

EL PAPEL ACTUAL DE LA ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X COMO TÉCNICA ANALÍTICA EN EL ÁMBITO AMBIENTAL

Eva Marguá Grabulosa¹, Ignasi Queralt Mitjans²

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Girona, 17003-Girona, España

²Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (IDAEA-CSIC), 08034-Barcelona, España.

eva.margui@udg.edu, ignasi.queralt@idaea.csic.es

Abstract

En los últimos años, el progreso conceptual de la química analítica verde ha avanzado paralelamente con esfuerzos para incorporar nuevas herramientas analíticas de bajo coste para la detección o cuantificación de analitos o parámetros químicos de interés. En este sentido, el papel de técnicas de estado sólido como la espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF), que permiten el análisis no invasivo de muestras sólidas, no puede ser ignorado.

En este artículo se describen los principios básicos, la instrumentación y las principales aplicaciones de la XRF en estudios ambientales en los últimos quince años.

Obviamente, y debido a la enorme cantidad de trabajos que pueden encontrarse en la literatura, no es posible cubrir exhaustivamente toda la literatura publicada, pero se pretende presentar los avances significativos que se han llevado a cabo en las últimas décadas para destacar el potencial de la técnica en este campo.

1. Introducción

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica atómica que puede ofrecer resultados analíticos rápidos, no destructivos con una sensibilidad en el rango de 10^{-8} g (dependiendo del elemento de interés) y es perfectamente adecuada para la mayoría de los estudios de investigación ambiental. El carácter multielemental del análisis, la facilidad de automatización, la portabilidad y posibilidad de analizar directamente muestras sólidas (o con tratamiento mínimo de la muestra) son las características más importantes entre las muchas que la han convertido en una herramienta analítica de interés [1]. Durante los últimos quince años, el uso de XRF como técnica analítica ha experimentado un notable aumento. El número de artículos científicos publicados en revistas indexadas, utilizando las palabras clave "XRF" y "medio ambiente" a través de la plataforma Scopus, ha pasado de unos cincuenta en el año 2009 a alrededor de trescientos en el 2023, como se puede observar en la Fig. 1. Esta tendencia está estrechamente relacionada con los avances tecnológicos que se han producido en las dos últimas décadas que han generado nuevas capacidades analíticas de los sistemas de XRF y, por tanto, han promovido el uso de la técnica en un amplio abanico de aplicaciones.

Por ejemplo, el diseño de fuentes de rayos X miniaturizadas, los nuevos dispositivos ópticos y la mejora en los sistemas de detección han hecho posible extender la técnica para la determinación de elementos ligeros y a la

obtención de información 2D o 3D a nivel micrométrico, así como la comercialización de instrumentos de XRF de sobremesa (benchtop) y portátiles que ofrecen una extrema simplicidad de operación en un diseño de bajo coste. Desafortunadamente, este tipo de sistemas XRF presentan algunas debilidades principalmente relacionadas con la limitada sensibilidad para la determinación de elementos traza y ultratrazas en análisis directo en trabajos de campo. Estos mismos instrumentos portátiles pueden trabajar en laboratorio con prestaciones similares a otros equipos XRF.

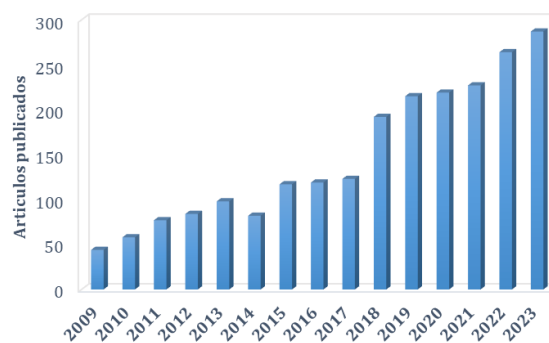


Fig. 1. Número de artículos publicados anualmente sobre el uso de la XRF en el ámbito medioambiental en los últimos quince años (Base de datos: Scopus, Palabras clave: "XRF" + "Environment").

El principal objetivo de este artículo es dar a conocer algunas de las posibilidades y aplicaciones de la técnica de la XRF en el campo ambiental [2]. Para ello, en las primeras secciones se describen las principales configuraciones de instrumentos de XRF, las estrategias de preparación de muestra más utilizadas y las principales herramientas para el análisis cuantitativo. En la última sección se presenta un resumen de las aplicaciones ambientales centradas en el análisis de materiales geológicos, muestras vegetales, particulado atmosférico y aguas.

2. Configuraciones instrumentales de XRF

En la actualidad, existen diferentes tipos de sistemas de fluorescencia de rayos X disponibles comercialmente. La Tabla 1 presenta un resumen de las características y capacidades analíticas de los sistemas XRF utilizados en el análisis de muestras ambientales. Se puede encontrar información más detallada sobre los principios básicos y

los componentes de los espectrómetros de XRF en bibliografía específica sobre la técnica [1].

Tabla 1. Propiedades generales y aplicación de la instrumentación XRF en el análisis ambiental.

