



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS
IN SITU PARA LA DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES
ELEMENTALES POR FP-RX EN MATRICES AMBIENTALES
SÓLIDAS (SUELOS)**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

MARIANA GARCÍA RUIZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: Irma Cruz Gavilán García
VOCAL: Profesora: Norma Ruth López Santiago
SECRETARIO: Profesora: Silvia Citlalli Gama González
1er SUPLENTE: Profesora: Erika Ivonne Villagrana Macías
2° SUPLENTE: Profesora: Claudia Inés Rivera Cárdenas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

NORMA RUTH LÓPEZ SANTIAGO

SUSTENTANTE:

MARIANA GARCÍA RUIZ

Agradecimientos

A la Q. Leiny Karla López Hernández por su tiempo, las enseñanzas y el apoyo brindado en LABQA y en el Congreso Nacional de Química Analítica.

A la M. en C. Norma Ruth López Santiago por su tiempo, su paciencia y su atención durante la realización de este trabajo, y los ánimos para concluirlo.

A la Dra. Irma Cruz Gavilán García por facilitarnos el equipo para la determinación de humedad en campo y por su tiempo al revisar este trabajo.

M. en C. Silvia Citlalli Gama González por su tiempo al revisar este trabajo.

A la Dra. Margarita Gutiérrez Ruiz por permitirme realizar este trabajo en su laboratorio.

A la Q.F.B Reyna Roldan Armas por su atención durante la realización del trabajo experimental.

Contenido

Listado de figuras	IV
Listado de tablas	VI
Resumen	VII
Introducción	VIII
Objetivos	IX
Objetivo general	IX
Objetivos particulares	IX
I. Marco teórico	1
1. Suelos	1
1.1 Definición, funciones y composición de los suelos	1
1.2 Importancia de la cuantificación de metales en suelos y contaminación por metales pesados	4
1.3 Contaminación por actividades mineras	7
1.4 Referencias normativas	7
2. Espectrometría de Fluorescencia de rayos X	9
2.1 Principio de la técnica	9
2.2 Descripción de un equipo portátil para espectrometría de rayos X	13
2.3 Análisis e interpretación del espectro	15
2.4 Análisis de la técnica y del método	16
2.5 Técnicas alternativas para la determinación multielemental	20
3. Calidad en el laboratorio	20
3.1 Materiales	22
3.2 Calibración de los instrumentos	22
3.3 Muestreo	23
3.4 Validación de métodos analíticos	23
3.5 Parámetros de desempeño en la determinación multielemental por FP-RX	24
II. Parte experimental	26
4. Materiales y equipos	26
4.1 Equipos, materiales y software	26
4.2 Materiales de referencia, blanco y muestras	26
5. Desarrollo experimental	28

5.1	Descripción general del análisis en el equipo FP-RX_____	28
5.2	Muestreo_____	30
5.3	Estudio de las condiciones instrumentales para el análisis multielemental con FP-RX	33
5.4	Estudio de la influencia de diferentes factores en la preparación de muestra para el análisis <i>in situ</i> con FP-RX _____	34
5.4.1	Prueba de Humedad_____	34
5.4.2	Prueba de heterogeneidad de la muestra _____	35
5.5	Validación de la metodología _____	37
5.6	Control de calidad_____	37
III.	Resultados y discusión _____	39
6.	Registros de campo_____	39
7.	Estudio de las condiciones instrumentales para el análisis multielemental con FP-RX	41
7.1	Establecimiento del tiempo de análisis _____	41
7.2	Número de repeticiones_____	52
7.3	Nivel de detección _____	57
8.	Estudio de la influencia de diferentes factores en la preparación de muestra para el análisis <i>in situ</i> con FP-RX _____	59
8.1	Humedad_____	59
8.2	Prueba de heterogeneidad de la muestra _____	62
9.	Interferencias químicas _____	67
10.	Control de calidad _____	67
10.1	Calibración energética _____	68
10.2	Materiales de referencia y blanco_____	69
10.3	Muestra duplicada _____	74
11.	Alcance del método y resumen de las condiciones experimentales _____	75
IV.	Conclusiones _____	80
V.	Referencias _____	81
Anexo 1.	Importancia ambiental de los elementos incluidos en el método _____	86
Anexo 2.	Materiales de referencia certificados NIST2710a y NIST2711a _____	88
Anexo 3.	Procedimiento desarrollado para su aplicación en LABQA_____	90

