



**Universidad de Chile**

Facultad Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Inorgánica y Analítica

Laboratorio de Química Ambiental

**COMPARACIÓN DE CORRECCIÓN TEÓRICA DE EFECTO  
MATRIZ, ANÁLISIS DE INTERFERENCIAS Y  
CORRECCIÓN POR COMPENSACIÓN PARA EQUIPOS  
PORTÁTILES DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN  
MINERALES Y SUELOS.**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

**ALIOSHA ANDRO W. BAZAES  
CASANOVA**

PATROCINANTE

M. Sc. INES AHUMADA TORRES

DIRECTORES DE TESIS

M. Sc. INES AHUMADA TORRES

ISEL CORTES NODARSE

## II. AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Centro Nacional del Medio Ambiente por la oportunidad brindada, especialmente a la Dra. Isel Cortes quien apoyó inicialmente este proyecto. Así como a toda la gente que conocí allí y que fueron un gran apoyo: Johan Heyer, Pamela Barra, Viviana Riveros, Patricia Ayala y Yasna Acevedo. Muchísimas gracias por los ánimos, la enseñanza, las correcciones y las ideas.

A la Dra. Inés Ahumada Torres por todo, desde el patrocinio al principio hasta el recibirme en el Laboratorio de Química Ambiental al final. Su apoyo, guía y consejo fueron inestimables. Así como a todo el Laboratorio de Química Ambiental por recibirme con los brazos abiertos, especialmente a Carlos Muñoz y Claudio Leiva por todas esas conversaciones y gratos momentos.

A los chicos de La Orden del Mechero Calado, por brindar esos necesarios momentos de relajación que tan escasos son en estos tiempos. Son muchos para nombrarlos, pero todos son especiales y los tengo presente.

A Nicole Soublette. Gracias por las mediciones, la información, las largas conversaciones, los cafés y todo el tiempo que gastaste enseñándome, corrigiéndome, escuchándome, apoyándome y subiéndome el ánimo cuando creía que todo estaba perdido. Sin ti nunca hubiese terminado.

A mis amigos de siempre, Roberto Mercado, Luis Felipe Castillo y Constanza Cifuentes por todos estos años. Es mucho lo que hemos pasado juntos, necesitaría muchas hojas para agradecerles todo lo que han hecho por mí.

A mi familia, Bernardo, Myriam y Alexis. Por su comprensión, amor, apoyo y sobretodo paciencia. Sin ustedes nunca lo hubiese logrado. Les agradezco toda la paciencia, sé que ha sido demasiado tiempo, pero al final todo da frutos. Los amo.

Finalmente a mi novia Diana. Es demasiado lo que debo agradecerle como para expresarlo con palabras. Simplemente gracias por estar conmigo. Te amo. Estrellas binarias, nunca lo olvides.

### III. ÍNDICE GENERAL

II. AGRADECIMIENTOS.....	II
III. ÍNDICE GENERAL.....	III
IV. ÍNDICE DE TABLAS.....	V
V. ÍNDICE DE FIGURAS .....	VII
VI. RESUMEN .....	VIII
VII. SUMMARY .....	IX
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Minería y contaminación.....	1
1.2 Rayos X.....	2
1.3 Fluorescencia de Rayos X.....	3
1.3.1 Bases del método.....	3
1.3.2 Interferencias y medidas anómalas.....	5
1.3.2.1 Picos fantasma o “Artifact peaks” .....	5
1.3.3.2 Interferencias .....	8
1.3.3 Análisis cuantitativo .....	9
1.4 Hipótesis del estudio.....	11
2. OBJETIVOS.....	11
2.1 Objetivo general.....	11
2.2 Objetivos específicos.....	11
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	11
3.1 Materiales de laboratorio .....	11
3.2 Reactivos.....	12
3.3 Equipos .....	12
3.4 Software .....	13
3.5 Descripción de los equipos .....	14
3.5.1 Bruker S1 Turbo <sup>SD</sup> .....	14
3.5.2 Olympus Innov-X X-5000.....	14
3.6 Métodos.....	15
3.6.1 Determinación de concentración de los analitos en material base. ....	15
3.6.2 Preparación de muestras fortificadas.....	16
3.6.3 Comprobación de homogeneidad de las muestras fortificadas .....	17
3.6.4 Medición de muestras por XRF.....	17
3.6.5 Análisis de muestras fortificadas por espectroscopia de absorción atómica ...	18

3.6.6 Comparación de equipos de XRF y determinación de corrección por compensación .....	19
3.6.7 Validación de los métodos .....	20
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	22
4.1 Material base .....	22
4.2 Muestras fortificadas.....	23
4.3 Comparación de equipos de XRF, determinación de corrección por compensación y validación.....	27
4.3.1 Comparación de equipos de XRF .....	27
4.3.1.1 Comparación directa entre los dos equipos mediante regresión de Passing-Bablok.....	27
4.3.1.2 Comparación con método de referencia.....	30
4.3.2 Corrección por compensación y validación .....	38
5 CONCLUSIONES .....	46
6. REFERENCIAS .....	47
7. ANEXOS.....	50
Anexo 1 .....	50
Anexo 2 .....	51
Anexo 3 .....	54
Anexo 4 .....	55

## IV. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Algoritmos de corrección teórica para calibración y sus aplicaciones.....	10
Tabla 2: Programa de digestión para material base.....	16
Tabla 3: Concentraciones de fortificación. ....	16
Tabla 4: Programa de digestión para AAS. ....	18
Tabla 5: Concentraciones de los analitos en material base. ....	22
Tabla 6: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Cd. ....	24
Tabla 7: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Co. ....	24
Tabla 8: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Cr. ....	24
Tabla 9: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Cu. ....	25
Tabla 10: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Pb. ....	25
Tabla 11: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Ni. ....	25
Tabla 12: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Pb. ....	26
Tabla 13: Resultados de regresión de Passing-Bablok. ....	30
Tabla 14: Valores de pendiente, intercepto y $R^2$ para regresión lineal de los tres métodos para Cd.....	32
Tabla 16: Valores de pendiente, intercepto y $R^2$ para regresión lineal de los tres métodos para Cr. ....	34
Tabla 17: Valores de pendiente, intercepto y $R^2$ para regresión lineal de los tres métodos para Cu.....	34
Tabla 18: Valores de pendiente, intercepto y $R^2$ para regresión lineal de los tres métodos para Ni.....	35
Tabla 19: Valores de pendiente, intercepto y $R^2$ para regresión lineal de los tres métodos para Pb.....	36
Tabla 20: Valores de pendiente, intercepto y $R^2$ para regresión lineal de los tres métodos para Pb.....	37
Tabla 21: Resultados de modelos de ajuste para corrección por compensación. ....	38
Tabla 22: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cd en suelos para métodos corregidos y sin corregir. ....	39
Tabla 23: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cd en mineral para métodos corregidos y sin corregir.....	39
Tabla 24: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Co en suelos para métodos corregidos y sin corregir. ....	40

Tabla 25: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Co en mineral para métodos corregidos y sin corregir.....	40
Tabla 26: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cr en suelos para métodos corregidos y sin corregir.....	41
Tabla 27: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cr en mineral para métodos corregidos y sin corregir.....	41
Tabla 28: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cu en suelos para métodos corregidos y sin corregir. ....	42
Tabla 29: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cu en mineral para métodos corregidos y sin corregir.....	42
Tabla 30: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Ni en suelos para métodos corregidos y sin corregir. ....	43
Tabla 31: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Ni en mineral para métodos corregidos y sin corregir.....	43
Tabla 32: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Pb en suelos para métodos corregidos y sin corregir. ....	44
Tabla 33: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Pb en mineral para métodos corregidos y sin corregir.....	44
Tabla 34: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Zn en suelos para métodos corregidos y sin corregir.....	45
Tabla 35: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Zn en mineral para métodos corregidos y sin corregir. ....	45

## V. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Rango de longitud de onda para rayos X. ....	3
Figura 2: Esquema básico de tubo de rayos X. ....	4
Figura 3: Proceso de liberación de rayos X específicos. ....	4
Figura 4: Espectro con interferencia tipo Bremsstrahlung ....	6
Figura 5: Espectro con picos de Rayleigh ....	6
Figura 6: Espectro con picos de Compton. ....	7
Figura 7: Espectro con picos de suma para Fe. ....	7
Figura 8: Espectro con Picos de escape para Pb. ....	8
Figura 9: Equipo Bruker S1 Turbo <sup>SD</sup> . ....	14
Figura 10: Equipo Olympus Innov-X X-5000. ....	15
Figura 11: Picos fantasma en espectro de material base en equipo Bruker. ....	23
Figura 12: Interferencia espectral de Fe con Co para fortificación de 100 y 1000 mg·Kg <sup>-1</sup> de Co. ....	27
Figura 13: Regresiones de Passing-Bablok para Cd, Co, Cr y Cu. ....	28
Figura 14: Regresiones de Passing-Bablok para Ni, Pb y Zn. ....	29
Figura 15: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Cd. ....	31
Figura 16: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Co. ....	32
Figura 17: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Cr. ....	33
Figura 18: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Cu. ....	34
Figura 19: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Ni. ....	35
Figura 20: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Pb. ....	36
Figura 21: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Zn. ....	37

## VI. RESUMEN

La determinación de metales pesados en suelos y sedimentos puede presentar dificultad, debido a la alta complejidad que puede tener la matriz. La presencia de materia orgánica, la cual tiende a interferir en las medidas instrumentales, así como la tipología del terreno hacen necesaria la utilización de técnicas de extracción las cuales consumen solventes y tiempo, además de aumentar el número de pasos antes de la medición, lo cual deja el análisis expuesto a la posibilidad de aumentar el error y, por tanto, obtener valores de baja confiabilidad. Es en este esquema, en el que el uso de métodos tales como la fluorescencia inducida por rayos X (FRX), presenta un avance considerable. La escasa o nula preparación de la muestra y la rapidez del análisis complementado con la aparición de equipos de FRX portátiles (pFRX) que permiten el mismo tipo de medición, en terreno, ha posicionado a este método como poderoso en la Química Analítica, tanto en el ámbito comercial como medioambiental.

Sin embargo esta técnica, presenta una gran complicación ya que su uso es principalmente semicuantitativo, con una alta presencia de interferencias que ponen en duda su utilización como una metodología determinante, dentro del amplio espectro de métodos utilizables. Es en este aspecto que la utilización de correcciones teóricas de efecto matriz y el uso de coeficientes de influencia, tiene un gran impacto sobre su utilización. La corrección por parámetros fundamentales (FP), normalización Compton y métodos de compensación, son los más utilizados para obtener análisis cuantitativos y confiables, no obstante, estas correcciones teóricas, salvo la utilización de métodos de compensación, dependen netamente del fabricante del equipo, variando de un proveedor a otro y siendo muchas veces parámetros inamovibles de los cuales se entrega poca información. Considerando como hipótesis de estudio, que las correcciones teóricas de efecto matriz de fábrica que traen los equipos, pueden presentar divergencias que afectan las mediciones. ,Se realizó la comparación de un equipo de pFRX Bruker, modelo S1 TURBO<sup>SD</sup> con otro equipo de pFRX Olympus, modelo Innov-X X-5000, ambos con sus correcciones de efecto matriz de fábrica, para 7 elementos en un amplio rango de concentraciones, la búsqueda de interferencias y sus posibles razones y correcciones por compensación para ambos equipos, de manera de observar si mediante este tipo de corrección se puede lograr una mejor calidad de las mediciones.



## VII. SUMMARY

### **Comparison of matrix effect theoretical corrections, analysis and compensation correction for interferences for portable x-ray fluorescence equipment in mineral and soils.**

Heavy metals determination in soils and sediments, may have difficulty due to the high complexity of the matrix may have. The presence of organic matter, which tends to interfere with instrumental measurements, as well as the type of terrain, make it necessary the use of extraction techniques which require solvents and time, well as increasing the number of steps before the measurement, leaving the analysis set out to the possibility of increasing the error, and thus obtain low reliability values. In this scheme is that the use of methods such as X-ray fluorescence (XRF) presents a considerable advance. The little or no sample preparation and speed coupled with the emergence of portable equipment (pXRF) that allow the same type of measurement in field, has positioned this as a powerful technique in analytical chemistry, both commercially and environmentally.

However, this technique presents a major complication because their use is mainly semiquantitative, with a high presence of interference that cast doubt on its use as a determinant methodology within the broad range of methods which can be used. It is here that the use of theoretical matrix effect corrections and the use of compensation methods have a great impact on their use. The correction by fundamental parameters (FP), Compton normalization and compensation methods are the most used to obtain reliable quantitative analysis, however, these theoretical corrections, except the use of compensation methods, purely depend of the equipment manufacturer, varying from one provider to another and being often immovable parameters of which little information is delivered. Considering as a working hypothesis that the factory theoretical matrix effect corrections that bring the equipment may have differences that affect the measurements. Comparison was performed between of a of pFRX Bruker, model S1 TURBO<sup>SD</sup> with another pFRX Olympus, model Innov-X X-5000, both with their factory matrix effect corrections, to 7 elements in a wide range of concentrations, the interferences search and their possible sources and a compensation corrections for both equipment, in order to see if using this type of correction can achieve a better quality of measurements.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Minería y contaminación

Chile es un país eminentemente minero, con una productividad en el área que aumenta continuamente. Sólo en el año 2011 se produjeron en el país más de 5 millones de toneladas métricas de contenido fino de cobre, más de 3 millones de toneladas más que el año 2003. Así mismo ocurre con el oro y molibdeno, los cuales aumentaron su producción en un 16,7% y en un 38,1% respectivamente entre el periodo 2002-2011<sup>1</sup>. Considerando solamente la gran minería del cobre, los ingresos entre enero y septiembre del 2011 ascendieron a más de 39 mil millones de dólares<sup>2</sup>. Esto explica la gran importancia para la economía a nivel país de esta actividad. Sin embargo desde un principio no ha existido una correcta legislación medioambiental. Esta se ha ido desarrollando de forma paralela e independiente al Código de Minería, siendo la excepción lo ocurrido durante la década de 1990<sup>3</sup>. Hitos son en este aspecto, la promulgación del Decreto N° 185 del Ministerio de Minería, el cual busca regular las fuentes de contaminación de aire, el decreto N°1.583 del Ministerio de Salud que definió el límite de contaminación del aire en la Región Metropolitana y la adhesión al Convenio de Basilea para el control del tránsito interfronterizo de residuos peligrosos. Todos promulgados el año 1992, mientras que, el año 1994, la promulgación de la Ley N° 19.300 de Bases del Medio Ambiente, obligó a las actividades mineras a seguir evaluaciones de impacto ambiental. En la década siguiente la refundición del Reglamento de Seguridad Minera en el año 2002, la que incluye en los artículos 67, 68, 69 y 70, los llamados artículos de obligaciones ambientales, y posteriormente la creación del Ministerio y superintendencia del Medio Ambiente, creado por la Ley N° 20.417 promulgada el año 2010, han sentado la base para una mayor regulación y normalización en esta materia. Sin embargo, a pesar de todas estas regulaciones, la presencia de metales pesados en suelos es un problema real y tangible: En tiempos en los que la gestión medioambiental no era una preocupación, la eliminación de desechos mineros tenía poca o nula regulación, por lo que no es de extrañar la alta contaminación de suelos en sectores donde existen distintos enclaves mineros, tanto en función como abandonados. Así mismo no hay que olvidar la presencia de tranques de relave, los cuales, a pesar del

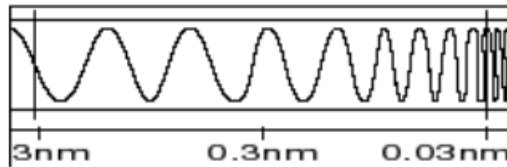
decreto supremo N° 248, “Aprueba reglamento para la aprobación de proyectos de diseño, construcción, operación y cierre de depósitos de relaves”, del año 2006, pueden presentar accidentes, mal manejo o hasta errores de diseño, esto sin contar los existentes antes del decreto supremo N° 86, “Reglamento de construcción y operación de Tranques de Relave”, del año 1970, los cuales podían ser simplemente abandonados. Esto se traduce en una potencial fuente de contaminantes que pueden dañar tanto el ecosistema como la salud de las poblaciones adyacentes. Ejemplificando, se pueden encontrar tres relaves abandonados en la tercera región, la planta Rio Huasco, la planta Ojancos y la planta La Higuera, siendo el más riesgoso para la salud de la población el de la planta Ojancos, ubicado casi en el centro de Copiapó y que invade barrios habitados, como “El Palomar”<sup>4</sup> Según datos entregados por el Sernageomin, son 14 las faenas mineras abandonadas más riesgosas en todo el país, siendo la planta Ojancos una de ellas<sup>5</sup>.