Característica	WDXRF	EDXRF	P-EDXRF
Información multielemental simultánea	No	Sí	Sí
Analitos	L, M, H	L, M, H	M, H
Cantidad de muestra	g	g	n.a. ^a
Información	Quali Quanti	Quali Quanti	Quali Quanti
Tipo de muestra	Sólido ^b	Sólido ^b	Sólido ^b
Análisis masivo	Sí	Sí	Sí
Distribución analitos	No	No	No
Portabilidad	No	No	Sí
Aplicación	V, G, A	V, A, G	V, G
Coste	Alto	Medio	Bajo

Característica	3D-EDXRF	μ-EDXRF	TXRF
Información multielemental simultánea	Sí	Sí	Sí
Analitos	L, M, H	L, M, H	M, H
Cantidad de muestra	G	n.a. ^a	mg/μL
Información	Quali Quanti	Quali	Quali Quanti
Tipo de muestra	Sólido ^b	Sólido	Líquido Sólido
Análisis masivo	Sí	No	Sí
Distribución analitos	No	Sí	No
Portabilidad	No	No	Sí/No ^c
Aplicación	V, A, G	V, G	W, A, V
Coste	Alto	Alto	Medio

WDXRF: Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda, EDXRF: Fluorescencia de rayos X por dispersión de energías, P-EDXRF: Fluorescencia de rayos X por dispersión de energías portátil, 3D-EDXRF: Fluorescencia de rayos X por dispersión de energías con luz polarizada, μ-EDXRF: microfluorescencia de rayos X por dispersión de energías, TXRF: Fluorescencia de rayos X por reflexión total.

Analitos → L: Z bajo, M: Z medio, H: Z alto, Campo principal de aplicación → W: agua, V: vegetación, A: contaminación del aire, G: materiales geológicos.

^a n.a.: no aplicable (análisis directo de la muestra sólida), ^b Las muestras líquidas pueden analizarse después de un procedimiento de preconcentración, ^c solo para sistemas XRF transportables.

En los últimos quince años, los sistemas de XRF con dispersión de energías (EDXRF) son con diferencia, los más utilizados en estudios medioambientales (aproximadamente el 96 %), debido básicamente a su capacidad de obtener información multielemental de las muestras de forma simultánea. En comparación con las técnicas convencionales de EDXRF, los sistemas de EDXRF

con luz polarizada (3D-EDXRF) se caracterizan por tener una mayor sensibilidad y especificidad para el análisis de elementos traza. En el campo ambiental, han sido especialmente utilizados en el análisis de muestras vegetales [3].

Actualmente, los equipos portátiles (P-EDXRF) están equipados con tubos cerámicos compactos microfocales que han substituido las fuentes de rayos X de isótopos radioactivos. Por lo tanto, en los últimos años se ha observado un incremento del uso de este tipo de sistemas para la obtención de resultados in-situ necesarios para tomar decisiones críticas en el campo en el contexto de acciones de detección, monitorización, eliminación y/o remediación de elementos contaminantes.

La microfluorescencia de rayos X (μ-EDXRF) es una de las ramas más recientes de la XRF, que ha avanzado muy rápidamente desde el desarrollo de la óptica capilar y los detectores pixelados. Esta tecnología tiene un gran potencial para obtener imágenes 2D en aplicaciones ambientales que requieren investigaciones a escala micrométrica [4].

La fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) es una variante de la EDXRF en la que el haz primario incide sobre la muestra en un ángulo de incidencia de menos de 0,1° y el detector está ubicado perpendicularmente muy cerca de la muestra. Estos hechos contribuyen a una mejora de los límites de detección en comparación con los espectrómetros EDXRF convencionales. Para realizar análisis en condiciones de reflexión total, las muestras deben prepararse como películas delgadas sobre un soporte reflectante. Por lo tanto, la TXRF tiene capacidad microanalítica que es especialmente adecuada en el caso de análisis de muestras de masa limitada [5].

3. Estrategias de preparación de muestra más utilizadas

La muestra ideal para el análisis cuantitativo XRF debe tener una superficie perfectamente plana, teniendo en cuenta que los sistemas XRF están calibrados en función de una geometría fija (distancias de la muestra a la fuente y de la muestra al detector). Incluso para muestras en gran parte planas, el acabado de la superficie puede afectar a los resultados del análisis, particularmente para los elementos más livianos. Otra característica importante en el análisis XRF es el espesor efectivo de las muestras, que está controlado por la densidad de la muestra y su capacidad para absorber/emitar la radiación característica de los elementos presentes. Dependiendo del espesor de la muestra, se deberán tener en cuenta los posibles efectos matriz y será necesario un método de cuantificación adecuado para obtener resultados fiables (ver sección 4). Por lo tanto, todos estos hechos deben considerarse antes de elegir el mejor procedimiento de tratamiento de muestra para cada aplicación específica. Hasta el momento, se han publicado una gran variedad de estrategias de preparación de muestras ambientales para su posterior análisis mediante XRF [6].

En La Figura 2 se muestran los métodos más utilizados para el análisis de muestras ambientales sólidas y líquidas.