Listado de figuras

Figura 1. Horizontes de un suelo _____	3
Figura 2. Espectro electromagnético _____	9
Figura 3. Principio de la técnica FRX _____	11
Figura 4. Proceso de fluorescencia: a) Electrón de un orbital interno es expulsado y b) Electrón de un orbital externo llena la vacancia _____	11
Figura 5. Diagrama de energía. Transiciones más comunes que producen rayos X _____	12
Figura 6. Mecanismo de fluorescencia en un átomo. Transiciones comunes _____	13
Figura 7. Diagrama de bloques de un espectrómetro de rayos X _____	14
Figura 8. Instrumento de FP-RX Olympus _____	15
Figura 9. Procedimiento general de análisis _____	28
Figura 10. Análisis <i>in situ</i> _____	29
Figura 11. Ubicación geográfica del sitio de análisis en este estudio. Sitio del proyecto ____	30
Figura 12. Ubicación geográfica del sitio de análisis en este estudio: a) punto de verificación, b) ubicación de los puntos de análisis _____	31
Figura 13. (a) Verificación del GPS. (b) Registro fotográfico del punto de análisis. (c) Preparación de la superficie del suelo a analizar. (d) Toma de una muestra para análisis en el laboratorio _____	32
Figura 14. Diagrama de tresbolillo sobre el suelo en la prueba de heterogeneidad para la muestra D1 _____	36
Figura 15. Diagrama de tresbolillo para la prueba de heterogeneidad en el laboratorio ____	36
Figura 16. Concentraciones de elementos minoritarios en NIST2710a _____	42
Figura 17. Concentraciones de elementos mayoritarios en NIST2710a _____	42
Figura 18. Concentraciones de elementos minoritarios en NIST2711a _____	43
Figura 19. Concentraciones de elementos mayoritarios en NIST2711a _____	43
Figura 20. Concentraciones de elementos minoritarios en la muestra A2 _____	48
Figura 21. Concentraciones de elementos mayoritarios en la muestra A2 _____	48
Figura 22. Concentraciones de elementos minoritarios en la muestra A1 _____	51
Figura 23. Concentraciones de elementos mayoritarios en la muestra A1 _____	51
Figura 24. Concentraciones multielementales de los elementos minoritarios de la muestra A1 _____	54

Figura 25. Concentraciones multielementales de los elementos mayoritarios de la muestra A1 _____	55
Figura 26. Concentraciones de elementos minoritarios en la muestra C, influencia de la humedad _____	60
Figura 27. Concentraciones de elementos mayoritarios en la muestra C, influencia de la humedad _____	61
Figura 28. Concentraciones de elementos minoritarios en la prueba de heterogeneidad de la muestra _____	64
Figura 29. Concentraciones de elementos mayoritarios en la prueba de heterogeneidad de la muestra _____	65
Figura 30. Gráfica control del índice para la estación de carga del instrumento _____	68
Figura 31. Gráfica control de la resolución para la estación de carga del instrumento ____	69
Figura 32. Tasa de respuesta negativa en el análisis del blanco _____	70
Figura 33. Gráfico control de Arsénico en NIST2710a _____	71
Figura 34. Recobro de los elementos analizados _____	73
Figura 35. Procedimiento de análisis por FP-RX _____	77