Es en este escenario en el que el uso de técnicas analíticas, tanto para la determinación de contaminantes como para la producción minera, cobra real importancia. No es de extrañar el uso y desarrollo de técnicas analíticas para la detección y cuantificación de metales pesados en suelos, minerales y relaves. En estos momentos se cuenta con un vasto arsenal analítico que puede ser empleado en la determinación de metales en esta clase de matrices, sin embargo, muchas de estas técnicas requieren el uso de instrumentación de alto costo y consumo, sin contar los procesos para la eliminación de interferentes en las mediciones, lo que lo hace un trabajo arduo y que requiere una gran cantidad de tiempo. Es por esto que la búsqueda de métodos analíticos de menor costo y alta confiabilidad es ampliamente necesaria. Es en este aspecto en que la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF), un método rápido, no destructivo, de bajo costo y de baja preparación de muestras, destaca, tanto en determinaciones medioambientales como en procesos de producción minera.

## **1.2 Rayos X**

Se denominan rayos X a la radiación electromagnética comprendida entre los 0,01 y los 10 nanómetros de longitud de onda. Es una radiación de alta frecuencia, desde los 30 petahertz hasta los 30 exahertz, y, por lo tanto, alta energía, comprendida entre los 100 eV a los 100 keV. Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen,

descubrimiento que le valió el primer premio Nobel el año 1901.<sup>6</sup> En la figura 1 se muestra el rango de longitud de onda para los rayos X.



**Figura 1: Rango de longitud de onda para rayos X.**

Las aplicaciones de los rayos X son variadas, siendo las más conocidas, las utilizadas en el ámbito de la salud, tales como la radiografía, la tomografía computarizada, la fluoroscopia y la radioterapia. En el ámbito científico, su uso es muy amplio, tal como son la microscopía de rayos X, la cristalografía de rayos X, la astronomía de rayos X y la fluorescencia de rayos X entre otros.

### **1.3 Fluorescencia de Rayos X**

#### **1.3.1 Bases del método<sup>7,8</sup>**

Los equipos de XRF están constituidos de tres partes: el generador de rayos X o fuente primaria, el espectrómetro y los detectores. La fuente primaria puede consistir en isótopos radiactivos con decaimiento espontáneo o en un tubo de rayos X. En este último tipo de fuente, los electrones de alta energía son generalmente producidos por un filamento incandescente de tungsteno (cátodo), los cuales son acelerados por un campo eléctrico positivo producido en el ánodo, generalmente hecho de Cr, Rh, W, Ag, Au o Mo, estos electrones acelerados chocan con el blanco metálico desacelerándose bruscamente y generando distintos tipos de radiación por las interacciones, que se generan entre los átomos del blanco y los fotoelectrones acelerados. En la figura 2 se presenta un esquema de un tubo de rayos X.

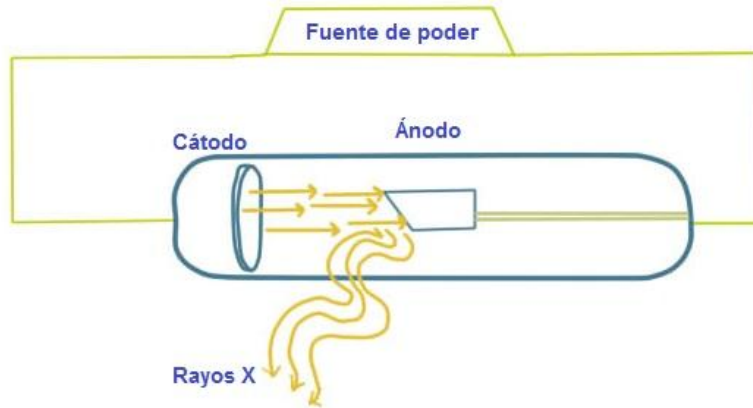


Figura 2: Esquema básico de tubo de rayos X.

Las interacciones predominantes son la dispersión y desaceleración de los fotoelectrones por efecto de los altos campos eléctricos, que se encuentran en los átomos del blanco, lo que produce una radiación de amplio ancho de banda llamada “continuo” o Bremsstrahlung, las interacciones con electrones de la capa externa, tanto elásticas sin pérdida de energía, llamada dispersión Rayleigh, como inelástica con pérdida de energía, llamada dispersión Compton. Sin embargo una pequeña porción de fotoelectrones lograrán remover un electrón de capa interna de su órbita, dejando el átomo ionizado. Entonces, para recuperar la estabilidad, un electrón de capa externa llenará la vacancia generada liberando un cuanto de rayos X, cuanto que tendrá una energía específica según la vacancia llenada. En la figura 3 se presenta un esquema básico del proceso de liberación de rayos X específicos.

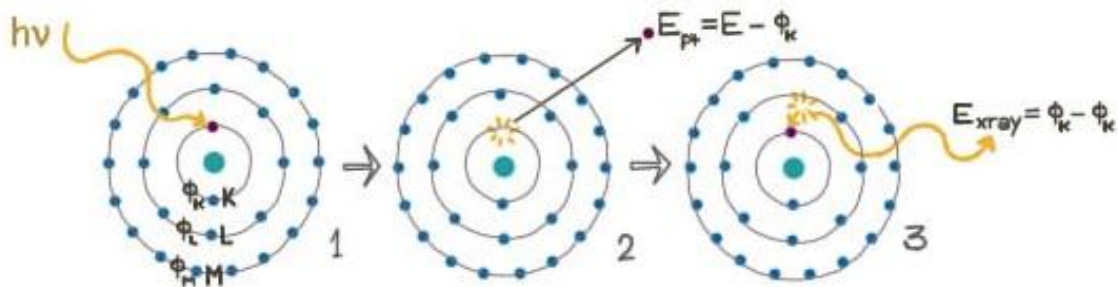


Figura 3: Proceso de liberación de rayos X específicos.

El blanco metálico se encuentra posicionado de manera tal que, al producirse la radiación de rayos X, esta sea dirigida al espectrómetro, donde se encuentra la muestra. Dependiendo del tipo de blanco metálico, la energía de los fotones de rayos X hará que sean capaces de interactuar de la misma forma con un amplio número de elementos, emitiendo nuevos fotones de rayos X con energías características para cada átomo, estos nuevos fotones de rayos X, llegan a un detector, normalmente contadores proporcionales o detectores de estado sólido, que los convierte en pulsos de voltaje mediante la ionización de átomos del detector. La carga generada es proporcional a la energía del fotón incidente, por lo que según la energía incidente y la tasa de conteo se puede finalmente traducir dichas energías en elementos y concentraciones.

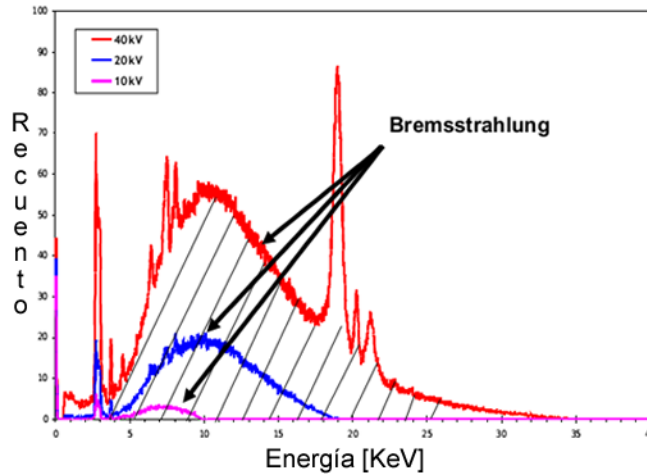
### **1.3.2 Interferencias y medidas anómalas<sup>9,10</sup>**

Las interferencias y medidas anómalas que presentan los equipos de XRF se pueden dividir en 2 tipos: Picos fantasmas o “artifact peaks” e interferencias. Los primeros surgen de las fuentes primarias de rayos X y de los procesos de detección, mientras que los segundos pueden surgir de solapamientos en las líneas espectrales o por interacciones de distintos elementos presentes en la muestra.

#### **1.3.2.1 Picos fantasma o “Artifact peaks”**

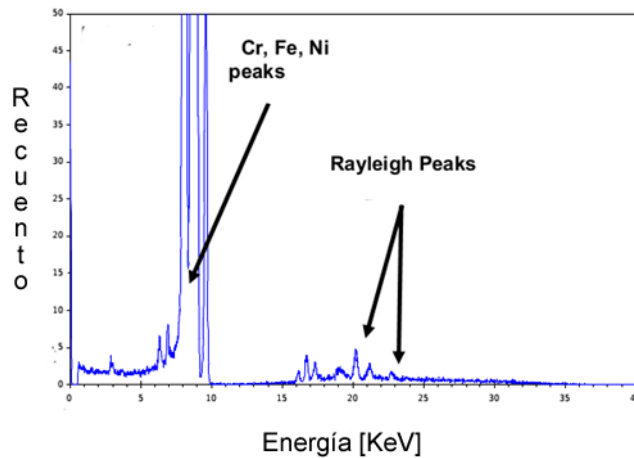
Los picos fantasmas provenientes de las fuentes primarias de rayos X son tres:

- Bremsstrahlung: Es un pico ancho producido por la retrodispersión de los rayos X primarios desde la muestra hacia el detector. Puede aparecer en todos los espectros de XRF, pero es prominente en muestras con baja densidad, las cuales producen una mayor dispersión de los rayos X. En la figura 4 se presenta el efecto que produce en los espectros la presencia de picos de Bremsstrahlung.



**Figura 4: Espectro con interferencia tipo Bremsstrahlung**

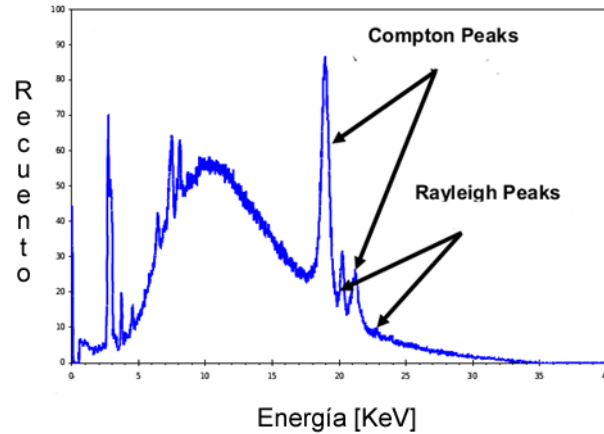
- Rayleigh: Son picos débiles derivados del ánodo en la fuente de rayos X. Es producido por la dispersión elástica de los fotoelectrones con el ánodo de la fuente. Puede aparecer en todos los espectros obtenidos por un equipo en particular, dependiendo del material con el que está hecho el ánodo. Es prominente en muestras de alta densidad. En la figura 5 se presenta un ejemplo de espectro de XRF con la presencia de picos de Rayleigh.



**Figura 5: Espectro con picos de Rayleigh**

- Compton: Son picos bastante intensos derivados del ánodo en la fuente de rayos X. Son producidos por la dispersión inelástica de los fotoelectrones con el ánodo de la fuente, proceso en el cual existe pérdida de energía, por lo tanto se

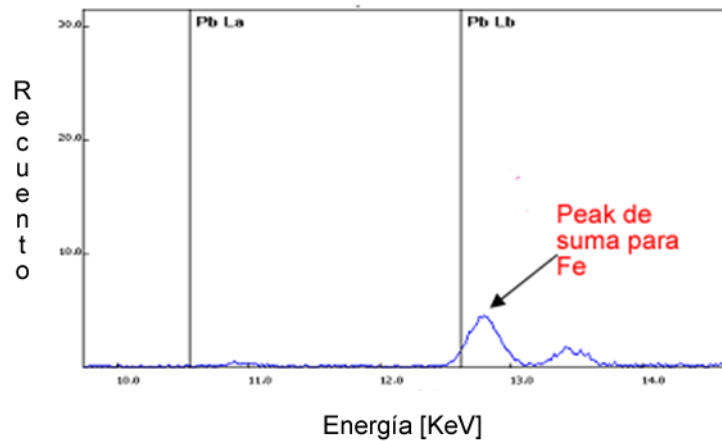
presentan a energías ligeramente menores que los picos característicos. Puede aparecer en todos los espectros obtenidos por un equipo en particular, dependiendo del material con el que está hecho el ánodo. Es prominente en muestras de baja densidad. En la figura 6 se presenta un espectro de XRF con la presencia de picos de Compton.



