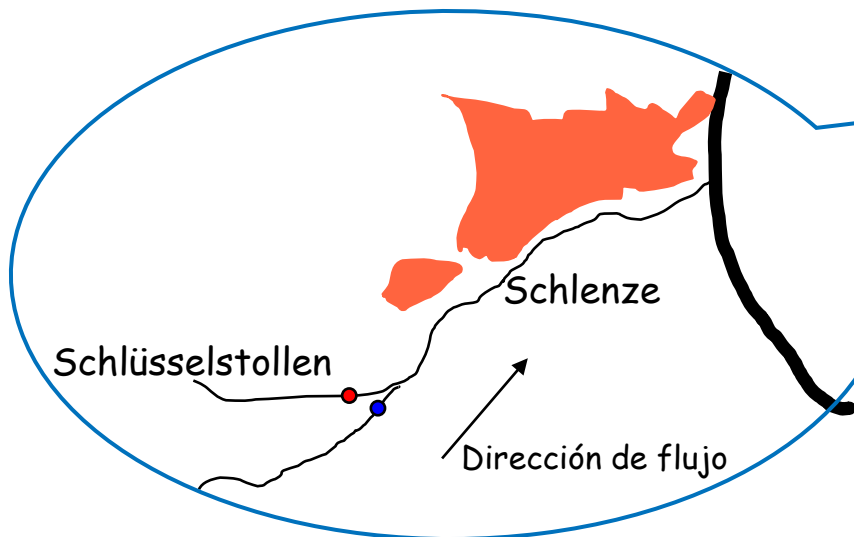
Biopelículas

Ubicación del muestreo



Cuenca del Elba

- Cadena de montañas Harz, zona de explotación minera desde la Edad del Bronce



Cortesía de UFZ Magdeburgo



Biopelículas

Ubicación del muestreo



Ubicación del muestreo "Schlüsselstollen"

- Canal construido en 1879
- Drenaje del distrito de minería en una longitud de 31 km



Cortesía de UFZ Magdeburgo

Biopelículas Muestreo



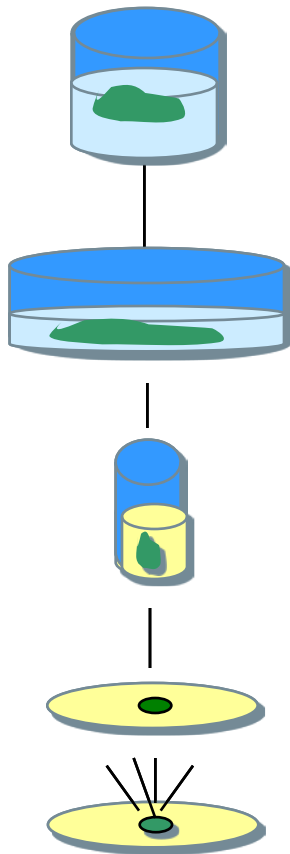
Crecimiento en portaobjetos redondos de policarbonato



Cortesía de UFZ Magdeburgo

Biopelículas

Preparación de muestra para TXRF



- Muestreo y transporte (4°C)
- Lavado con agua limpia
- Deshidratación por congelación
- Homogeneización
- Peso aprox. 500 µg con Ultrabalance
- Digestión con $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
- Estándar interno Sc
- 10 µl de alícuota de muestra
- Secado en una placa caliente a 80°C