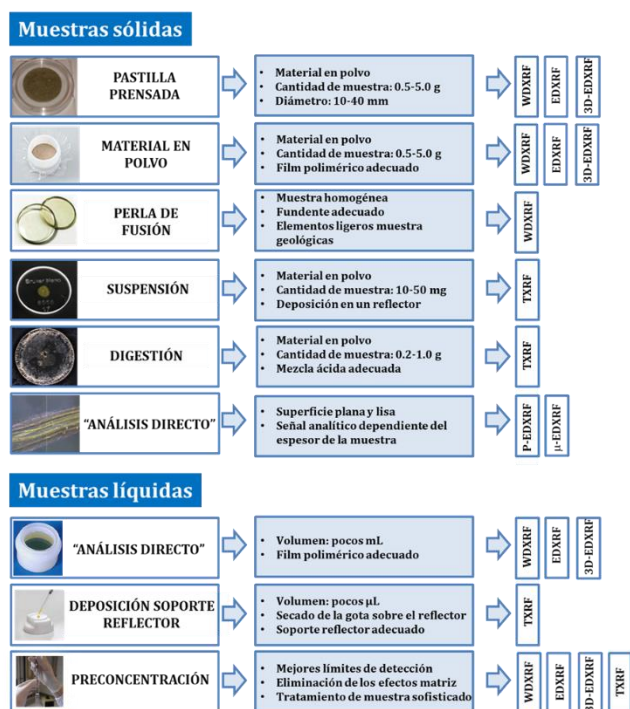


Fig. 2. Estrategias de preparación de muestras más comunes para el análisis de muestras ambientales mediante XRF [2].

Como se puede observar, en el caso de muestras sólidas, habitualmente se prepara la muestra en forma de una pastilla del material en polvo prensado o mediante una perla de fusión. Es importante tener en cuenta que antes de la preparación, la muestra debe homogenizarse adecuadamente. Como regla general, el tamaño de partícula debe ser inferior a 60 μm para un análisis XRF adecuado, pero el tamaño depende en gran parte de la matriz de la muestra.

En el caso de las pastillas prensadas, en algunos tipos de muestra suele ser necesaria la adición de un aglutinante (cera, celulosa, ácido bórico, almidón) para evitar la rotura de las pastillas. Otra posibilidad de preparación de los materiales en polvo es presentarlos directamente al espectrómetro como polvos sueltos, envasados en celdas o esparcidos sobre materiales en forma de película. Este método de preparación es más sencillo y rápido, aunque la repetibilidad de los resultados obtenidos no es tan buena como en el caso de las pastillas prensadas ya que los efectos superficiales tienden a ser más severos. Las muestras que presentan dificultades para disolverse fácilmente o que tienden a permanecer heterogéneas después de la molienda y el proceso de formación de la pastilla a menudo se preparan como perlas de fusión. Este método de preparación de muestras, que se aplica principalmente para el análisis de muestras geológicas y de suelos, permite la preparación de muestras más homogéneas y, además, ofrece una disminución del efecto matriz. Sin embargo, las técnicas de fusión tienen el inconveniente del tiempo requerido, los costes y, debido al efecto de dilución en el proceso de preparación de la perla,

no es un método adecuado para la determinación de elementos a niveles traza.

En el caso específico del análisis TXRF, las muestras sólidas también se pueden preparar suspendiendo varios miligramos del material en polvo en un agente dispersante adecuado sin necesidad de digerir la muestra. Este método se ha utilizado por ejemplo para la determinación de metales en tejidos vegetales [7] y muestras de suelo [8]. Aunque la precisión de las mediciones de suspensiones sólidas por TXRF (RSD 15-20%) es menor que la asociada con otras metodologías, los beneficios de este enfoque analítico rápido y que requiere menos tiempo lo hacen útil para algunos tipos de estudios ambientales, sobre todo para análisis de muestras de las que se dispone una pequeña cantidad de muestra. En algunas aplicaciones que involucran el análisis de muestras sólidas por XRF, se requiere el uso de tratamientos de muestra más complejos, similares a los involucrados en las técnicas espectroscópicas atómicas. Comúnmente, se utiliza la incineración húmeda, que implica la digestión con ácidos fuertes, para destruir la materia orgánica y disolver los analitos.

Por último, las muestras ambientales también se pueden analizar directamente sin ningún tratamiento de la muestra o con un tratamiento muy simple. Este es, por ejemplo, el caso de los estudios de distribución de elementos dentro de la muestra realizados mediante μ-EDXRF. Sin embargo, en tales casos, se debe prestar especial atención a garantizar una superficie plana y delgada para obtener resultados fiables.

Para muestras líquidas, el método de preparación de muestra más simple es la deposición de unos cuantos mililitros de muestra en una cubeta con una base de film polimérico (Mylar, polietileno, Kapton, etc). El inconveniente de esta estrategia es el elevado fondo espectral obtenido que limita la determinación de elementos a niveles de mg/L. Por el contrario, en el análisis TXRF, se depositan y secan unos pocos microlitros de muestra líquida en un soporte reflector. La ventaja de este método es la baja dispersión de los rayos X de excitación debido al fenómeno de reflexión total y a la poca cantidad de muestra depositada. En este caso, los límites de detección pueden ser inferiores a los μg/L, dependiendo de la matriz de la muestra.