**Figura 6: Espectro con picos de Compton.**

Los picos provenientes de los procesos de detección son 2:

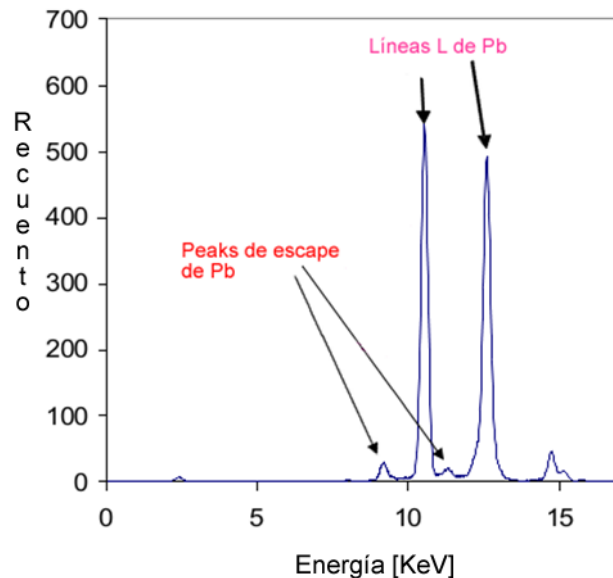
- De suma: Se producen por la llegada de dos fotones al detector exactamente al mismo tiempo, lo que produce que se sumen las energías. Son prominentes en muestras con alta concentración de un elemento. En la figura 7 se presenta un espectro de XRF con la presencia de picos de suma.



**Figura 7: Espectro con picos de suma para Fe.**



- De escape: Se debe a la absorción de cierta parte de la energía del fotón incidente por parte de los átomos del detector, esto produce picos no característicos para ningún elemento, por lo que son fácilmente reconocibles. Son prominentes en muestras con alta concentración de un elemento. En la figura 8 se presenta un espectro de XRF con picos de escape.



**Figura 8: Espectro con Picos de escape para Pb.**

### 1.3.3.2 Interferencias

Son principalmente de dos tipos: Solapamiento de líneas espectrales y efecto matriz.

El solapamiento ocurre cuando las energías específicas de dos analitos se encuentran demasiado cercanas y una de ellas oculta total o parcialmente a la otra. La resolución de los equipos permite distinguir entre señales que pueden dar pie a confusión, a medida que aumenta la resolución es posible diferenciar picos de energía cercanos que a menor resolución podrían llegar a confundirse. Los solapamientos típicos se presentan en el anexo 1.

Las interacciones que ocurren dentro del llamado efecto matriz son principalmente, el realce y disminución de las señales. El realce, se produce cuando los fotones característicos emitidos por algún analito de la muestra, tienen suficiente energía como para lograr excitar otro analito de la misma. Esto produce una disminución de la señal del

primer analito y el consiguiente aumento en la señal del segundo. En general este tipo de absorciones de los fotones característicos son en el orden de  $Z \pm 2$  para los elementos de transición, mientras que para la mayoría de los otros elementos es de  $Z \pm 1$ . Generalmente el detonante para este tipo de comportamiento son concentraciones demasiado dispares entre analitos dentro de las muestras. El analito en alta concentración, genera una mayor cantidad de fotones característicos, los cuales tienen una mayor probabilidad de interactuar con los analitos que se encuentran en baja concentración. Así mismo existen casos atípicos, los cuales no tienen que ver con el número atómico de los elementos, sino con las energías secundarias que pueden ser excitadas por los fotones de otros analitos. Estos casos son bien conocidos y se encuentran documentados dentro de bibliografía especializada.<sup>11</sup>

### 1.3.3 Análisis cuantitativo<sup>8</sup>

La tasa de conteo de una energía característica depende de muchos factores, por ejemplo el tipo de muestra, su presentación, la matriz, la superficie de irradiación, el flujo y la distribución espectral, la disposición geométrica del espectrómetro, etc. La traducción de estas señales hace necesario la utilización de métodos teóricos basados en modelos matemáticos, los cuales involucran parámetros físicos básicos, como coeficientes de atenuación, probabilidades de transición, procesos de excitación y relajación, etc. Debido a esto, son llamados métodos de Parámetros Fundamentales (FP), sin embargo hay que hacer notar que es necesaria la utilización de simplificaciones y supuestos para la utilización de estos modelos, tales como que cada rayo incidente es paralelo o que la muestra es perfectamente plana y homogénea. La calibración mediante FP utiliza aproximaciones iterativas para seleccionar la concentración de cada elemento, de manera que el espectro modelado coincida con el espectro obtenido por el equipo, tal como se mencionó anteriormente, esto se realiza utilizando los parámetros físicos básicos más toda la información conocida de cada elemento.

La cimentación de este método de calibración se encuentra en los trabajos de Sherman, Fujino<sup>12,13</sup> y Shiraiwa<sup>13</sup>. Actualmente existe una gran cantidad de algoritmos que son utilizados para distintos tipos de muestras<sup>8</sup>. Se presentan algunos de ellos en la Tabla 1.

**Tabla 1: Algoritmos de corrección teórica para calibración y sus aplicaciones.**

Método	Bulk	Capa única	Múltiples capas	Materiales no homogéneos
Coefficientes de influencia empíricos	Si	Muy limitado	No	No
Coefficientes de influencia teóricos	Si	No	No	No
Parámetros fundamentales clásico	Si	Si	Si	No
Montecarlo	Posible	Posible	Posible	Si

Sin embargo muchas veces estos algoritmos de corrección no son suficientes y es necesario utilizar métodos de corrección por compensación, los cuales se basan en la comparación con otros métodos, tales como espectroscopia de inducción de plasma acoplado (ICP-OES e ICP-AES) o espectroscopia de absorción atómica, tanto de llama (FLAA) como con horno de grafito (GFAA), así como también en la utilización del método de adición estándar o el uso de materiales certificados.<sup>15,16, 17,18, 19.</sup>

Cabe hacer notar, que cada proveedor de equipos de XRF incluye su variación o algoritmo de FP para los métodos de lectura de sus equipos, normalmente sin especificar cuál es la variación utilizada. Esto provoca que para equipos de proveedores distintos los resultados obtenidos puedan diferir de manera considerable. En equipos más completos, como son los llamados equipos de escritorio, la revisión y realización de correcciones puede ser realizada por un usuario capacitado que maneje la teoría del método, sin embargo para los equipos portátiles su capacidad en este sentido es limitada, reduciéndose solamente a realizar correcciones por compensación realizando comparación con un método de referencia o utilizando estándares certificados.

Es debido a esto que se realizó la cuantificación para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, por su interés tanto medioambiental como productivo, al utilizar dos equipos portátiles de fluorescencia de rayos X con sus respectivas correcciones teóricas de fábrica para observar las diferencias que se pueden producir, así como también si la utilización de los factores de corrección por compensación, produce cambios significativos en la cuantificación de estos analitos.

## **1.4 Hipótesis del estudio**

Las variaciones de los algoritmos de parámetros fundamentales presentes en los equipos portátiles de FRX generan diferencias relevantes en la cuantificación de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn a distintas concentraciones en muestras de suelo y mineral, por lo que requiere correcciones por compensación para superar estas diferencias.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

Determinar la necesidad de realizar correcciones por compensación para dos equipos portátiles de XRF que vienen con las correcciones teóricas de efecto matriz de fábrica para la determinación de metales en muestras de suelo y mineral.

### **2.2 Objetivos específicos**

1. Determinar diferencias relevantes en las mediciones de dos equipos portátiles de XRF (pXRF).
2. Determinar la necesidad de la realización de correcciones por compensación de los equipos de pXRF.
3. Validar el método.

## **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **3.1 Materiales de laboratorio**

- Matraces de aforo 10, 50, 100 mL, clase A, Merck.
- Pipeta aforada de 10 mL. No 7100, Pyrex.
- Pipetas Pasteur de 230 mm, Marienfeld.
- Navecillas de pesaje desechable de poliestireno.
- Frascos de polietileno de 25 mL con tapa a presión.

- Micropipetas Transferepetle 100-1000  $\mu\text{L}$ .
- Micropipetas Boeco 1-5 mL.
- Micropipetas Boeco 200-1000  $\mu\text{L}$ .
- Espátulas.
- Pincel.
- Crisoles de porcelana 25 mL, Nahita.
- Bolsas de polietileno de baja densidad. 4 x 25 cm. 0,3 mm grosor.
- Papel para pesar.
- Tamiz malla 60.

### 3.2 Reactivos

- Estándar de cobre 10000 mg  $\text{kg}^{-1}$ , Assurance
- Estándar de cadmio 10000 mg  $\text{kg}^{-1}$ , Assurance.
- Estándar de níquel 10000 mg  $\text{kg}^{-1}$ , Assurance.
- Estándar de cromo 10000 mg  $\text{kg}^{-1}$ , Assurance.
- Estándar de plomo 10000 mg  $\text{kg}^{-1}$ , Assurance.
- Estándar de cobalto 10000 mg  $\text{kg}^{-1}$ , Assurance.
- Estándar de zinc 10000 mg  $\text{kg}^{-1}$ , Assurance.
- Material base constituido por mezcla de mineral de ganga y suelo procedentes de la región de Antofagasta, Antofagasta Minerals.
- Ácido Nítrico 65% P.A., Merck.
- Ácido Fluorhídrico 40% P.A., Merck.
- Ácido clorhídrico fumante 37% P.A., Merck.
- Agua ultra pura Milli Q, Millipore.
- Estándar certificado de mineral de cobre, OREAS 903, ORE.
- Estándar certificado de mineral de cobre, OREAS 902, ORE.
- Estándar certificado de metales en suelos. SQC 001, lote 016485, RTC.

### 3.3 Equipos

- Analizador portátil de fluorescencia de rayos X Innov-X X-5000, Olympus.

- Analizador portátil de fluorescencia de rayos X S1 Turbo<sup>SD</sup>, Bruker.
- Balanza analítica Mettler Toledo NewClassic ML.
- Balanza analítica Precisa 125<sup>a</sup>, Precisa Balances.
- Espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES Perkin Elmer Optima 3300 XL
- Estufa para secado Thelco
- Molino centrífugo Retsch RM100.
- Mortero automático Retsch (Equilab) ZM 200.
- Mezclador tipo pantalón, motor Vematesa, tipo VTB 171 B.
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 1100 B.
- Lámpara de cátodo hueco AAS cobre, Heraeus.
- Lámpara de cátodo hueco AAS cadmio, Perkin Elmer.
- Lámpara de cátodo hueco AAS níquel, Perkin Elmer.
- Lámpara de cátodo hueco AAS cromo, Heraeus.
- Lámpara de cátodo hueco AAS plomo, Heraeus.
- Lámpara de cátodo hueco AAS cobalto, Perkin Elmer
- Lámpara de cátodo hueco AAS zinc, Perkin Elmer.
- Microondas de digestión. MLS 1200 Mega, Milestone.
- Placa calefactora Fisher Scientific.
- Placa calefactora Gerhardt Boun H52.

### 3.4 Software

- Microsoft Excel 2010.
- Statgraphics Centurion XVI.
- OriginPro 9.0
- S1PXRF

## 3.5 Descripción de los equipos

### 3.5.1 Bruker S1 Turbo<sup>SD</sup> 20

Consta de un tubo de rayos X de tipo cerámica metálica de 1 W que va desde los 2 a 60  $\mu$ A. Utiliza un ánodo de Ag fina lo que permite la medición de 25 elementos. Posee un detector SDD (Silicon Drift Detector) de 10 mm<sup>2</sup> con enfriamiento termoeléctrico con una resolución de ~145 eV a MnK $\alpha$ , el cual permite mantener una tasa de conteo de 100.000 cuentas por segundo.

La obtención de datos se realiza mediante un PDA IpaQ HP con/estilo A10040 con el software Bruker<sup>S1</sup>. Los espectros obtenidos pueden ser revisados mediante el software S1PXRF bajo el sistema operativo Windows.

Utiliza los métodos de cuantificación de FP, pasa/falla, auto, doble, universal<sup>TM</sup> y empírico.

En la figura 9 se presenta un equipo de pXRF Bruker S1 Turbo<sup>SD</sup>.



**Figura 9: Equipo Bruker S1 Turbo<sup>SD</sup>.**

### 3.5.2 Olympus Innov-X X-5000<sup>21</sup>

Consta de un tubo de rayos X de 10 W, que va desde los 10 a los 175  $\mu$ A que permite la medición de elementos desde el Mg hasta U. Utiliza tres ánodos: Rh, Ta y Ag.

El primero para la medición de elementos livianos, el segundo para metales pesados de transición y el tercero para el realce de los límites de detección para aplicaciones petroquímicas. Posee un detector SDD (Silicon Drift Detector) con enfriamiento termoeléctrico con una resolución  $<165$  eV a FWHM MnK $\alpha$ .

La obtención de datos se realiza mediante una pantalla LCD touch bajo Windows embedded CE. Los espectros obtenidos pueden ser revisados mediante el software Innov-X Systems bajo sistema operativo Windows.

Utiliza los métodos de cuantificación de FP, Normalización Compton, pareamiento espectral y empírico.

En la figura 10 se presenta un equipo de pXRF Olympus Innov-X X-5000.



**Figura 10: Equipo Olympus Innov-X X-5000.**

## **3.6 Métodos**

### **3.6.1 Determinación de concentración de los analitos en material base.**

Se tomaron 9 porciones de 300 mg de material base de distintas partes del recipiente. A cada una de las porciones se les realizó una digestión ácida por microondas.



La digestión ácida se realizó con 2 mL de ácido nítrico, 6 mL de ácido clorhídrico, 2 mL de ácido fluorhídrico y 1 mL de peróxido de hidrógeno. El programa de digestión se presenta en la Tabla 2

**Tabla 2: Programa de digestión para material base**

Potencia (W)	Tiempo (min)
200	6
400	6
600	8
Ventilación	2

Las muestras se dejaron enfriar por 24 horas y posteriormente se evaporaron en placas de teflón hasta aproximadamente 1 mL. Finalmente se filtró la muestra, se llevó a 25 mL con ácido nítrico al 1% y se midió mediante ICP-OES por triplicado.

### 3.6.2 Preparación de muestras fortificadas.<sup>22</sup>

Se preparó un total de 60 muestras de material base fortificadas. Con 9 muestras para cada elemento a excepción de Cu, con un total de 7 muestras, y Zn, con un total de 8 muestras. Las concentraciones de fortificación se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3: Concentraciones de fortificación.**

Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )						
Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
25	25	45	70	20	20	20
40	40	65	100	50	50	60
85	70	85	150	80	80	100
100	100	100	300	115	115	150
130	150	130	500	150	150	250
250	250	150	750	250	250	500
500	500	200	3000	500	500	750
750	750	500	-	750	750	1000
1000	1000	1000	-	1000	1000	-

Para la preparación de cada muestra se siguió el siguiente procedimiento:

Se midieron 10 mL de agua ultrapura y se dispuso en un crisol de 25 mL, se agregó una alícuota de estándar del elemento para lograr la fortificación deseada en el material base. Posteriormente se pesaron 10 g. de material base y se agregaron a la solución.

Las muestras fortificadas se secaron a 40° C por 48 horas, se retiraron de los crisoles y se procedió a la molienda mediante molino centrífugo. Una vez molida, se hizo pasar por un tamiz malla 60 y, finalmente, se homogeneizaron en un mezclador de pantalón a 12 rpm por un periodo de 25 minutos.