Análisis con TXRF

Factores de acumulación en aguas y biopelículas

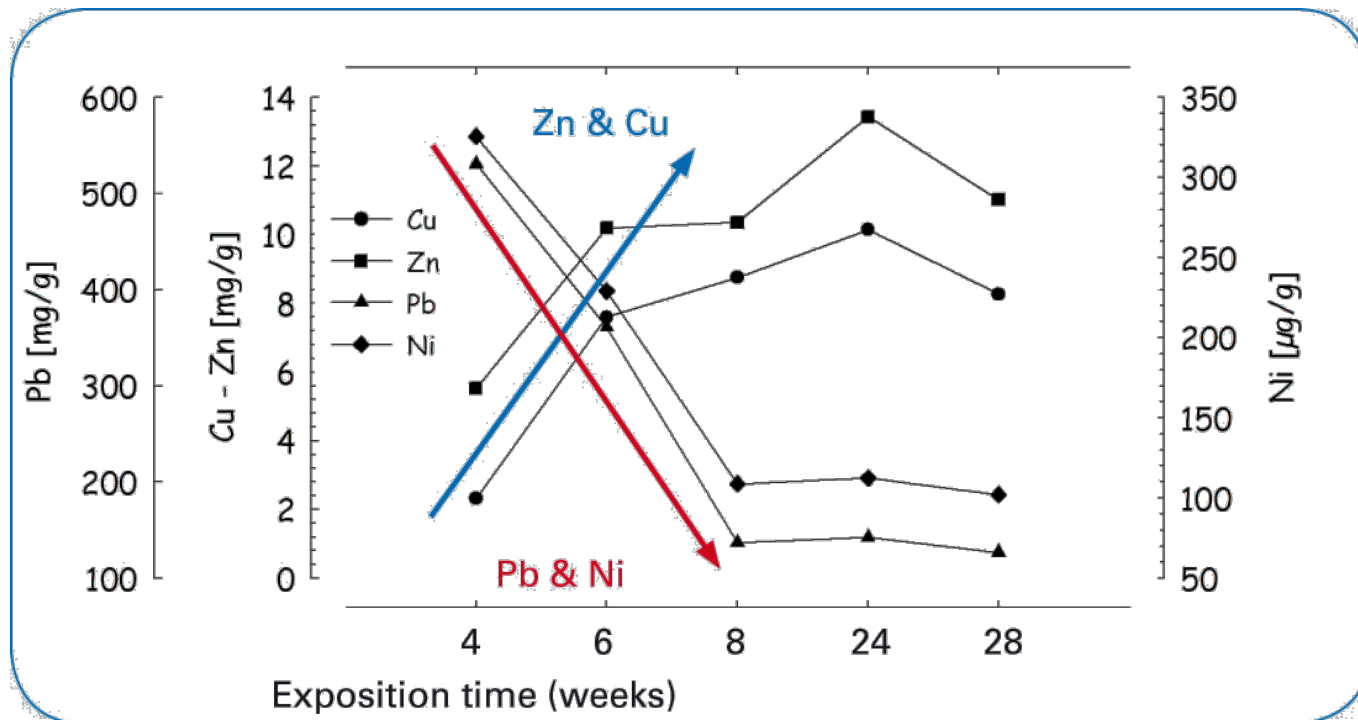


Elemento	Factor de acumulación: Agua*	Factor de acumulación: Biopelícula*
Pb	1400	2200
Zn	630	18
Cu	11	140
Ni	8	7

*) Relación con respecto al agua de arroyo

Biopelículas: $Pb > Cu > Zn > Ni > Fe > Ca$

Efectos de sorción en biopelículas



- Acumulación inmediata de Pb y Ni durante el crecimiento
- Liberación durante exposición prolongada
- Acumulación lenta de Cu y Zn

Biopelículas

- Nuevas investigaciones están planificadas en una plataforma de río (meso cosmos) con “líneas de flujo” para simular comportamientos naturales de flujo

Reconocimiento

- Margarete Mages, Centro de Helmholtz para Investigación Medioambiental (UFZ) Magdeburgo, Alemania



Comparación con la espectroscopia atómica

TXRF vs. AAS/ICP-OES



TXRF

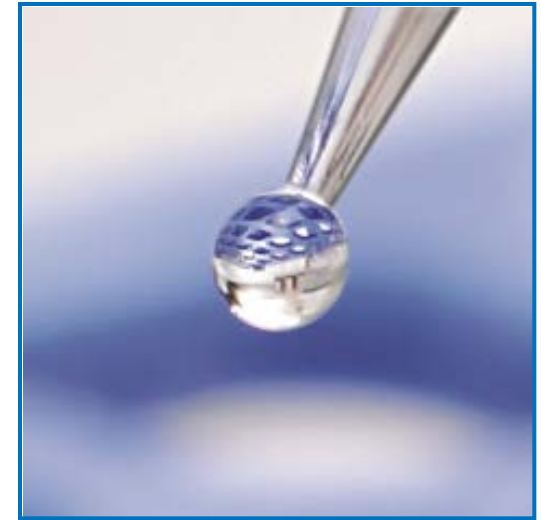
- Diseño compacto y portátil
- Tamaño de muestra en microgramos
- Nivel porcentual de ppb
- Calibración de estándar. indiv.
- Mantenimiento bajo
- No destructivo
- Curva rápida de aprendizaje
- Preparación rápida de la muestra

AAS/ICP-OES

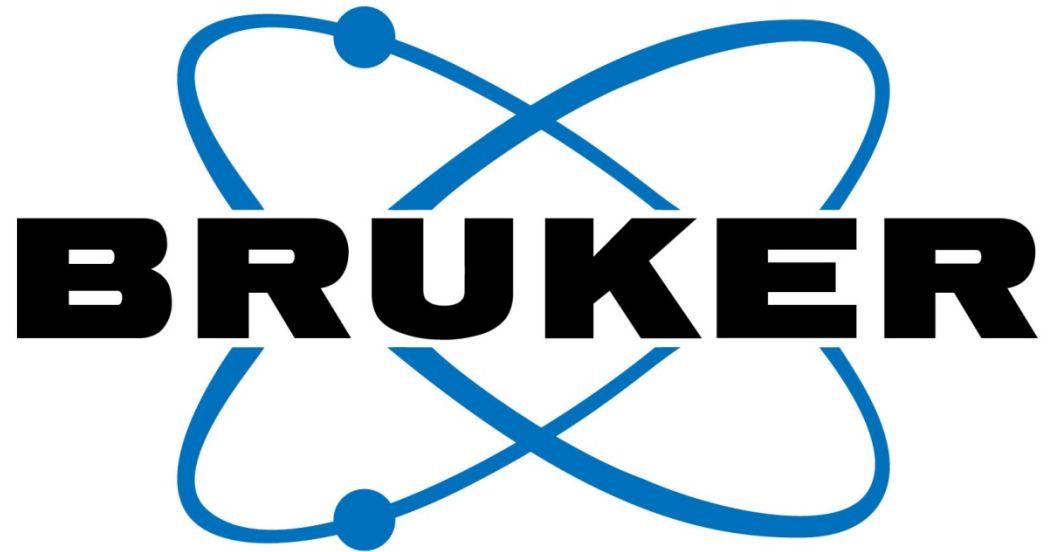
- Instalación grande e inmóvil
- Tamaño de muestra en miligramos
- Nivel de ppm – sub ppb
- Calibración multi-estándar
- Mantenimiento alto
- Destructivo
- Curva larga de aprendizaje
- Preparación compleja de la muestra

¿Preguntas?

Si tiene algunas preguntas para nuestro ponente, sírvase **anotarlas** en el **formulario de preguntas** y haga clic en **Enviar**.



¡Muchas gracias por su atención!



www.bruker.com