Finalmente, es interesante mencionar que las muestras líquidas también pueden analizarse después de aplicar un procedimiento de preconcentración para eliminar interferencias y/o mejorar los límites de detección. Existen varios artículos de revisión donde se muestran las tendencias recientes en estrategias de preconcentración que se pueden utilizar en combinación con la técnica de XRF para el análisis de agua y extractos acuosos [9, 10].

4. Análisis cualitativo y cuantitativo mediante XRF

Como ya se ha comentado en la sección 2, una de las principales ventajas de los sistemas de EDXRF es la posibilidad de obtener información multielemental simultánea de la muestra. Por tanto, una de las

aplicaciones estrella de la técnica, sobre todo en las configuraciones portátiles, ha sido el análisis cualitativo. Los instrumentos EDXRF actuales permiten obtener espectros con información cualitativa completa (desde sodio a uranio) en menos de 100 segundos. No obstante, actualmente, en la mayoría de los estudios ambientales se requiere de información multielemental cuantitativa. En la técnica de XRF, la estrategia de cuantificación depende del tipo de muestra, del analito de interés, preparación de la muestra e incluso de la configuración instrumental utilizada. Como se muestra en la Fig. 3. desde el punto de vista del análisis XRF, las muestras se agrupan dependiendo de su espesor (muestra fina, muestra de espesor intermedio o infinito).

muestras que presentan un espesor intermedio o infinito, por ejemplo, pastillas de polvo prensado y perlas de fusión, requieren de estrategias de cuantificación más sofisticadas que tengan en cuenta el efecto matriz y efectos interelementales. Si estos están relacionados principalmente con fenómenos de absorción, se puede utilizar la radiación dispersa inelástica del tubo de rayos X (Radiación Compton) para corregir la intensidad del analito. Este método es especialmente útil para corregir los efectos de absorción en matrices ligeras (muestras vegetales u orgánicas). Para otros tipos de muestra es necesaria la utilización de métodos de corrección de matriz más sofisticados como los parámetros fundamentales (FP) o los algoritmos de coeficientes de influencia en el caso de utilizar una calibración empírica. El método de los FP se basa en la física de los rayos X y consiste en obtener la composición teórica de la muestra a partir de las intensidades medidas y los procedimientos de ajuste espectral. Es especialmente adecuado como procedimiento cuantitativo para aplicaciones medioambientales. La ventaja de este método es que no requiere una gran cantidad de patrones de calibración. Además, el método FP está disponible comúnmente en la mayoría de los softwares XRF comerciales. Otro tipo de método de corrección de la matriz es el cálculo de coeficientes de influencia teóricos o empíricos. Los coeficientes de influencia dependen del analito y su línea espectral característica elegida para el análisis, los elementos de la matriz y su concentración, la energía de la radiación incidente y la geometría del sistema. Una vez calculado, es posible estimar el término de corrección de la matriz mediante la medición de patrones adecuados que contengan fracciones de peso de los elementos conocidos. Aunque el uso de un conjunto de materiales de referencia no es un problema para algunos tipos de muestras ambientales como vegetales, sedimentos o suelos, es más difícil para otros tipos de muestras (lodos orgánicos, plásticos, etc.) debido a la escasez de materiales de referencia comercialmente disponibles. En estos casos, una posible alternativa es la preparación de estándares sintéticos en el laboratorio o la utilización de un conjunto de muestras bien caracterizadas, con una técnica alternativa de referencia, para su uso como patrones de calibración [12].

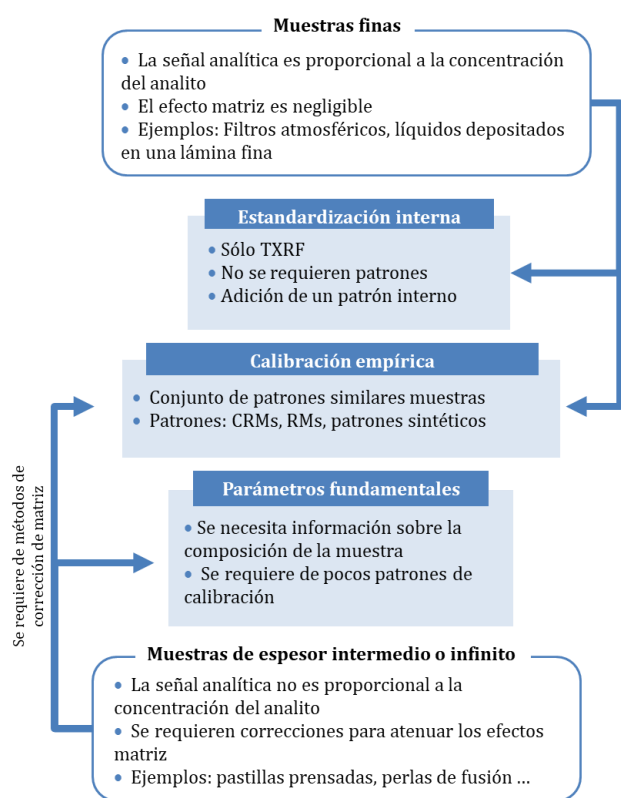


Fig. 3. Estrategias de cuantificación utilizadas en XRF.