Las muestras se dividieron en 4 porciones de 2,5 g. aproximadamente y se guardaron en bolsas herméticas resellables.

### **3.6.3 Comprobación de homogeneidad de las muestras fortificadas<sup>23</sup>**

Se trasladó cada una de las 4 porciones de cada muestra fortificada a bolsas de polietileno de baja densidad y se analizaron mediante XRF con el equipo Bruker S1 Turbo<sup>SD</sup>. Para cada porción se realizaron 7 mediciones en sectores distintos de cada muestra. Finalmente se realizó un análisis de ANOVA con un 95% de confianza mediante el software Statgraphics Centurion XVI, comparando los resultados del analito fortificado para cada una de las 4 porciones.

En el caso de no obtener un resultado positivo a la comprobación, las 4 porciones se mezclaron nuevamente y se volvió a realizar el proceso de homogeneización con el mezclador de tipo pantalón. Transcurrido el proceso, se separó nuevamente en 4 porciones y se repitió el proceso de comprobación.

### **3.6.4 Medición de muestras por XRF**

Se realizaron 7 mediciones por muestra para cada equipo de XRF, tanto para los materiales de referencia como para las muestras fortificadas. De los 7 valores obtenidos se eliminaron los valores extremos. Para ambos equipos se utilizó el método de

cuantificación de FP. El tiempo de exposición a los rayos X fue de 90 segundos para ambos equipos. Sin embargo la diferencia en este aspecto estriba en que el equipo Olympus, divide el tiempo total de medición para la utilización de los tres ánodos que posee, utilizando cada uno de ellos durante 30 segundos, mientras que el equipo Bruker utilizó su único ánodo para toda la medición.

### **3.6.5 Análisis de muestras fortificadas por espectroscopia de absorción atómica**

Se eligieron 3 muestras fortificadas por cada analito correspondientes a concentración baja, media y alta. Se tomaron 200 mg de cada muestra y se les realizó una digestión ácida mediante microondas. El proceso de digestión fue realizado con 4 mL de ácido nítrico, 4 mL de ácido fluorhídrico y 2 mL de peróxido de hidrógeno, utilizando el programa que se presenta en la Tabla 4.

**Tabla 4: Programa de digestión para AAS.**

Potencia (W)	Tiempo (min)
250	5
400	5
500	10
Ventilación	2

Las muestras digeridas se dejaron enfriar a temperatura ambiente y luego fueron evaporadas en cápsulas de teflón hasta aproximadamente 1 mL. Luego se aforó a 10 mL con ácido clorhídrico 1 M. Las soluciones obtenidas fueron diluidas con ácido clorhídrico 1 M hasta obtener la concentración necesaria para ser medidas por Espectroscopia de Absorción Atómica de llama.

### 3.6.6 Comparación de equipos de XRF y determinación de corrección por compensación

Se realizó la comparación de ambos equipos desde dos enfoques distintos, primero realizando una comparación directa entre ambos y posteriormente realizando una comparación de cada equipo con un método de referencia.

Utilizando las mediciones obtenidas de las muestras fortificadas para ambos equipos se determinó si ambos difieren sustancialmente o son equiparables en las mediciones utilizando el método de comparación de Passing-Bablok debido a que esta considera que ambos métodos a estudiar pueden contener errores de medición. La utilización de este tipo de regresión sólo requiere que ambos métodos tengan medidas con distribución continua y que exista una relación lineal entre ambos métodos. Los criterios de comparación utilizados por esta metodología establecen que para que un método sea equiparable a otro, los límites de confianza al 95% deben incluir el valor 0 para el intercepto y el valor 1 para la pendiente de la curva de regresión obtenida.<sup>24,25</sup>

Posteriormente se buscó determinar si existían diferencias entre las mediciones obtenidas por ambos equipos de XRF y una metodología de referencia, en este caso Espectroscopia de Absorción Atómica, para estimar si existían discrepancias y el grado de estas. Para ello se utilizó la comparación de curvas de regresión lineal para los tres métodos.<sup>16,17,18,27,28</sup>

Para observar el grado de discrepancia entre ambos equipos y calcular los factores de corrección por compensación se utilizó el software OriginPro 9, utilizando las mediciones de cada equipo contra las mediciones realizadas por Espectroscopia de Absorción Atómica. Se utilizó un modelo de regresión lineal para definir las relaciones entre las mediciones obtenidas por AAS y XRF del tipo:

$$y = M \cdot x + c$$

En donde, “y” es la concentración corregida obtenida por XRF, “x” es la concentración obtenida por AAS, “M” es la pendiente y “c” es el intercepto de la curva obtenida. Los valores obtenidos de pendiente e intercepto, fueron ingresados en los equipos de XRF, los que se utilizaron para corregir las mediciones.

Finalmente, para los analitos que presentaron comportamientos anómalos, se realizó una inspección de los espectros obtenidos, para dilucidar si dichos comportamientos se deben a interferencias espectrales o de efecto matriz.

. La determinación de corrección por compensación se realizó utilizando los parámetros analíticos de exactitud, precisión y límites de detección y cuantificación como valores a optimizar con la corrección. Los valores obtenidos post corrección se compararon a los obtenidos pre corrección, de esta manera se puede determinar si la corrección se traduce en una mejora en la calidad de las mediciones.<sup>26</sup>

. La determinación de corrección por compensación se realizó utilizando los parámetros analíticos de exactitud, precisión y límites de detección y cuantificación como valores a optimizar con la corrección. Los valores obtenidos post corrección se compararon a los obtenidos pre corrección, de esta manera se puede determinar si la corrección se traduce en una mejora en la calidad de las mediciones.<sup>26</sup>

### **3.6.7 Validación de los métodos**

Se utilizaron las mediciones realizadas a materiales de referencia certificados para suelos y minerales para calcular los parámetros de sensibilidad, exactitud, repetibilidad y límites de detección y cuantificación. Los valores de concentración de los materiales de referencia se presenta en el anexo 4.

Las validaciones se realizaron utilizando los métodos corregidos y sin corregir, para observar las diferencias en la utilización de dicha corrección. El número de muestras medidas corresponden a n=10.

El parámetro de sensibilidad se obtuvo de la pendiente de las curvas de calibración obtenidas para cada equipo.

El parámetro de exactitud se obtuvo mediante el cálculo de porcentaje de recuperación, según:

$$\%R = \left( C_{exp} / C_{MR} \right) \cdot 100$$

Donde:

%R: Porcentaje de recuperación.

C<sub>exp</sub>: Concentración experimental obtenida.

C<sub>MR</sub>: Concentración en el material de referencia.

El parámetro de repetibilidad se obtuvo mediante el cálculo del porcentaje de coeficiente de variación, según:

$$\%CV = \frac{SD_{MR}}{\bar{X}_{MR}}$$

Donde:

%CV: Coeficiente de variación.

SD<sub>MR</sub>: Desviación estándar del material de referencia.

X<sub>MR</sub>: Promedio de las concentraciones en el material de referencia.

Los parámetros de límite de detección y cuantificación se obtuvieron según:

$$LD = 3,3 \cdot SD_B / S$$

$$LD = 10 \cdot SD_B / S$$

Donde:

LD: Límite de detección

LC: Límite de cuantificación.

SD<sub>B</sub>: Desviación estándar del material base.

S: Sensibilidad.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Material base

Los resultados obtenidos mediante ambos equipos de XRF e ICP para el material base de fortificación se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5: Concentraciones de los analitos en material base. <LD: Bajo límite de detección; NA: No aplica.**

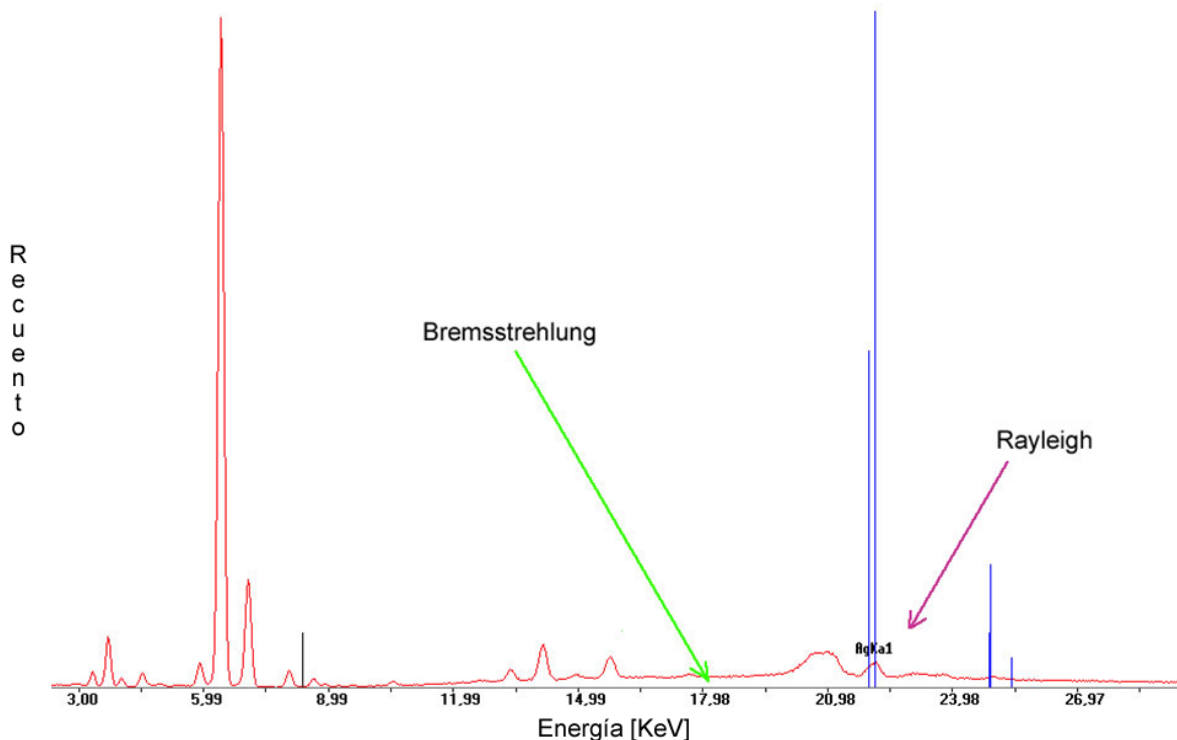
Analito	Concentración (mg kg <sup>-1</sup> )			Desviación estándar (mg kg <sup>-1</sup> )		
	Bruker	Olympus	ICP	Bruker	Olympus	ICP
<b>Cd</b>	27	<LD	0,3	18	NA	0,1
<b>Co</b>	45	19	19	2	2	1
<b>Cr</b>	29	25	24	22	7	3
<b>Cu</b>	41	25	10	1	3	1
<b>Ni</b>	<LD	<LD	14	NA	NA	1
<b>Pb</b>	51	59	54	5	2	1
<b>Zn</b>	194	163	135	6	2	11
As	28	36	3	3	8	1
Se	9	<LD	<LD	0	NA	NA
V	103	106	126	63	3	10
Al	NA	NA	5933	NA	NA	746
Mn	2182	2490	1738	81	28	44
Ag	<LD	<LD	0,6	NA	NA	0,2
Ba	629	768	216	310	39	12
Mo	<LD	<LD	<LD	NA	NA	NA
Be	NA	NA	<LD	NA	NA	NA
B	NA	NA	219	NA	NA	18
Fe	48528	47932	48231	546	294	421

Se pudo observar una gran discrepancia, ente instrumentos y en comparación a ICP-OES, en las concentraciones para casi todos los analitos estudiados (en negrita), a excepción de Cr para el equipo Olympus y Pb y Zn para ambos equipos.

El examen de los espectros para el equipo Bruker reveló un pequeño Bremsstrahlung y un pico de Rayleigh para Ag el cual no fue cuantificado por el equipo, no

se observaron picos de Compton, de suma, ni de escape. Se presenta uno de los espectros estudiados para el equipo Bruker en la figura 11.

No se realizó el examen para el equipo Olympus, por no contar con el software para la visualización de los mismos, sin embargo se realizó la inspección de las cuantificaciones obtenidas en busca de falsos positivos debido a picos de Rayleigh, obteniéndose resultados bajo el límite de detección para Rh y Ag.



**Figura 11: Picos fantasma en espectro de material base en equipo Bruker.**

#### **4.2 Muestras fortificadas.**

Los resultados de los test de homogeneización mediante ANOVA de las muestras fortificadas se presentan en el anexo 2. Se puede observar que todos los p-value son superiores a 0,05, por lo que no hay diferencia estadística entre los promedios de las 4 porciones a un 95% de confianza, según esto se concluyó que las muestras son homogéneas.<sup>23</sup>



Los valores de los promedios de las mediciones de ambos equipos para cada elemento se presentan en las Tablas 6 a la 12.