Listado de tablas

Tabla 1. Concentraciones de referencia totales para elementos normados por tipo de uso de suelo y para su remediación _____	8
Tabla 2. Procesos que involucran rayos X _____	10
Tabla 3. Capacidades de la técnica de fluorescencia de rayos X _____	17
Tabla 4. Características del método <i>in situ</i> respecto al método de laboratorio _____	19
Tabla 5. Información de las muestras empleadas _____	27
Tabla 6. Ejemplo de bitácora de campo _____	40
Tabla 7. Resumen de resultados de las pruebas de tiempo en los MRC. _____	44
Tabla 8. Resumen de resultados de las pruebas de tiempo de la muestra A2 _____	49
Tabla 9. Resumen de resultados de las pruebas de tiempo <i>in situ</i> de la muestra A1 _____	50
Tabla 10. Resumen de concentraciones multielementales en la muestra A1 a diferentes tiempos de análisis y repeticiones _____	56
Tabla 11. Límites de detección reportados por el proveedor del instrumento de FP-RX Olympus Delta _____	57
Tabla 12. Concentraciones de algunos elementos presentes en los MRC, durante la prueba de nivel de detección _____	58
Tabla 13. Resumen de concentraciones de elementos en la muestra C, influencia de la humedad _____	60
Tabla 14. Elementos minoritarios en la prueba de heterogeneidad de la muestra _____	63
Tabla 15. Elementos mayoritarios en la prueba de heterogeneidad de la muestra _____	64
Tabla 16. Resumen de los criterios de precisión _____	72
Tabla 17. Muestra duplicada _____	75
Tabla 18. Programa de control de calidad _____	78
Tabla 19. Consideraciones prácticas _____	79

Resumen

Se realizó un estudio para establecer las condiciones instrumentales y de preparación de la muestra para la determinación de elementos por FP-RX. Los resultados mostraron que la heterogeneidad en la muestra y el nivel de concentración del elemento a cuantificar tienen una gran influencia sobre la precisión de las mediciones, incluso más que el tiempo de análisis de la muestra o el número de repeticiones que se realicen. También se observó que aumentar el tiempo de análisis mejora la precisión, aunque este es un factor que influye más en el nivel de detección de elementos que se encuentran en bajas concentraciones, es decir, que al aumentar el tiempo de emisión, se pueden cuantificar elementos que se encuentran cerca del límite de detección. La humedad es una de las principales fuentes de error durante el análisis *in situ*, pues provoca un efecto de dilución en la medición de las concentraciones de los metales; para reducir este error, la humedad de la muestra debe encontrarse entre 5 y 20%.

La metodología de FP-RX desarrollada y validada para la determinación *in situ* de elementos potencialmente tóxicos contempla en su alcance al As, Ca, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, V, Fe, Ag y K. Este método de FP-RX puede ser usado como complemento de otras técnicas analíticas, para realizar estudios más amplios de forma rápida que asistan la toma de decisiones en problemáticas ambientales.

Introducción

La contaminación por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) es un problema creciente, principalmente a causa de actividades antropogénicas. Ya sea por su presencia en exceso o por su deficiencia, es importante poder cuantificar este grupo de elementos, que generalmente se encuentran en concentraciones de trazas, y fundamentalmente en los suelos, por tratarse de un sistema abierto, directamente en contacto con la atmósfera, la biósfera y la hidrósfera.

Para la determinación de EPTs en matrices ambientales sólidas, como los suelos, una técnica analítica muy eficiente es la espectrometría de fluorescencia de rayos X, que resulta especialmente práctica en su modo portátil, mediante la cual es posible llevar a cabo un análisis multielemental, *in situ* y en tiempo real. Para esto se irradia la muestra con rayos X de alta energía, teniendo como respuesta los rayos X característicos de cada elemento, cuya energía e intensidad permite identificar y cuantificar el elemento.

En el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) ya se cuenta con la acreditación del método *Determinación de concentraciones elementales por FP-RX en matrices sólidas*, en laboratorio con un equipo portátil de fluorescencia de rayos X (FP-RX), basado en el método 6200 de la EPA *Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental concentrations in Soil and Sediment*. La principal ventaja de los equipos de FP-RX es poder llevar a cabo determinaciones de los elementos *in situ*. Sin embargo, llevar a cabo una determinación en campo requiere de consideraciones especiales y diferentes a las que se tienen en el laboratorio. Existen factores que permiten o no la viabilidad de las determinaciones, como la humedad y la representatividad de la muestra; por lo que contar con estudios de cómo afecta este tipo de factores ayuda a contar con metodologías confiables, y más si dichos métodos se validan.