El método de cuantificación más sencillo es el que se puede aplicar en el caso de disponer de muestras finas como pueden ser filtros atmosféricos o pequeñas cantidades de líquidos depositadas sobre filtros o capas finas. En este caso, la intensidad de la radiación de los elementos presentes en la muestra es directamente proporcional a su concentración y, por lo tanto, la calibración se puede realizar a partir de un conjunto de estándares multielementales de fácil preparación. En el caso específico del análisis mediante TXRF, la cuantificación se puede realizar directamente adicionando un patrón interno adecuado a la muestra [11]. En este caso la concentración elemental se puede determinar considerando las señales analíticas del analito y el estándar interno, sus respectivas sensibilidades instrumentales y la concentración del patrón interno. Las

5. Aplicaciones de la XRF en el ámbito ambiental

En esta sección se detallan algunos trabajos científicos centrados en el análisis de las muestras ambientales más relevantes (muestras geológicas, vegetales, particulado atmosférico y aguas) con el objetivo de proporcionar una buena base para futuras aplicaciones de la XRF en el ámbito ambiental. La mayoría de las referencias citadas corresponden a la experiencia propia de los autores del artículo en este campo de investigación.

5.1. Muestras geológicas

Las muestras ambientales más comunes para el análisis XRF suelen ser aquellas de tipo geológico como suelos,

sedimentos y rocas. El análisis de este tipo de muestras sólidas con otras técnicas espectroscópicas suele implicar una digestión previa de la muestra, lo cual es un procedimiento difícil y tedioso por la presencia de silicatos en la mayoría de las matrices geológicas. La ventaja de la técnica XRF para el análisis de muestras geológicas está relacionada con el posible uso de una preparación de muestra más simple que no requiere la digestión de la muestra por ácidos fuertes (sección 2).

La determinación de elementos en suelos y sedimentos es de gran importancia en los estudios ambientales. Abarca estudios como los procesos de meteorización, ciclos geoquímicos elementales y, más recientemente, el monitoreo de elementos potencialmente tóxicos, presentes en diversos ecosistemas, originados principalmente por actividades antropogénicas. Los sistemas de EDXRF y WDXRF se han utilizado ampliamente para el análisis de este tipo de muestras. Más recientemente, la TXRF también se ha utilizado para obtener resultados cuantitativos apropiados para el estudio de episodios de contaminación [12].

Otra aplicación interesante de la XRF en análisis de suelos y sedimentos es la determinación de haluros [8] y la posibilidad de realizar análisis in situ [13] utilizando sistemas portátiles. Los límites de detección con este tipo de instrumentación se encuentran entre 1 y 60 mg/kg dependiendo del elemento, lo que es adecuado para una gran variedad de estudios ambientales. El tiempo de medición es similar, o incluso menor, al requerido por instrumentación XRF de laboratorio, y suele oscilar entre 20 a 500 segundos. No obstante, es importante tener en cuenta que para la obtención de resultados fiables utilizando los equipos de XRF portátiles es necesario realizar una buena calibración del sistema con patrones adecuados al tipo de muestra analizada.

Por último, también es importante mencionar el creciente interés en la determinación de elementos de tierras raras (REE's) en materiales geológicos debido a la amplia gama de aplicaciones industriales de estos elementos, incluida la fabricación de teléfonos, computadoras y turbinas eólicas. En este sentido, se ha demostrado que la XRF es una técnica analítica potencial para tal propósito. Sin embargo, la calidad de los resultados obtenidos depende de la elección del método de preparación de la muestra, las condiciones de medición, la estrategia de calibración y también la selección adecuada de las líneas analíticas, en vista de los graves problemas de superposición de las líneas de rayos X características de los REE con las de otros elementos mayoritarios presentes en los materiales geológicos [14].

5.2. Muestras vegetales

Las plantas requieren de elementos inorgánicos para el correcto desarrollo de sus funciones metabólicas. La evaluación de dichos elementos permite comprender mejor el papel de los elementos y muestra el estado nutricional de una planta. Además de la importancia fisiológica y agronómica, en los últimos años también se han incrementado los estudios ambientales sobre

elementos potencialmente tóxicos en vegetales, ya sean de origen natural o antropogénico. Entre las numerosas técnicas para el análisis de este tipo de muestras, cabe destacar la XRF por su sencillez, su capacidad multielemental y el mínimo tratamiento de la muestra necesario para su análisis.