**Tabla 6: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Cd.**

Cd	Concentración experimental (mg kg <sup>-1</sup> )			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Bruker	SD B.	Olympus	SD O.
25	45	22	32	2
40	47	22	58	3
85	90	23	112	4
100	129	23	129	4
130	145	23	169	4
250	265	24	335	7
500	480	25	654	9
750	768	27	1061	14
1000	1027	28	1305	15

**Tabla 7: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Co.**

Co	Concentración experimental (mg kg <sup>-1</sup> )			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Bruker	SD B.	Olympus	SD O.
25	46	3	21	1
40	49	3	20	1
70	51	3	23	1
100	52	3	23	1
150	53	3	24	1
250	60	3	29	1
500	83	3	36	1
750	92	3	54	1
1000	104	4	54	1

**Tabla 8: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Cr.**

Cr	Concentración experimental (mg kg <sup>-1</sup> )			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Bruker	SD B.	Olympus	SD O.
45	100	55	65	6
65	93	54	83	7
85	110	56	106	7
100	128	55	124	7
130	161	56	142	7
150	175	56	156	7
200	234	58	225	8
500	480	63	506	10
1000	986	72	1004	14

**Tabla 9: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Cu.**

Cu	Concentración experimental (mg kg <sup>-1</sup> )			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Bruker	SD B.	Olympus	SD O.
70	127	13	90	4
100	161	14	121	4
150	204	14	152	4
300	354	19	295	6
500	547	22	464	7
750	770	26	691	9
3000	2998	49	2695	21

**Tabla 10: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Pb.**

Zn	Concentración experimental (mg kg <sup>-1</sup> )			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Bruker	SD B.	Olympus	SD O.
20	208	8	182	4
60	253	9	228	4
100	301	10	328	6
150	348	10	299	5
250	428	12	413	6
500	667	14	690	8
750	845	16	816	8
1000	998	17	986	10

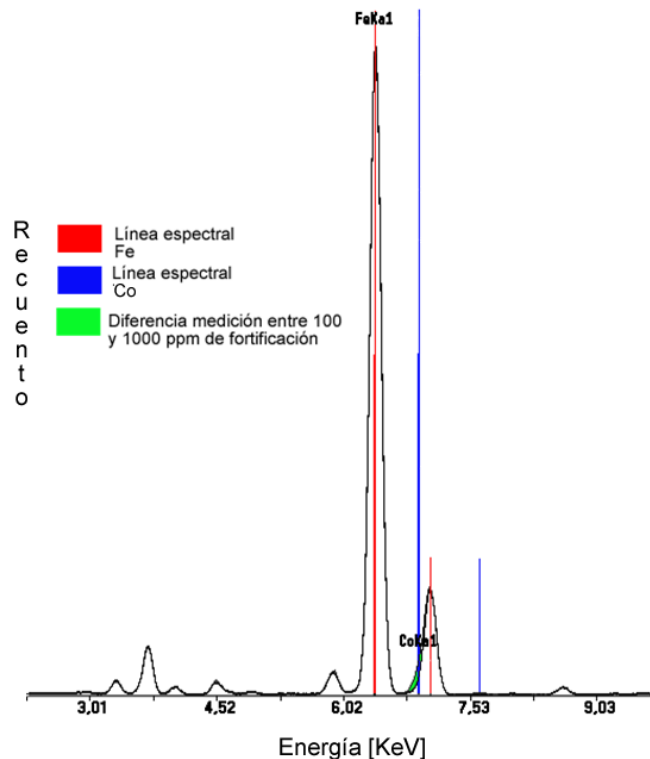
**Tabla 11: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Ni.**

Ni	Concentración experimental (mg kg <sup>-1</sup> )			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Bruker	SD B.	Olympus	SD O.
20	32	10	<LD	17
50	61	11	<LD	13
80	87	12	61	6
115	130	12	115	7
150	169	14	138	7
250	266	16	234	8
500	509	20	500	11
750	784	24	860	13
1000	1040	25	1049	14

**Tabla 12: Concentraciones medidas por XRF en muestras fortificadas con Pb.**

Pb	Concentración experimental (mg kg <sup>-1</sup> )			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Bruker	SD B.	Olympus	SD O.
20	67	14	81	2
50	95	14	111	3
80	124	15	142	3
115	158	15	192	3
150	198	15	207	4
250	301	16	311	4
500	535	18	584	6
750	791	20	870	8
1000	1019	22	1265	13

El análisis de los espectros para las fortificaciones de Co, indican que las bajas concentraciones obtenidas, se deberían a interferencias espectrales entre la línea K<sub>α</sub> de Co y de la línea K<sub>β</sub> de Fe. La gran cantidad de este último elemento en la muestra provoca que la señal de Co se vea oculta por la señal de Fe.<sup>11</sup> En la figura 12 se observa la interferencia espectral producida por las altas concentraciones de Fe en la muestra.



**Figura 12: Interferencia espectral de Fe con Co para fortificación de 100 y 1000 mg·Kg<sup>-1</sup> de Co.**

### **4.3 Comparación de equipos de XRF, determinación de corrección por compensación y validación.**

Los resultados de las comparaciones y la determinación de corrección por compensación se dividió en dos secciones. Las comparaciones de equipos de XRF en la sección 4.3.1 y la determinación de corrección por compensación y validación en la sección 4.3.2.

#### **4.3.1 Comparación de equipos de XRF**

Los resultados de las comparaciones se dividieron en dos secciones. Los resultados de la comparación directa en la sección 4.3.1.1 y la comparación con un método de referencia en la sección 4.3.1.2.

##### **4.3.1.1 Comparación directa entre los dos equipos mediante regresión de Passing-Bablok**

Los resultados de los métodos de regresión de Passig-Bablok mostraron que ambos equipos no son comparables para todos los analitos estudiados a excepción del Zn. Se presentaron grandes errores sistemáticos, tanto proporcionales como constantes, para Cd. Gran error constante para Cr y Ni. Pequeños errores proporcionales, pero grandes errores constantes para Cu. Gran error proporcional para Co y pequeño error proporcional y constante para Pb. En las figuras 13 y 14 se presentan las gráficas de las regresiones de Passing-Bablok para los analitos estudiados.

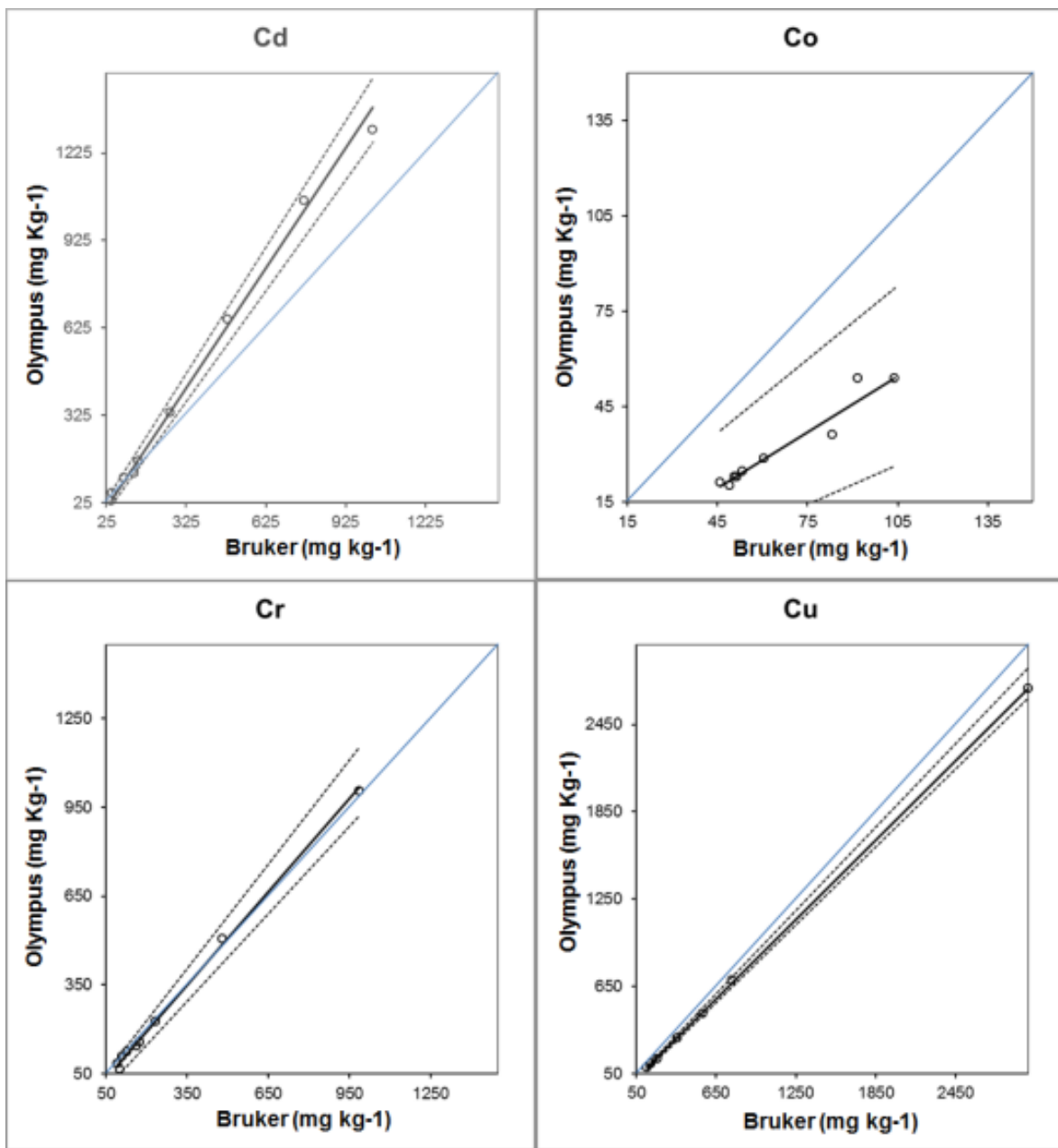


Figura 13: Regresiones de Passing-Bablok para Cd, Co, Cr y Cu. Línea azul: Línea identidad; Línea punteada: límites de confianza al 95%.

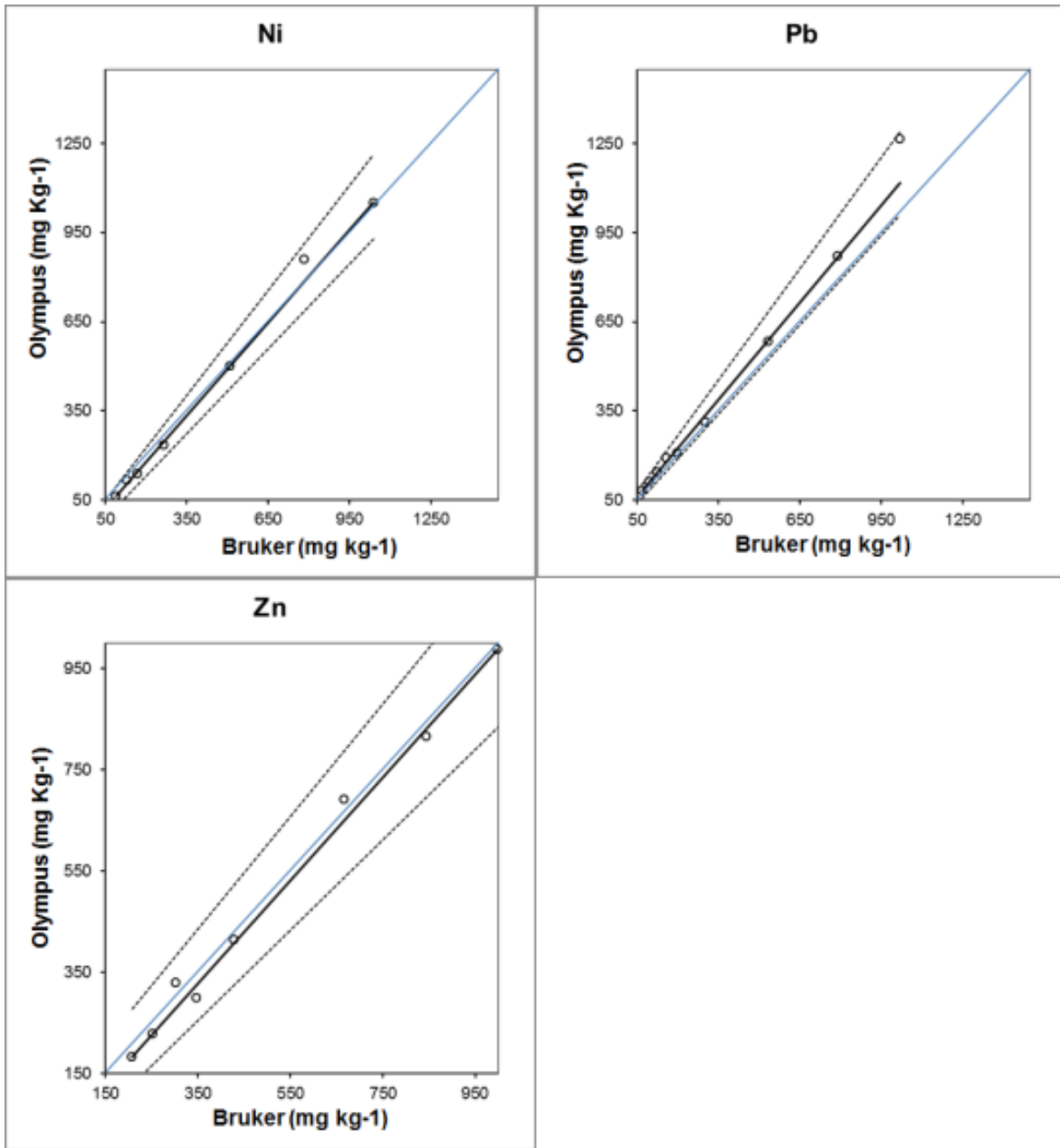


Figura 14: Regresiones de Passing-Bablok para Ni, Pb y Zn. Línea azul: Línea identidad; Línea punteada: límites de confianza al 95%.

**Tabla 13: Resultados de regresión de Passing-Bablok. Si el valor 1 está contenido entre los límites de confianza inferior y superior de la pendiente, los métodos comparados no presentan errores proporcionales entre ellos. Si el valor 0 está contenido entre los límites de confianza inferior y superior del intercepto, los métodos no presentan errores constantes entre ellos.**

Analito	Pendiente estimada	95%-LC Inferior para la pendiente	95%-LC Superior para la pendiente	Intercepto estimado	95%-LC Inferior para el intercepto	95%-LC Superior para el intercepto
Cd	<b>1,3742</b>	1,2697	1,4457	<b>-29,562</b>	-41,024	-2,131
Co	<b>0,5854</b>	0,4148	0,7711	<b>-6,9404</b>	-16,851	2,0385
Cr	<b>1,0525</b>	0,9826	1,1714	<b>-20,876</b>	-48,7143	-4,5336
Cu	<b>0,9076</b>	0,8906	0,9533	<b>-25,7006</b>	-42,2582	-22,9674
Ni	<b>1,0422</b>	0,9507	1,1733	<b>-30,09</b>	-59,6145	-8,7961
Pb	<b>1,0904</b>	1,0039	1,2463	<b>7,2291</b>	-13,0375	17,1206
Zn	<b>1,0172</b>	0,8938	1,1149	<b>-28,9426</b>	-58,6189	44,937

En general se pudo estimar que las mediciones de Cd son completamente distintas para ambos equipos. Las lecturas de Cu son distintas para ambos equipos, siendo las del equipo Bruker ligeramente mayores que las del equipo Olympus en todo el rango de medición, con un pequeño error proporcional, pero amplio error constante. En el caso de Cr y Ni, ambos equipos son comparables de manera proporcional, pero mantienen una ligera diferencia constante, por lo que las lecturas del equipo Olympus fueron mayores en todo el rango de medición. Para Pb, existe un error ligero error proporcional, teniendo el equipo Olympus lecturas levemente mayores en todo el rango de concentraciones, en este caso no presenta error constante. Caso especial se presenta para Co, las mediciones para este elemento no presentaron diferencias constantes, pero si amplias y proporcionales. A pesar de que el equipo Bruker obtuvo lecturas mayores a bajas concentraciones, éstas no fueron estadísticamente distintas, a las obtenidas por el equipo Olympus, sin embargo, a medida que se aumentó la concentración, las discrepancias entre los dos equipos se acentuaron, obteniendo el equipo Bruker lecturas que son más de un 50% superiores a las del equipo Olympus.

#### **4.3.1.2 Comparación con método de referencia**

Para la comparación y posterior corrección por compensación se realizaron los ajustes lineales de las medidas obtenidas tanto por XRF como por absorción atómica versus los niveles de fortificación. Los valores de  $R^2$  obtenidos para todos los ajustes son

analíticamente correctos. Los valores del intercepto obtenidos por los ajustes no fueron tomados en cuenta para la comparación, debido a la presencia de los analitos en el material base.