Objetivos

Objetivo general

- ♦ Desarrollar y validar un método para la determinación de concentraciones elementales con un equipo portátil de fluorescencia de rayos X (FP-RX) en matrices sólidas *in situ*.

Objetivos particulares

- ♦ Estudiar las condiciones instrumentales (tiempo de incidencia y número de repeticiones) para el análisis multielemental *in situ* con FP-RX.
- ♦ Estudiar la influencia de diferentes factores en la preparación de muestra para el análisis multielemental *in situ* con FP-RX.
- ♦ Establecer y validar el método de determinación multielemental *in situ* con FP-RX.
- ♦ Establecer el programa de control de calidad para el aseguramiento de la confiabilidad en los resultados obtenidos al emplear el método de manera rutinaria.

I. Marco teórico

1. Suelos

1.1 Definición, funciones y composición de los suelos

Los suelos son cuerpos porosos y naturales, formados sobre la superficie de la corteza terrestre a través de procesos de meteorización, mediados por fenómenos biológicos, geológicos e hidrológicos. Desde el punto de vista químico, los suelos son sistemas abiertos, multicompuestos y biogeoquímicos, que contienen sólidos (materia orgánica e inorgánica), líquidos y gases. El que sean sistemas abiertos significa que hay intercambios de materia y energía a través del tiempo con la atmósfera, la biósfera y la hidrósfera que los rodean, lo que resulta en que tengan horizontes o capas diferenciales; su espesor puede ir desde la superficie terrestre hasta varios metros de profundidad (Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005; Sposito, 2008).

El suelo es un reactor natural: filtra, amortigua y regula los ciclos del agua y los biogeoquímicos; constituye un hábitat para diversos organismos y microorganismos; es un soporte físico para el desarrollo de actividades forestales, recreativas, agropecuarias y socioeconómicas, entre otras; además, es fuente de materiales no renovables, pues de este se obtienen materias primas como combustibles fósiles y minerales (Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005).

El suelo, además de que contiene organismos vivos, está compuesto por fracciones (Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005). La fracción mineral constituye la mayor parte de la estructura del suelo. Los elementos mayoritarios en los suelos son aquellos cuyas concentraciones exceden 100 mg/kg, y el resto son elementos traza. Los elementos mayoritarios, en orden de abundancia son: O > Si > Al > Fe > C > Ca > K > Na > Mg > Ti > N > S > Ba > Mn > P. La fracción orgánica de los suelos la constituyen desechos animales y vegetales, además de materia orgánica amorfa llamada humus, y esta fracción puede ser muy variable según el tipo de suelo. La fracción de agua/gas está presente entre los espacios o poros que

existen entre partículas sólidas orgánicas e inorgánicas, y en ésta el agua es el principal componente líquido y el aire es la fase gaseosa (Sposito, 2008).

El material geológico a partir del cual se origina el suelo, la cubierta vegetal, el tiempo durante el cual han actuado diferentes agentes atmosféricos sobre el suelo (meteorización), la topografía y los cambios resultantes de actividades humanas son los factores que determinan la composición química del suelo y su estructura física (Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005).

La estructura del suelo se desarrolla en una secuencia de capas según la profundidad, llamadas horizontes. El conjunto de los horizontes, denominado perfil edáfico, da una idea de la estructura global del suelo. Cada horizonte tiene diferentes propiedades como color, textura, espesor, composición y consistencia. Se han identificado seis tipos de horizontes, simbolizados con las letras O, A, E, B, C y R (Figura 1). La mayoría de los suelos posee al menos tres de los horizontes, A, B y C (Domènech, 1995; Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005). En este trabajo, el horizonte de interés es el A, ya que es la parte superficial del suelo donde se realizan los análisis. Está constituido de partículas minerales y materia orgánica parcialmente descompuesta. En algunos suelos, el horizonte O puede estar presente, pero es interferente en el análisis, ya que se trata de hojas, desechos animales y materia orgánica parcialmente descompuesta, por lo que se debe retirar.