Las configuraciones instrumentales más utilizadas para el análisis de las muestras vegetales son la EDXRF, WDXRF y P-EDXRF. En este caso el tratamiento de muestra más utilizado es la fabricación de una pastilla (0,1 - 4 g, Ø: 13-40 mm) a partir del material vegetal pulverizado. Debido a las propiedades químicas de celulosa y lignina, la adición de un aglutinante normalmente no es necesaria para crear pastillas prensadas estables. Últimamente, la TXRF se ha utilizado también en análisis de matrices vegetales, sobre todo en aplicaciones donde la cantidad de muestra disponible es limitada, como es el caso de análisis de biofilm, microvegetales, brotes de soja y musgos [5,7]. En este caso, el tratamiento de la muestra consiste en una preparación de una suspensión a partir de unos miligramos del material en polvo o la aplicación de un procedimiento de digestión ácida. Curiosamente, dado que TXRF requiere una cantidad muy pequeña de la muestra para el análisis (microgramos), el procedimiento de digestión se puede llevar a cabo directamente en la superficie del reflector donde se deposita la muestra [15]. En algunos estudios ambientales, es importante obtener información sobre la ubicación o distribución de los elementos dentro de los tejidos vegetales, para el estudio de los procesos de translocación. Para ello, se requieren técnicas de imagen con una resolución lateral adecuada, como la μ -EDXRF. La mayoría de los estudios relacionados con el uso de la μ -EDXRF para el análisis de tejidos vegetales, utilizan la radiación sincrotrón como fuente de excitación para obtener información elemental a niveles traza en un área muy pequeña de la muestra (incluso a nivel celular). También se han descrito métodos analíticos para el mapeo elemental en tejidos vegetales mediante el uso de sistemas μ -EDXRF de laboratorio (utilizando tubos de rayos X como fuente de excitación). Aunque los límites de detección y resolución lateral son menores a los obtenidos en los sistemas de sincrotrón, estos han mostrado ser adecuados en algunas aplicaciones como el mapeo de micronutrientes en granos de trigo [16] o el estudio de la distribución elemental en muestras vegetales de consumo [17].

5.3. Partículas atmosféricas

Las partículas en suspensión (PM, "particulate matter") son uno de los contaminantes más críticos del aire. Por lo general, el muestreo de PM consiste en la recolección de partículas de diferentes rangos de tamaño en diferentes sustratos por medio de un muestreador de gran volumen. Luego, el sustrato cargado se utiliza para estimar el contenido de PM y también su composición química. Una de las ventajas de XRF sobre otras técnicas analíticas es la posibilidad de analizar el sustrato cargado directamente o con un tratamiento mínimo de la muestra. Habitualmente, se utilizan filtros de distintos materiales (policarbonato,

polipropileno, teflón...) que pueden ser analizados directamente utilizando sistemas de WDXRF, EDXRF, 3D-EDXRF o p-EDXRF [18]. Debido a su portabilidad, estos últimos son especialmente adecuados para su uso en estudios para evaluar la calidad del aire en estudios de salud y seguridad ocupacional. A pesar del simple tratamiento de la muestra requerido para llevar a cabo el análisis XRF del filtro cargado, a veces son necesarios métodos de cuantificación adecuados que incluyen modelos de corrección de efectos matriz para obtener resultados fiables. Los límites de detección usando análisis XRF directo de los filtros cargados están en el rango de 0,01 a 150 ng/m³ dependiendo del elemento de interés y el tipo de espectrómetro XRF usado. En el caso de utilizar sistemas de TXRF, los filtros cargados habitualmente se digieren antes de la deposición en el soporte reflector. Un método alternativo recientemente utilizado consiste en plastificar el filtro cargado y adherirlo sobre el soporte reflector. Este procedimiento permite la reducción del tiempo de preparación y la posibilidad de guardar la muestra para un futuro contraanálisis o re-evaluación espectral [19].

5.4. Muestras de agua y extractos acuosos

El monitoreo de contaminantes inorgánicos en aguas generalmente se realiza mediante técnicas multielementales sensibles como el ICP-MS, que permiten el análisis directo de muestras líquidas. De modo general, el análisis de líquidos por XRF se realiza utilizando instrumentación TXRF que es especialmente adecuada para ese propósito. También se han utilizado otros sistemas de XRF pero, habitualmente, aplicando procedimientos previos de preconcentración. Se han descrito en la literatura varios métodos útiles para tal propósito [9,10]. En la Fig. 4 se muestra una descripción general de las ventajas, limitaciones y principios básicos de los procedimientos de preconcentración recientes utilizados en combinación con diferentes sistemas XRF.

Como se puede apreciar, una opción para preconcentrar los elementos de interés en muestras de agua es la utilización de filtros y discos de extracción en fase sólida comerciales [20]. Este procedimiento también se puede utilizar para una detección rápida y económica de la composición del agua en trabajo de campo, si se combina con sistemas XRF portátiles [21]. Otra posibilidad para recolectar los contaminantes objetivo de las muestras de agua es el uso de membranas de inclusión polimérica (PIM). Se ha demostrado la utilidad de este tipo de materiales para la determinación por ejemplo de ultratrazas de Hg [22] y As [23] en diferentes tipos de aguas naturales.