Tomando como referencia las medidas obtenidas por AAS, se observó el comportamiento de ambos equipos para cada analito estudiado, considerando que para las curvas de Bruker y Olympus que entran dentro de los intervalos de confianza de la curva de AAS no existen diferencias estadísticas en las mediciones.<sup>29</sup>

### Cd:

Los ajustes obtenidos mostraron una sobrestimación para ambos equipos, sin embargo se observó que la curva del equipo Bruker se encuentra dentro del intervalo de confianza en todo el rango de concentraciones, en cambio el equipo Olympus difiere totalmente de la curva de AAS de referencia a partir de aproximadamente los 250 mg Kg<sup>-1</sup>. En la figura 15 se presentan las gráficas de regresión para los tres métodos, mientras que la tabla 14 resume los valores de pendiente e intercepto de la regresión de los tres métodos para Cd.

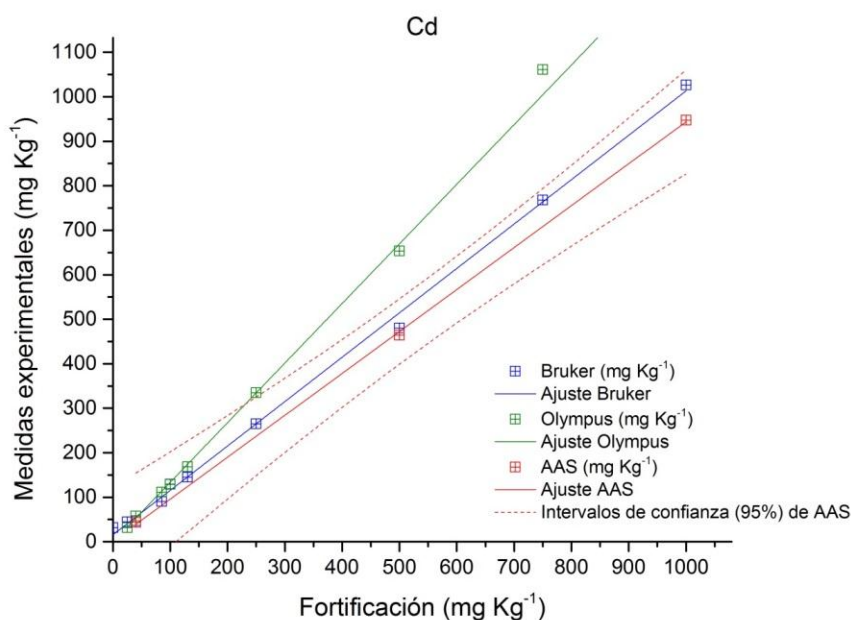


Figura 15: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Cd.

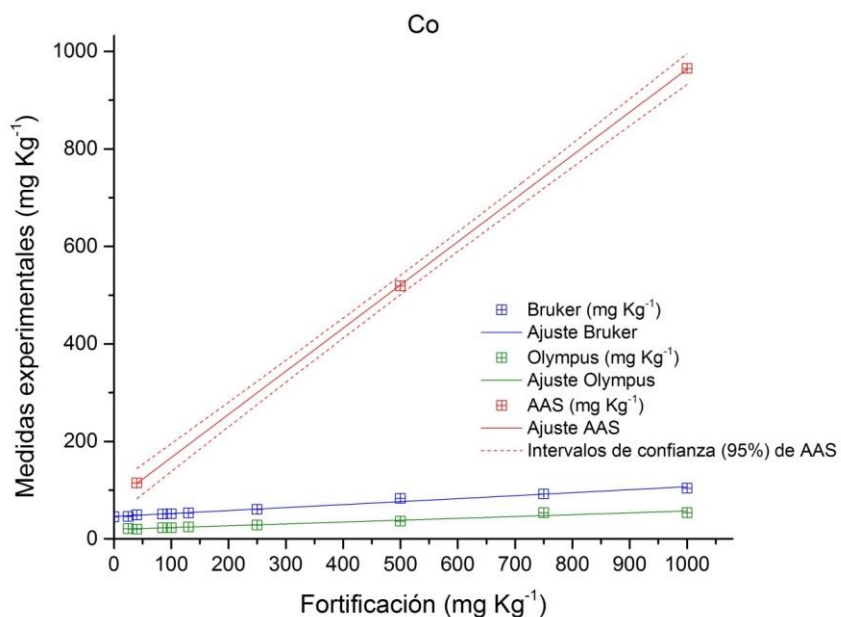


**Tabla 14: Valores de pendiente, intercepto y  $R^2$  para regresión lineal de los tres métodos para Cd.**

	Pendiente	Intercepto	$R^2$
Bruker	0,998	15,6	0,9979
Olympus	1,340	-0,5	0,9970
AAS	0,942	1,3	0,9995

**Co:**

Se observó que en ambos equipos se registraron valores ~~muchos~~ menores respecto a lo obtenido por AAS. Las pendientes obtenidas son similares entre ellas y discrepan completamente de la obtenida con AAS, esto quiere decir que ambos equipos se comportan de manera similar bajo este tipo de matriz. La explicación de este comportamiento tiene que ver con interferencias espectrales: la alta concentración de Fe genera que la línea espectral  $K_\beta$  oculte parcialmente la línea  $K_\alpha$  de Co, produciendo la subvaloración del analito. En la figura 16 se presentan las gráficas de regresión para los tres métodos, mientras que la tabla 15 resume los valores de pendiente e intercepto de la regresión de los tres métodos para Co.



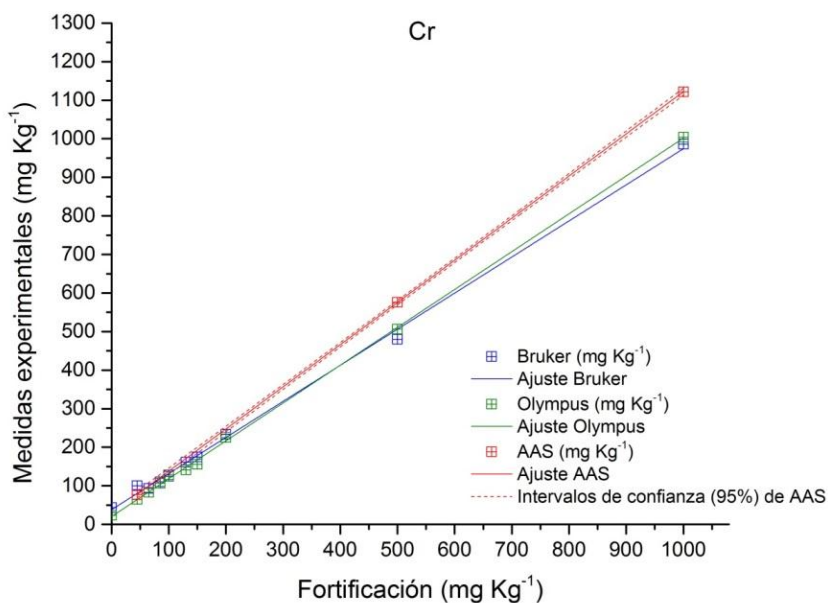
**Figura 16: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Co.**

**Tabla 15: Valores de pendiente, intercepto y R<sup>2</sup> para regresión lineal de los tres métodos para Co.**

	Pendiente	Intercepto	R <sup>2</sup>
Bruker	0,061	46,0	0,9840
Olympus	0,038	19,5	0,9566
AAS	0,886	78,1	1,0000

**Cr:**

Se encontraron valores similares de pendientes para las curvas de Bruker y Olympus, por lo que sus comportamientos fueron similares en todo el rango de concentraciones. Para el equipo Olympus, se observó una subestimación constante, mientras que una inspección de las curvas de ajuste mostraron una intersección entre la curva de AAS y la de Bruker ubicada aproximadamente a 60 mg kg<sup>-1</sup>, por lo tanto es esperable sobrevaloraciones hasta esa concentración y subvaloraciones bajo ella, No obstante, las curvas obtenidas para ambos equipos no se encuentran dentro de los intervalos de confianza de la curva de AAS, por lo que ninguna de las curvas son comparables con el método de referencia. En la figura 17 se presentan las gráficas de regresión para los tres métodos, mientras que la tabla 16 resume los valores de pendiente e intercepto de la regresión de los tres métodos para Cr.



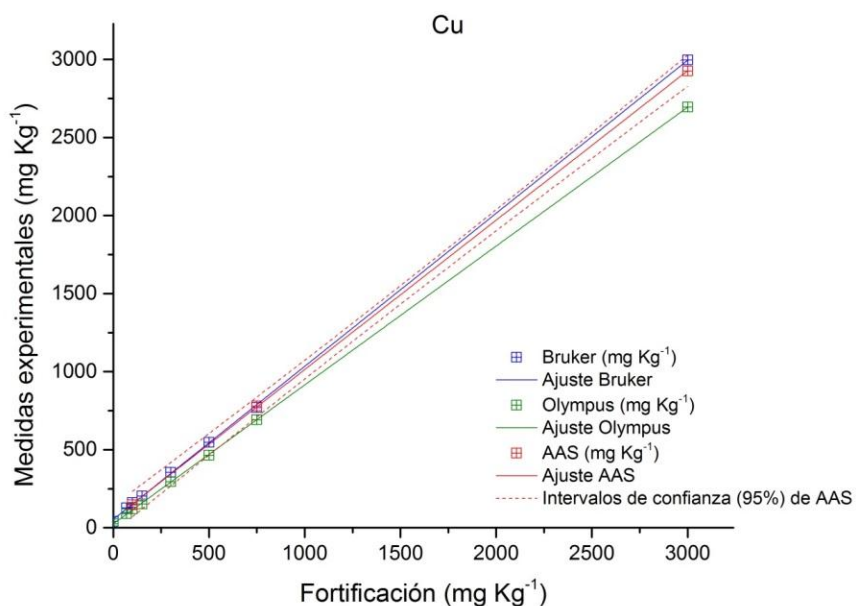
**Figura 17: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Cr.**

**Tabla 16: Valores de pendiente, intercepto y R<sup>2</sup> para regresión lineal de los tres métodos para Cr.**

	Pendiente	Intercepto	R <sup>2</sup>
Bruker	0,936	38,2	0,9978
Olympus	0,981	20,3	0,9995
AAS	1,093	28,7	1,0000

**Cu:**

Las curvas de ajuste mostraron una casi completa concordancia entre las curvas de AAS y Bruker, la curva del equipo Olympus quedó fuera del intervalo de confianza aproximadamente a los 500 mg Kg<sup>-1</sup>. Se observó una ligera sobrestimación para el primero y subestimación para el segundo. En la figura 18 se presentan las gráficas de regresión para los tres métodos, mientras que la tabla 17 resume los valores de pendiente e intercepto de la regresión de los tres métodos para Cu.



**Figura 18: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Cu.**

**Tabla 17: Valores de pendiente, intercepto y R<sup>2</sup> para regresión lineal de los tres métodos para Cu.**

	Pendiente	Intercepto	R <sup>2</sup>
Bruker	0,981	53,2	0,9999
Olympus	0,890	25,1	1,0000
AAS	0,957	55,8	1,0000

## Ni:

Se observó subvaloraciones para ambos equipos hasta aproximadamente los 330  $\text{mg kg}^{-1}$  para Bruker y 380  $\text{mg kg}^{-1}$  para Olympus. Sobre estas concentraciones ambos equipos comenzaron a sobrestimar las concentraciones del analito. La pendiente del equipo Olympus es mayor a la del Bruker, saliéndose la curva del intervalo de confianza a aproximadamente 800  $\text{mg Kg}^{-1}$ . En la figura 19 se presentan las gráficas de regresión para los tres métodos, mientras que la tabla 18 resume los valores de pendiente e intercepto de la regresión de los tres métodos para Ni.

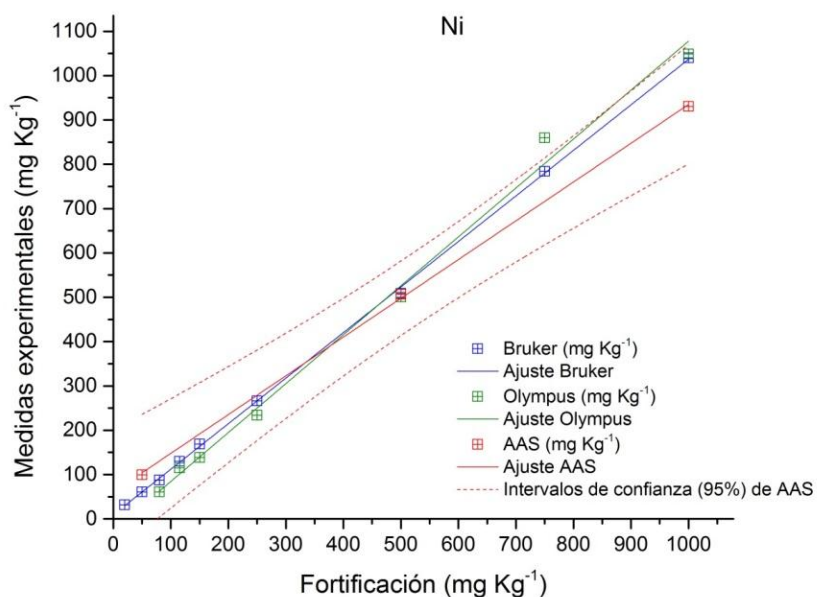


Figura 19: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Ni.

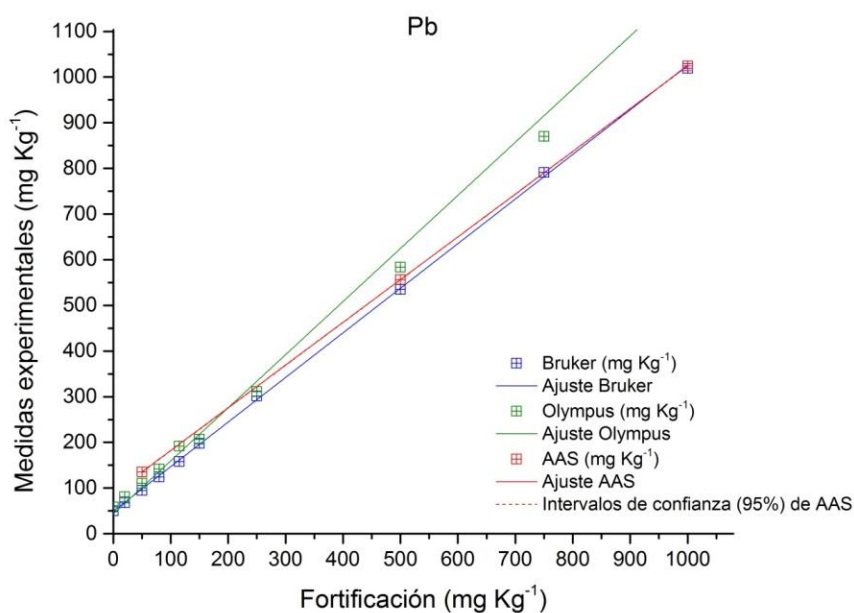
Tabla 18: Valores de pendiente, intercepto y  $R^2$  para regresión lineal de los tres métodos para Ni.