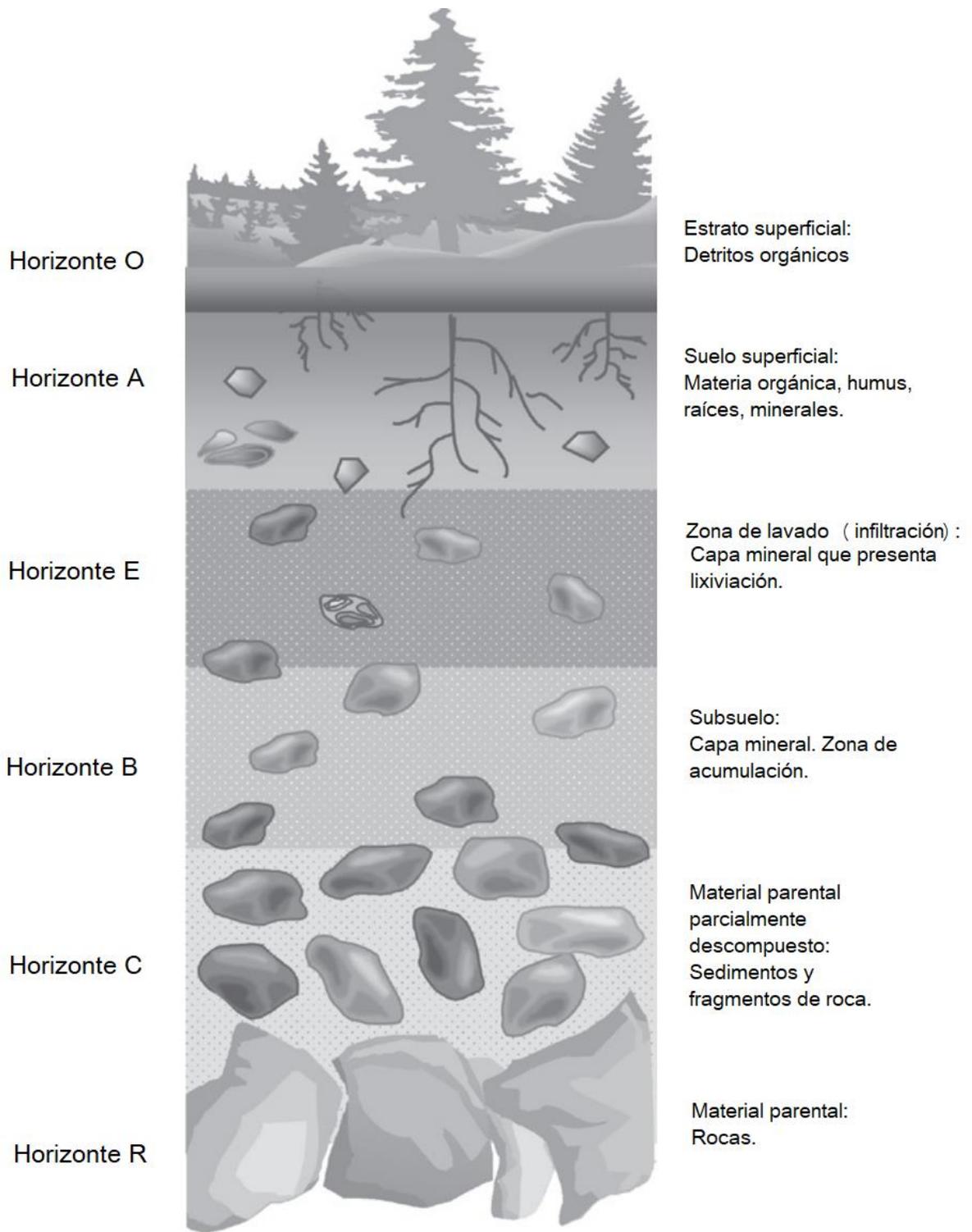


Figura 1. Horizontes de un suelo

Tomado de: (Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005)