En los últimos años, algunos autores también han explorado el diseño y uso de nanomateriales con matriz de carbono (nanotubos de carbono, grafeno y óxido de grafeno) como sorbentes sólidos en combinación con la técnica de XRF. En este sentido los materiales cargados con los analitos de interés pueden analizarse directamente por XRF sin un paso de elución previo. Por ejemplo, en un estudio reciente un nanocompuesto preparado a partir de

láminas nanométricas de grafeno y nanopartículas de cerio (G/CeO₂) se aplicó en combinación con EDXRF para la determinación de diversas especies inorgánicas y para estudios de especiación de selenio en aguas naturales [24]. Finalmente, la técnica de microextracción en fase líquida (LPME) también se ha mostrado útil como una herramienta de preparación de muestras por preconcentración, para uso analítico en combinación con equipos XRF. Después del procedimiento LPME, los pocos microlitros de muestra preconcentrada se depositan y se secan sobre una capa fina adecuada para el análisis mediante XRF, o se pueden depositar directamente sobre un soporte reflector si se utiliza TXRF para la detección. Algunos ejemplos de aplicación incluyen la determinación de selenio a niveles traza en extractos de suelo [25] o la determinación de la especiación de antimonio inorgánico en muestras de agua mineral [26].

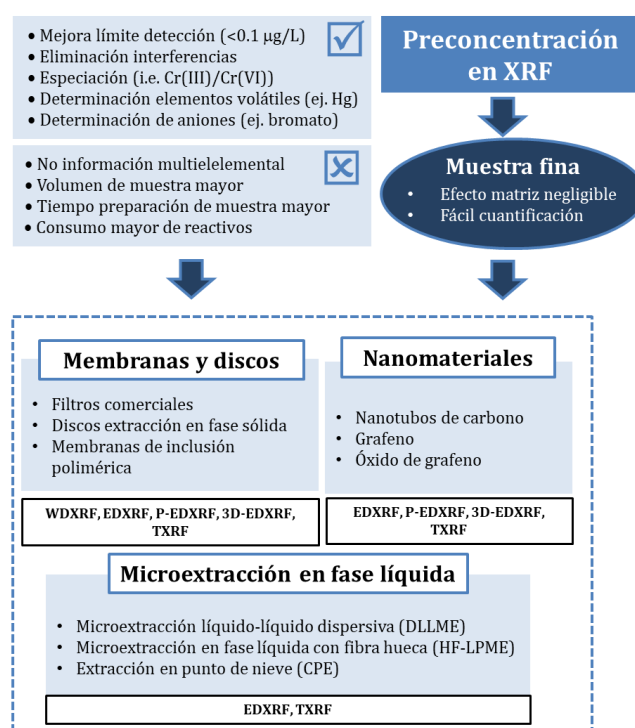


Fig. 4. Principios básicos de los procedimientos de preconcentración recientes utilizados en combinación con el análisis mediante XRF.

6. Conclusiones

En las últimas décadas, la espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) ha evolucionado hasta convertirse en una técnica analítica potente para el análisis multielemental de una amplia variedad de muestras, principalmente en estado sólido. Los avances tecnológicos han hecho posible la comercialización de instrumentación de sobremesa y portátil que ofrece una extrema simplicidad de operación en un diseño de bajo coste. Desafortunadamente, este tipo de sistemas XRF aún presentan algunas debilidades relacionadas principalmente con la sensibilidad limitada para la determinación de elementos traza y ultratrazas y los

efectos de matriz causados por los elementos presentes en la muestra, en el análisis "in situ". En este sentido, el uso de métodos de tratamiento de muestras simples, efectivos y de vanguardia y el desarrollo de enfoques de cuantificación más efectivos utilizando materiales certificados de referencia adecuados y herramientas quimiométricas influirán sin duda en una mayor aplicación de las diferentes configuraciones de instrumentación XRF en el campo medioambiental durante los próximos años.

Agradecimientos

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto PID2021-127326OB-I00 (MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033) y el proyecto IG 18130.