	Pendiente	Intercepto	$R^2$
Bruker	1,028	9,1	0,9997
Olympus	1,104	-26,1	0,9932
AAS	0,875	60,4	0,9992

## Pb:

Las pendientes obtenidas para las tres curvas fueron distintas, por lo que no hubo comportamientos similares para ninguno de los métodos. El ajuste del equipo Olympus

entra en el intervalo de confianza de la curva de AAS de referencia solamente en el punto de intercepción, a los 200 mg kg<sup>-1</sup> aproximadamente, presentando subvaloración previo a este punto y sobrevaloración de forma posterior. El ajuste del equipo Bruker presenta subvaloración hasta aproximadamente los 960 mg kg<sup>-1</sup>, no obstante desde aproximadamente los 500 mg kg<sup>-1</sup> la curva de ajuste de Bruker se acerca a la curva de AAS, por lo que cabría esperar valores similares, aunque no estadísticamente semejantes, a partir de dicha concentración. En la figura 20 se presentan las gráficas de regresión para los tres métodos, mientras que la tabla 19 resume los valores de pendiente e intercepto de la regresión de los tres métodos para Pb.



**Figura 20: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Pb.**

**Tabla 19: Valores de pendiente, intercepto y R<sup>2</sup> para regresión lineal de los tres métodos para Pb.**

	Pendiente	Intercepto	R <sup>2</sup>
Bruker	0,977	49,1	0,9997
Olympus	1,163	43,1	0,9934
AAS	0,936	88,5	1,0000

**Zn:**

Las pendientes de ambos equipos difieren de la obtenida para AAS, siendo ambas similares, por lo que su comportamiento fue el mismo en todo el rango de concentración. Las intersecciones de las curvas de los equipos con la de AAS fueron a 260 mg kg<sup>-1</sup> y 80

mg kg<sup>-1</sup> para el equipo Bruker y Olympus respectivamente, bajo estas concentraciones se observó subestimaciones para ambos equipos y sobrestimaciones en el caso contrario. Se observó que los ajustes de ambos equipos se encuentran en el intervalo de confianza del método de referencia, por lo que son estadísticamente similares. En la figura 21 se presentan las gráficas de regresión para los tres métodos, mientras que la tabla 20 resume los valores de pendiente e intercepto de la regresión de los tres métodos para Zn.

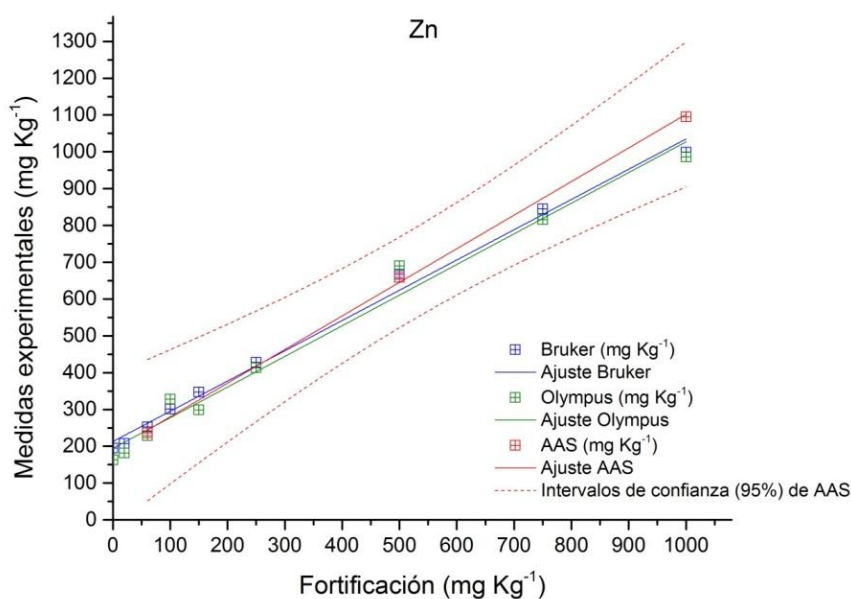


Figura 21: Ajustes de regresión lineal de los tres métodos para Zn.

Tabla 20: Valores de pendiente, intercepto y R<sup>2</sup> para regresión lineal de los tres métodos para Pb.

	Pendiente	Intercepto	R <sup>2</sup>
Bruker	0,822	213,0	0,9925
Olympus	0,833	194,4	0,9791
AAS	0,913	189,0	0,9985

### 4.3.2 Corrección por compensación y validación

Los resultados de los modelos de ajuste son presentados en la Tabla 21:

**Tabla 21: Resultados de modelos de ajuste para corrección por compensación.**  
 $[XRF]=m \cdot [AAS]+C$ .  $R^2$  implica el ajuste de los datos obtenidos por el método de referencia con respecto a los datos obtenidos por XRF.

	Equipo	Pendiente (m)	Intercepto (C)	R <sup>2</sup>
Cd	Bruker	0,922	7,6	0,9996
	Olympus	0,725	-2,4	0,9999
Co	Bruker	15,096	-655,8	0,9859
	Olympus	25,273	-395,3	1,0000
Cr	Bruker	1,173	-20,7	0,9984
	Olympus	1,112	8,0	1,0000
Cu	Bruker	0,975	7,1	0,9999
	Olympus	1,077	24,8	1,0000
Ni	Bruker	0,848	57,3	0,9993
	Olympus	0,772	120,8	1,0000
Pb	Bruker	0,962	43,4	1,0000
	Olympus	0,765	72,8	0,9973
Zn	Bruker	1,147	-69,5	0,9973
	Olympus	1,114	-43,8	0,9909

La necesidad de la realización de correcciones por compensación se observó mediante la validación de ambos equipos para suelos y minerales. Los resultados de las validaciones se trataron para cada analito por separado.

#### Cd:

- Suelo:

Se puede observar para el equipo Bruker que posterior a la corrección, no existió un cambio significativo en ninguno de sus parámetros estadísticos, mientras que el equipo Olympus disminuyó de una forma apreciable el error de la medición, sin embargo los límites de detección y cuantificación aumentaron en un factor aproximado de 2. La precisión no presentó cambios. En la tabla 22 se

presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Cd en suelos.

**Tabla 22: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cd en suelos para métodos corregidos y sin corregir.**

	Precisión (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LC (mg kg <sup>-1</sup> )
Bruker sin corregir	21,7	146,7	0,998	60,87	184,44
Olympus sin corregir	4,5	143,4	1,34	21,6	65,46
Bruker corregido	19,4	150,9	0,922	65,89	199,67
Olympus corregido	4,8	99	0,725	39,91	120,94

- Mineral:

El equipo Bruker presentó un aumento de la precisión a costa de un considerable aumento del error de la medida, ya de por sí con una exactitud extremadamente baja. Los límites de detección y cuantificación no presentaron cambios significativos. Por otra parte el equipo Olympus no detectó el analito. En la tabla 23 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Cd en mineral.

**Tabla 233: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cd en mineral para métodos corregidos y sin corregir. NA: No Aplica. <LD: Bajo límite de detección.**

	Precisión (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LC (mg kg <sup>-1</sup> )
Bruker sin corregir	31,8	8916	0,998	55,33	184,44
Olympus sin corregir	<LD	<LD	1,340	NA	NA
Bruker corregido	21,74	12018	0,922	59,90	199,67
Olympus corregido	<LD	<LD	0,725	NA	NA

**Co:**

- Suelo:

A pesar de que la concentración de este elemento es ampliamente superior al límite de detección informado por el fabricante, el equipo Bruker no detectó la presencia de este analito debido a la alta presencia de Fe en el material. El equipo Olympus detectó la presencia, aunque con un alto error. La corrección no fue efectiva para ninguno de los dos equipos, siendo inclusive perjudicial para el



equipo Olympus, ya que en vez de aumentar los parámetros analíticos, se generó la pérdida de detección del analito. En la tabla 24 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Co en suelos.

**Tabla 244: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Co en suelos para métodos corregidos y sin corregir. NA: No aplica. <LD: Bajo límite de detección.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg-1)	LC (mg kg-1)
Bruker sin corregir	<LD	<LD	NA	NA	NA
Olympus sin corregir	12,2	8,7	0,038	139,87	423,84
Bruker corregido	<LD	<LD	NA	NA	NA
Olympus corregido	<LD	<LD	NA	NA	NA

- Mineral:

Posterior a la corrección se observó una alta disminución en la precisión de ambos equipos, sin embargo el error disminuyó aumentando el porcentaje de recuperación, ligeramente para el equipo Bruker y en gran manera para el equipo Olympus. Los límites de detección y cuantificación disminuyeron considerablemente. Para el equipo Bruker se obtuvo un límite de detección menor al informado por el fabricante, sin embargo esto solamente es por el arreglo estadístico realizado al método. Para el equipo Olympus no hay información sobre el límite de detección, sin embargo es esperable un límite similar al presentado por el equipo Bruker. En la tabla 25 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Cd en mineral.

**Tabla 255: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Co en mineral para métodos corregidos y sin corregir.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg-1)	LC (mg kg-1)
Bruker sin corregir	5,5	35,9	0,061	116,01	386,70
Olympus sin corregir	7,0	16,2	0,038	127,15	423,84
Bruker corregido	48,9	48,6	15,096	0,47	1,56
Olympus corregido	26,8	106,7	25,273	0,19	0,63

**Cr:**

- Suelo:

La corrección generó ligero aumento del error para ambos equipos. No se observaron cambios significativos en la precisión de ambos equipos. El equipo Bruker presentó un descenso de aproximadamente 20% en el límite de detección y de cuantificación, el equipo Olympus no presentó variaciones significativas en estos parámetros. En la tabla 26 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Cr en suelos.

**Tabla 266: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cr en suelos para métodos corregidos y sin corregir.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg-1)	LC (mg kg-1)
Bruker sin corregir	10,5	123,9	0,936	78,28	237,21
Olympus sin corregir	1,7	171,3	0,981	23,57	71,43
Bruker corregido	11,4	133,2	1,173	62,47	189,31
Olympus corregido	1,7	195,1	1,112	20,81	63,06

- Mineral:

Al igual que para suelos, se observó una pequeña disminución en la precisión en el equipo Bruker. En el caso de la exactitud, el error presentó una leve disminución para el equipo Bruker y un amplio aumento para el equipo Olympus. Se observó una disminución de los límites de detección ni cuantificación del equipo Bruker (20% aproximadamente), mientras que se mantuvieron sin cambios significativos en el equipo Olympus. En la tabla 27 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Cr en mineral.

**Tabla 277: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cr en mineral para métodos corregidos y sin corregir.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg-1)	LC (mg kg-1)
Bruker sin corregir	22,7	106,1	0,936	71,16	237,21
Olympus sin corregir	5,5	125,6	0,981	21,43	71,43
Bruker corregido	29,3	96,0	1,173	56,79	189,31
Olympus corregido	5,1	150,6	1,112	18,92	63,06

## Cu:

- Suelo:

El equipo Bruker no presentó cambios apreciables en ninguno de sus parámetros. El equipo Olympus presentó una disminución de la exactitud después de realizar la corrección. En la tabla 28 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Cu en suelos.

**Tabla 288: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cu en suelos para métodos corregidos y sin corregir.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LC (mg kg <sup>-1</sup> )
Bruker sin corregir	4,1	104,3	0,981	3,7	11,22
Olympus sin corregir	2,6	105,6	0,89	11,61	35,18
Bruker corregido	4	103,9	0,975	3,72	11,28
Olympus corregido	2,4	121,4	1,077	9,59	29,05

- Mineral:

No hubo cambios significativos para ninguno de los parámetros en ninguno de los dos equipos. En la tabla 29 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Cu en mineral.

**Tabla 299: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Cu en mineral para métodos corregidos y sin corregir.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LC (mg kg <sup>-1</sup> )
Bruker sin corregir	3,8	99,8	0,981	3,37	11,22
Olympus sin corregir	3,3	82,0	0,890	10,55	35,18
Bruker corregido	3,8	97,5	0,975	3,38	11,28
Olympus corregido	3,3	88,7	1,077	8,71	29,05

## Ni:

- Suelo:

La corrección generó que una alta disminución en la exactitud para ambos métodos. Los demás parámetros se mantuvieron prácticamente constantes. En la

tabla 30 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Ni en suelos.

**Tabla 30: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Ni en suelos para métodos corregidos y sin corregir.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LC (mg kg <sup>-1</sup> )
Bruker sin corregir	5,4	120,1	1,028	6,39	19,36
Olympus sin corregir	4,9	162,2	1,104	5,74	17,4
Bruker corregido	3,1	177,3	0,848	7,75	23,48
Olympus corregido	2,2	284,2	0,772	8,21	24,88

- Mineral:

Se presentó un aumento considerable en la exactitud. No hubo variación significativa en los límites de detección, cuantificación ni precisión. En la tabla 31 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Ni en mineral.

**Tabla 301: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Ni en mineral para métodos corregidos y sin corregir.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LC (mg kg <sup>-1</sup> )
Bruker sin corregir	9,1	86,4	1,028	5,81	19,36
Olympus sin corregir	5,4	63,0	1,104	5,22	17,40
Bruker corregido	6,2	108,2	0,848	7,04	23,48
Olympus corregido	2,1	122,3	0,772	7,46	24,88

**Pb:**

- Suelo:

Los valores de exactitud disminuyeron para ambos equipos, así como un aumento en el límite de cuantificación para el equipo Olympus. No se observaron cambios apreciables en el resto de los parámetros. En la tabla 32 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Pb en suelo.

**Tabla 312: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Pb en suelos para métodos corregidos y sin corregir.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LC (mg kg <sup>-1</sup> )
Bruker sin corregir	2,8	132,7	0,977	18,24	55,28
Olympus sin corregir	3,3	135,3	1,163	6,27	19
Bruker corregido	2,4	151,6	0,962	18,52	56,12
Olympus corregido	2,4	143,6	0,765	9,54	28,9

- Mineral:

La concentración en el material de referencia se encuentra cercana al límite de detección informada por el fabricante para el equipo Bruker, sin embargo no se detectó la presencia del analito. La corrección para el equipo Olympus es altamente perjudicial, disminuyendo la exactitud casi en un factor de 10, sin embargo se observa un aumento en la precisión. Los límites de detección y cuantificación no presentan grandes cambios. En la tabla 33 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Pb en mineral.