1.2 Importancia de la cuantificación de metales en suelos y contaminación por metales pesados

El suelo es una fuente de metales, pero también es el destino de contaminantes como los metálicos. Los metales pesados son un conjunto de elementos en el que se incluyen los metales de transición, algunos semimetales, los lantánidos y los actínidos. El término “metal pesado” es comúnmente usado para aquellos elementos que tienen una densidad atómica mayor a 6 g/cm^3 , aunque desde un punto de vista químico, el término no es del todo conveniente, pues no toma en cuenta la reactividad o la toxicidad, e incluso dentro de esta clasificación caen algunos no metales. Actualmente, y cada vez con mayor frecuencia, “metales pesados” se refieren a aquellos metales o metaloides con potencial de causar problemas de toxicidad (elementos potencialmente tóxicos, EPT). Sin embargo, es necesario destacar que estos elementos son tóxicos cuando se encuentran en exceso, ya que algunos son esenciales para los organismos vivos, como Cu, Mn, Mo y Zn, que están presentes en concentraciones de trazas ($< 1\%$) y frecuentemente menos de 100 mg/kg (Alloway, 1995).

Las principales causas de toxicidad de metales a nivel molecular son el bloqueo de grupos funcionales esenciales en biomoléculas, por la alta afinidad de cationes metálicos a ciertas secciones de las proteínas; el desplazamiento de centros catiónicos en enzimas importantes, las cuales pierden su función; y la formación de especies reactivas de oxígeno debido a la auto-oxidación de metales (Covarrubias & Peña Cabriales, 2017).

La contaminación de suelos por metales pesados es un problema que ha ido en aumento, especialmente debido a actividades antrópicas. Para esto, se define la contaminación como la introducción antropogénica de sustancias o de energía al ambiente, ya presentes naturalmente o no, y que causan efectos dañinos. En el estudio de suelos, hay una convención para emplear el término “contaminación” a cualquier caso en donde existe una elevada concentración de la sustancia (Alloway, 1995).

Además de los metales, también existe una problemática de contaminación por compuestos orgánicos, por el vertido accidental o intencionado de hidrocarburos en el suelo, o por prácticas agrícolas, como la aplicación en el suelo de un exceso de fertilizantes, residuos orgánicos y plaguicidas (Domènech, 1995).

Algunas fuentes de contaminación antropogénica por metales pesados son las siguientes:

- Actividades mineras
- Metalurgia
- Agricultura
- Horticultura
- Ganadería
- Pesca
- Quema de combustibles fósiles
- Vehículos automotores
- Vertidos industriales
- Drenajes pluviales
- Drenajes domésticos
- Electrónicos
- Rellenos sanitarios
- Conflictos armados y entrenamiento militar

La agricultura genera contaminación debido a la aplicación en exceso de plaguicidas, por la presencia de impurezas en fertilizantes, por el empleo de conservadores, o por la corrosión de materiales de metal empleados. Por otra parte, los vehículos emiten grandes cantidades de partículas que después de cierto tiempo de permanencia en la atmósfera, precipitan en el suelo, lejos de donde fueron vertidas.

Otras fuentes subestimadas de contaminación son los drenajes pluviales de las ciudades, que pueden contener muchos metales dependiendo del uso de suelo y los materiales de construcción; los drenajes de las industrias que, a pesar de que sí existe regulación en México, en algunos casos pueden generar residuos con

concentraciones mayores de metales, dependiendo de las características de sus procesos; los drenajes domésticos, que pueden transportar metales resultado de lixiviación por los materiales de construcción de las tuberías; además, de los residuos del tratamiento de aguas provenientes de todos estos drenajes (Domènech, 1995).

En la industria, la manufactura, el uso y la disposición de electrónicos implica el uso de muchos elementos, como los metales pesados; en la producción de semiconductores, cables, contactos y otros componentes eléctricos; en la industria química, para la producción de baterías, pinturas, catalizadores, aditivos y en usos médicos. Incluso en los deportes de tiro o en conflictos bélicos, las armas representan también una fuente de metales pesados (Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005; Alloway, 1995).

Como resultado de todas estas actividades, se vierte una gama de elementos, siendo los principales As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V y Zn (Domènech, 1995), que tienen la potencialidad de contaminar los suelos (Covarrubias & Peña Cabriales, 2017).