Referencias

- [1] E. Marguá, X-ray fluorescence spectrometry and related techniques: An introduction, Momentum Press, New York, 2013.
- [2] E. Marguá, I. Queralt, E. de Almedia, X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends, *Chemosphere* 303 (2022) 135006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135006>.
- [3] E. Marguá, I. Queralt, M. Hidalgo, Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material, *TrAC Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 362–372. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.11.011>.
- [4] U.E.A. Fittschen, H.H. Kunz, R. Höhner, I.M.B. Tyssebotn, A. Fittschen, A new micro X-ray fluorescence spectrometer for in vivo elemental analysis in plants: Micro-XRF WSU, *X Ray Spectrom.* 46 (2017) 374–381. <https://doi.org/10.1002/xrs.2783>.
- [5] E. de Almeida, G.S. Montanha, H.W. Pereira de Carvalho, E. Marguá, Evaluation of energy dispersive X-ray fluorescence and total reflection X-ray fluorescence spectrometry for vegetal mass-limited sample analysis: application to soybean root and shoots, *Spectrochim. Acta B Atom. Spectrosc.* 170 (2020) 105915. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105915>.
- [6] E. Marguá, I. Queralt, R. Van Grieken, Sample preparation for X-ray fluorescence analysis. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, UK, 2016, pp. 1–25. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a6806m.pub3>.
- [7] R. Dalipi, E. Marguá, L. Borgese, L.E. Depero, Multi-element analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry, *Food Chem.* 218 (2017) 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.022>.
- [8] H. Gallardo, I. Queralt, J. Tapias, L. Candela, E. Marguá, Bromine and bromide content in soils: analytical approach from total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Chemosphere* 156 (2016) 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.136>.
- [9] E. Marguá, R. Van Grieken, C. Fontàs, M. Hidalgo, I. Queralt, Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques, *Appl. Spectrosc. Rev.* 45 (2010) 179–205. <https://doi.org/10.1080/05704920903584198>.
- [10] E. Marguá, B. Zawisza, R. Sitko, Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 53 (2014) 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.09.009>.
- [11] E. Marguá, J.C. Tapias, A. Casas, M. Hidalgo, I. Queralt, Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of benchtop total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Chemosphere* 80 (2010) 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.027>.
- [12] F. Bilo, L. Borgese, G. Pardini, E. Marguá, A. Zacco, R. Dalipi, S. Federici, M. Bettinelli, M. Volante, E. Bontempi, L.E. Depero, Evaluation of different quantification modes for a simple and reliable determination of Pb, Zn and Cd in soil suspensions by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 34 (2019) 930–939. <https://doi.org/10.1039/C9JA00040B>.
- [13] C. Parsons, E. Marguá, E. Pili, G.H. Floor, G. Roman-Ross, L. Charlet, Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: considerations for sample preparation and measurement conditions, *J. Hazard Mater.* 262 (2013) 1213–1222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.001>.
- [14] R. Schramm, Use of X-ray fluorescence analysis for the determination of rare earth elements, *Phys. Sci. Rev.* 1 (2016) <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0061>.
- [15] H. Hoefler, C. Strel, P. Wobrauschek, M. Ovari, G. Zaray, Analysis of low Z elements in various environmental samples with total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry, *Spectrochim. Acta B Atom Spectrosc.* 61 (2006) 1135–1140. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.07.005>.
- [16] I. Ramos, I.M. Pataco, M.P. Mourinho, F. Lidon, F. Reboredo, M.F. Pessoa, M.L. Carvalho, J.P. Santos, M. Guerra, Elemental mapping of biofortified wheat grains using micro X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta B Atom Spectrosc.* 120 (2016) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.03.014>.
- [17] H. Gallardo, I. Queralt, J. Tapias, M. Guerra, M.L. Carvalho, E. Marguá, Possibilities of low-power X-ray fluorescence spectrometry methods for rapid multielemental analysis and imaging of vegetal foodstuffs, *J. Food Compos. Anal.* 50 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.04.007>.
- [18] G. Gunchin, M. Manousakas, J. Osan, A.G. Karydas, K. Eleftheriadis, S. Lodoysamba, D. Shagjamba, A. Migliori, R. Padilla-Álvarez, C. Strel, I. Darby, Three-Year Long Source Apportionment Study of Airborne Particles in Ulaanbaatar Using X-Ray Fluorescence and Positive Matrix Factorization, *Aerosol Air Qual. Res.* 19(2019)1056–1067. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.09.0351>.
- [19] COST INNOVATIVE GRANT IG18130, AIR-CAL, Air particulate reference material for elemental quantification and calibration procedures (<https://enforcetxrf.eu/ig18130/>), 2024–2025.
- [20] E. Marguá, M. Hidalgo, I. Queralt, K. Van Meel, C. Fontàs, Analytical capabilities of laboratory, benchtop and handheld X-ray fluorescence systems for detection of

metals in aqueous samples pre-concentrated with solid-phase extraction disks, *Spectrochim. Acta B Atom. Spectrosc.* 67 (2012) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.12.004>.

[21] S. Pessanha, E. Marguá, M.L. Carvalho, I. Queralt, A simple and sustainable portable triaxial energy dispersive X-ray fluorescence method for in situ multielemental analysis of mining water samples, *Spectrochim. Acta B Atom. Spectrosc.* 164 (2020) 105762. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105762>.

[22] G. Elias, E. Marguá, S. Díez, C. Fontàs, Polymer inclusion membrane as an effective sorbent to facilitate mercury storage and detection by X-ray fluorescence in natural waters, *Anal. Chem.* 90 (2018) 4756–4763. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b05430>.

[23] D. Chillè, E. Marguá, E. Anticó, C. Foti, C. Fontàs, Facilitating inorganic arsenic speciation and quantification in waters: Polymer inclusion membrane preconcentration and X-ray fluorescence detection, *Anal. Chim. Acta* 1324 (2024) 343098, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.343098>.

[24] A. Baranik, A. Gagor, I. Queralt, E. Marguá, R. Sitko, B. Zawisza, Ceria nanoparticles deposited on graphene nanosheets for adsorption of copper(II) and lead(II) ions and of anionic species of arsenic and selenium, *Microchim. Acta* 185 (2018) 264. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2806-6>.

[25] E. Marguá, G.H. Floor, M. Hidalgo, P. Kregsamer, G. Román-Ross, C. Strelí, I. Queralt. Analytical possibilities of total reflection X-ray spectrometry (TXRF) for trace selenium determination in soils, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7744–7751. <https://doi.org/10.1021/ac101615w>.

[26] E. Marguá, M. Sagué, I. Queralt, M. Hidalgo, Liquid phase microextraction strategies combined with total reflection X-ray spectrometry for the determination of low amounts of inorganic antimony species in waters, *Anal. Chim. Acta* 786 (2013) 8–15, <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.05.006>.