**Tabla 323: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Pb en mineral para métodos corregidos y sin corregir. NA: No aplica. <LD: Bajo límite de detección.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LC (mg kg <sup>-1</sup> )
Bruker sin corregir	<LD	<LD	NA	NA	NA
Olympus sin corregir	14,5	72,3	1,163	5,70	19,00
Bruker corregido	<LD	<LD	NA	NA	NA
Olympus corregido	1,3	602,4	0,765	8,67	28,90

**Zn:**

- Suelo:

Posterior a la corrección, los parámetros de precisión no sufrieron cambios apreciables, aumentando la exactitud para el equipo Bruker. Los límites de cuantificación sufrieron una disminución casi del 30% para el equipo Bruker, mientras que el límite de detección no sufrió cambios significativos. Para el equipo Olympus los límites de detección y cuantificación no sufrieron cambios significativos. En la tabla 34 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Zn en suelo.

**Tabla 334: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Zn en suelos para métodos corregidos y sin corregir.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LC (mg kg <sup>-1</sup> )
Bruker sin corregir	3,1	112,3	0,822	24,49	74,21
Olympus sin corregir	1,7	117,7	0,833	9,12	27,63
Bruker corregido	3,9	101,6	1,147	17,55	53,2
Olympus corregido	2	114,1	1,114	6,81	20,64

- Mineral:

La corrección generó una gran aumento de la exactitud y disminución de la precisión para el equipo Olympus. Los límites de detección y cuantificación no presentaron cambios significativos. Sin embargo para el equipo Bruker la utilización de la corrección, en vez de realzar los parámetros estadísticos, generó la no detección del analito. En la tabla 35 se presentan los valores calculados de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación para los métodos corregidos y sin corregir para Zn en mineral.

**Tabla 345: Parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad y límites de detección y cuantificación para Zn en mineral para métodos corregidos y sin corregir. NA: No aplica.**

	Presición (%CV)	Exactitud (%R)	Sensibilidad	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LC (mg kg <sup>-1</sup> )
Bruker sin corregir	4,8	152,9	0,822	22,26	74,21
Olympus sin corregir	20,7	236,9	0,833	8,29	27,63
Bruker corregido	<LD	<LD	NA	NA	NA
Olympus corregido	65,5	98,5	1,114	6,19	20,64

Se puede observar que en general el equipo Olympus presentó una mayor precisión que el equipo Bruker, sin embargo este último presentó un menor error en las mediciones. Los límites de detección obtenidos son, en general, ampliamente superiores a los presentados por los fabricantes, los cuales son presentados en el anexo 3, sin embargo es un resultado esperable, ya que la medición de los límites informados son calculados en condiciones ideales, normalmente utilizando sales en grado ultra puro. Los efectos de matriz, aunque no sean suficientemente fuertes como para producir grandes efectos de sobre o subestimación, si son suficientes como para aumentar los límites de detección a los niveles presentados.

## 5 CONCLUSIONES

La comparación de la medición de muestras iguales para dos equipos de distinto fabricante utilizando solamente las correcciones de fábrica por parámetros fundamentales (FP), mostró que existen diferencias estadísticamente relevantes para las mediciones obtenidas. Ambos equipos no son comparables, por no ser equivalentes sus mediciones para la mayoría de los analitos estudiados.

El análisis de interferencias realizado al equipo Bruker muestra que para el tipo de muestras utilizado, no hay presencia de interferencias de efecto matriz para ninguno de los analitos estudiados. A pesar de existir presencia de pico de Rayleigh para Ag, el método de cuantificación no presentaba falso positivo. Sin embargo si se constató la presencia de interferencias espectrales para uno de los analitos (Cd) provocando una gran subvaloración constante en todo el rango de concentraciones estudiados.

El uso de corrección por compensación al comparar con un método de referencia, debe ser utilizado con cuidado. A pesar de que puede permitir buenos ajustes con ciertos analitos, también puede disminuir los parámetros analíticos de exactitud y precisión, hasta permitir la aparición de falsos negativos dentro del análisis. Es necesario realizar un estudio completo para la matriz a utilizar, así como el análisis de analito por analito, para determinar si la corrección teórica se ajusta mejor que la realizada con un método de referencia.

La utilización de equipos portátiles en análisis de suelos se recomienda solamente como método de screening o semi cuantitativo. Los altos límite de detección y cuantificación lo hacen poco recomendable para el análisis de metales a nivel traza. A pesar de ello, es un método poderoso a altas concentraciones, sobre todo por tratarse de un método no destructivo, rápido y con escasa preparación de muestra.

## 6. REFERENCIAS

1. Servicio Nacional de Geología y Minería. Estadísticas de producción minera. [en línea] <<http://www.sernageomin.cl/sminera-estadisticasprod.php>> [consulta: 6 de mayo de 2013]
2. Comisión Chilena del Cobre. Informe de tendencias del mercado del cobre 2011-2012-2013. [en línea] <[http://www.cochilco.cl/archivos/Trimestral/20120522151611\\_Informe%20TENDENCIAS%201Q%202012%20vf.pdf](http://www.cochilco.cl/archivos/Trimestral/20120522151611_Informe%20TENDENCIAS%201Q%202012%20vf.pdf)> [consulta: 6 de mayo de 2013]
3. Verdugo Ramírez de Arellano, Ignacio. Legislación Ambiental en el ámbito de la minería, Santiago de Chile, 1998.
4. Skoknic F. La ciudad de los relaves peligrosos. [en línea] CIPER. 23 de septiembre de 2011. <<http://ciperchile.cl/2011/09/23/la-ciudad-de-los-relaves-peligrosos/>> [consulta: 7 de mayo de 2013]
5. Servicio Nacional de Geología y Minería. Actualización Catastro faenas mineras abandonadas y paralizadas 2010: Análisis preliminar de riesgos. [en línea] <[http://www.sernageomin.cl/pdf/mineria/ambiente/pasivos\\_ambientales.zip](http://www.sernageomin.cl/pdf/mineria/ambiente/pasivos_ambientales.zip)> [consulta: 7 de mayo de 2013]
6. NASA Mission: Science. X-Rays and energy. [en línea] <[http://missionscience.nasa.gov/ems/11\\_xrays.html](http://missionscience.nasa.gov/ems/11_xrays.html)> [consulta: 8 de mayo de 2013]
7. Jenkins, Ron. Gould R. W, Gedcke D. Quantitative X-Ray Spectrometry. 2ª edición. Marcel Dekker. (Serie Practical Spectroscopy, vol. 20).
8. Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis por Dr. Burkhard Beckhoff "et al.". Alemania. Springer.
9. Brouwer, P. Theory of XRF. Países Bajos. PANalytical B.V., 2010.
10. Draft Bruker XRF spectroscopy user guide: Spectral interpretation and sources of interference. Bruker AXS Handheld Inc.
11. Feret F. R., Hamouche H., Boissonneault Y. Spectral Interference in X-Ray Fluorescence Analysis of Common Materials. *Advances in X-ray Analysis*. 46: 381-387. 2003.
12. Sherman J, The correlation between fluorescent X-ray intensity and chemical composition. *ASTM Spec Tech Publ*57, 27–33 (1954).



13. Sherman J, The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochim Acta*7, 283–306 (1955).
14. Shiraiwa T, Fujino N, Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis. *Jpn J Appl Phys*5, 886–899 (1966).
15. C. Kilbride, J. Poole, T.R. Hutchings. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICPeOES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environmental Pollution* 143: 16-23 (2006).
16. Shefsky S. Comparing Field Portable X-Ray Fluorescence (XRF) To Laboratory Analysis Of Heavy Metals In Soil. *Niton Corporation*. (2007)
17. Comparison of ICP-OES and XRF Performance for Pb and As Analysis in Environmental Soil Samples from Chihuahua City, Mexico. por Delgado R. Marcos “et al”. *Physical Review & Research International*. 1(2): 29-44, 2011.
18. Tanja Radu, Dermot Diamond. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. *Journal of Hazardous Materials* 171: 1168–1171, 2009.
19. Rowe H., Hughes N., Robinson K. The quantification and application of handheld energy-dispersive x-rayfluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry. *Chemical Geology* 324–325: 122–131, 2012.
20. Guía para el usuario S1 TURBO<sup>SD</sup> Analizador portátil de Fluorescencia de rayos X (XRF). Revisión C. Bruker AXS Handheld Inc.
21. Innov-X X-5000 Series. User’s Manual. Revisión 2. Olympus Corporation.
22. US Environmental Protection Agency. Field portable X-Ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. Method 6200.
23. Miller J. y Miller J. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4<sup>a</sup> edición. Madrid. Pearson Educación. 2002.
24. Bilić-Zulle L. Comparison of methods: Passing and Bablok regression. *Biochem Med (Zagreb)*. 21(1):49-52, 2011.
25. Passing H., Bablok W. Application of statistical procedures in analytical instrument testing. *Journal of Automatic Chemistry/Journal of Clinical Laboratory Automation*. 7(2): 74-79. 1985.
26. Pyle S. M. et al. Comparison of AAS, ICP-AES, PSA, And XRF in determining lead and cadmium in soil. *Environmental Science & Technology*. 30(1): 204-213. 1995.

27. Thrane K.E., Hjelmseth H. Comparison of xrf methods for the determination of particulate sulphur. *Norwegian Institute for Air Research. EMEP/CCC-Report.* 1981.
28. Furl C., Mathieu C. y Roberts T. Evaluation of XRF as a Screening Tool for Metals and PBDEs in Children's Products and Consumer Goods. *Environmental Assessment Program Washington State Department of Ecology.* 2012.
29. Crumbling D. Should XRF data be adjusted against ICP data? En National Environmental Monitoring Conference: 10 a 14 de agosto de 2009. Estados Unidos, San Antonio, Texas.

## 7. ANEXOS

### Anexo 1

Interferencias de líneas espectrales

Línea del analito	Longitud de onda (Å)	Línea de interferencia	Longitud de onda de interferencia (Å)
Cr K <sub>α</sub>	2,291	V K <sub>β</sub>	2,285
		2Bi L <sub>α</sub>	2,288
Co K <sub>α</sub>	1,791	Fe K <sub>β</sub>	1,757
Ni K <sub>α</sub>	1,659	2Y K <sub>α</sub>	1,66
		3Ag K <sub>α</sub>	1,683
Cu K <sub>α</sub>	1,542	Ta L <sub>α2</sub>	1,533
Zn K <sub>α</sub>	1,437	3Sb K <sub>α</sub>	1,416
		2Mo K <sub>α</sub>	1,42
		3Sn K <sub>α</sub>	1,476
Pb L <sub>α</sub>	1,144	As K <sub>α</sub>	1,177
Cd K <sub>α</sub>	0,536	Rh K <sub>β</sub>	0,546 - 0,536

## Anexo 2

Resultados test de homogeneización mediante ANOVA para muestras fortificadas.

$n_{\text{intramuestra}}=7$  ;  $n_{\text{intermuestra}}=4$  ;  $n_{\text{promedio}}=4$  ;  $n_{\text{SD}}=4$

Cd			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Promedio de concentraciones (mg kg <sup>-1</sup> )	SD (mg kg <sup>-1</sup> )	p-value
25	45	18	0,905
40	60	13	0,372
85	105	32	0,521
100	123	15	0,323
130	149	19	0,306
250	267	35	0,338
500	510	53	0,097
750	787	80	0,366
1000	1037	75	0,164

Co			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Promedio de concentraciones (mg kg <sup>-1</sup> )	SD (mg kg <sup>-1</sup> )	p-value
25	46	4	0,755
40	48	4	0,250
55	49	4	0,208
100	51	5	0,870
150	55	4	0,921
250	63	4	0,461
500	80	5	0,318
750	92	7	0,345
1000	108	6	0,124

Cu			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Promedio de concentraciones (mg kg <sup>-1</sup> )	SD (mg kg <sup>-1</sup> )	p-value
70	167	8	0,425
100	188	8	0,107
150	202	11	0,062
300	355	13	0,840
500	555	29	0,356
750	790	39	0,389
3000	2981	160	0,165

Cr			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Promedio de concentraciones (mg kg <sup>-1</sup> )	SD (mg kg <sup>-1</sup> )	p-value
45	64	33	0,822
65	81	32	0,494
85	118	19	0,288
100	120	31	0,966
130	163	25	0,515
150	188	29	0,177
200	240	33	0,515
500	489	38	0,591
1000	968	73	0,212

Ni			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Promedio de concentraciones (mg kg <sup>-1</sup> )	SD (mg kg <sup>-1</sup> )	p-value
20	31	6	0,385
50	58	7	0,281
80	88	9	0,344
115	125	10	0,791
150	161	10	0,261
250	267	25	0,164
500	523	26	0,195
750	811	47	0,089
1000	1037	51	0,092

Pb			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Promedio de concentraciones (mg kg <sup>-1</sup> )	SD (mg kg <sup>-1</sup> )	p-value
20	74	10	0,404
50	100	11	0,385
80	125	8	0,151
115	164	10	0,065
150	199	13	0,964
250	292	16	0,251
500	524	31	0,241
750	792	36	0,397
1000	102	53	0,778

Zn			
Fortificación (mg kg <sup>-1</sup> )	Promedio de concentraciones (mg kg <sup>-1</sup> )	SD (mg kg <sup>-1</sup> )	p-value
20	206	7	0,415
60	255	13	0,896
100	292	11	0,443
150	337	16	0,903
250	437	43	0,162
500	644	30	0,111
750	862	25	0,453
1000	1017	55	0,184

### Anexo 3

Límites de detección instrumental para Equipo Bruker S1 Turbo<sup>SD</sup> y Olympus Innov-X X-5000.

	Límite de detección (mg kg <sup>-1</sup> )						
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Bruker S1 TurboSD	27	22	45	6	12	11	5
Olympus Innov-X X-5000	2	N.A.	2	3	4	2	2

## Anexo 4

Valores certificados en materiales de referencia.

NA: No Aplica.

SQC 001, lote 016485, RTC	Valor certificado [mg Kg-1]	Incerteza expandida [mg Kg-1]	Límites de aceptación [mg Kg-1] (95%)
Cd	48,3	0,8	35,3-61,4
Co	59,2	1,08	44-74,4
Cr	171	3,2	120-221
Cu	327	5,21	249-405
Ni	76	1,42	54,2-97,8
Pb	181	3,6	134-227
Zn	256	3,82	182-330

OREAS 902	Valor certificado [mg Kg-1]	Incerteza expandida [mg Kg-1]	Límites de aceptación [mg Kg-1] (95%)
Cd	NA	NA	NA
Co	926	27,8	901-951
Cr	51	6	47-54
Cu	3010	8	2930-3090
Ni	164	6,5	157-171
Pb	13,3	1,4	12,6-14,1
Zn	NA	NA	NA

OREAS 903	Valor certificado [mg Kg-1]	Incerteza expandida [mg Kg-1]	Límites de aceptación [mg Kg-1] (95%)
Cd	0,2	0,019	0,18-0,22
Co	131	8,4	127-135
Cr	73	4,6	70-76
Cu	6520	20	6390-6350
Ni	54	4,7	52-56
Pb	11,3	1,7	10,8-11,8
Zn	24,3	2,24	22,6-26