Los EPT que causan mayor preocupación, por sus efectos a la salud, son As, Cd, Hg, Pb, Tl y U. En cambio, la producción agraria puede verse limitada en algunas partes del mundo por la deficiencia de los llamados micronutrientes, trazas de metales pesados como Zn, Cu, Mn y Co (Alloway, 1995). Esto quiere decir que es importante la cuantificación de metales en los suelos por los problemas que ocasionan ya sea su exceso o su deficiencia. En resumen, la importancia radica dentro de los siguientes rubros (Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005):

- Por sus efectos toxicológicos y posibles daños a la salud de todos los organismos vivos y no solo de los seres humanos.
- Para una mejor producción agraria, tanto para los cultivos como la ganadería.
- Porque el suelo es un sistema abierto que está en contacto con otros sistemas como la atmósfera, la biósfera y la hidrósfera. Por ejemplo, actúa como un filtro de contaminantes para el agua subterránea.

- Para conocer la huella ecológica y reducir o remediar el impacto que tienen las industrias y otras actividades antropogénicas sobre el medio ambiente.

1.3 Contaminación por actividades mineras

Debido a la creciente demanda de metales en la industria, la minería es una de las mayores fuentes de contaminación y de mayor antigüedad en México, pues la tradición minera proviene desde la época prehispánica. Su desarrollo, de manera no sustentable, ha contribuido a la emisión de compuestos potencialmente tóxicos, los cuales, a ciertas concentraciones, pueden afectar la salud de la población y alterar el equilibrio ecológico y el ambiente. Es sobre todo en los procesos de recuperación de metales donde se generan desechos mineros, que contienen residuos minerales y por lo tanto de metales, los cuales suelen ser descartados a los ríos o dispuestos en grandes pilas (Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005).

1.4 Referencias normativas

En la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 Que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio se considera que las personas responsables de actividades que generen compuestos potencialmente tóxicos que hayan contaminado suelos, están obligadas a llevar a cabo las acciones de remediación necesarias. Para esto, se tomaron en consideración dos posibles casos: uno en el que se produce un accidente o evento de contaminación súbito, en donde generalmente el área contaminada no excede los 1000 m². El segundo caso se presenta cuando los eventos de contaminación se dan de forma deliberada, con extensiones mayores a 1000 m². En esta Norma se establecen criterios para determinar las concentraciones a partir de las cuales un suelo se considera contaminado, esto con el fin de recuperarlo. En la Tabla 1 se presentan las concentraciones de referencia totales de algunos elementos, por tipo de uso de suelo para su remediación.

Tabla 1. Concentraciones de referencia totales para elementos normados por tipo de uso de suelo y para su remediación

Contaminante	Uso agrícola / residencial / comercial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Bario	5 400	67 000
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo hexavalente	280	510
Mercurio	1600	20 000
Plata	390	5 100
Plomo	400	800
Selenio	390	5 100
Talio	5,2	67
Vanadio	78	1000

Fuente: (SEMARNAT, NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio., 2007)

Se debe tener en cuenta que los valores de concentraciones de referencia totales, que se indican en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, se obtuvieron de literatura internacional y son las que se consideran que protegen al ser humano, pero no están tomando en cuenta otros impactos ecológicos, como a los acuíferos. La concentración objetivo de remediación se establece con base en criterios como si hay población expuesta y la concentración natural de los elementos potencialmente tóxicos. Además, se debe considerar si es necesario llevar a cabo acciones preventivas para evitar la dispersión eólica y/o hídrica de los contaminantes.

Los denominados jales, residuos sólidos de la industria minera, son caracterizados mediante el procedimiento que se establece en la NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales, 2003, se incluyen además los criterios para la regulación de presas de jales, que son los sitios de almacenamiento o disposición final de los jales.

2. Espectrometría de Fluorescencia de rayos X

2.1 Principio de la técnica

La espectroscopía es el estudio de las interacciones de la radiación con la materia. Dicha radiación incluye la radiación electromagnética, pero también otras formas de energía, como ondas acústicas o haces de partículas, como iones o electrones. Por otra parte, la espectrofotometría se refiere a la medición de la intensidad de dicha radiación (Skoog, Holler, & Nieman, Capítulo 6: Introducción a los métodos espectrométricos, 2001). El espectro electromagnético abarca una gran gama de longitudes de onda y de frecuencias, originándose diferentes regiones, como se muestra en la Figura 2.

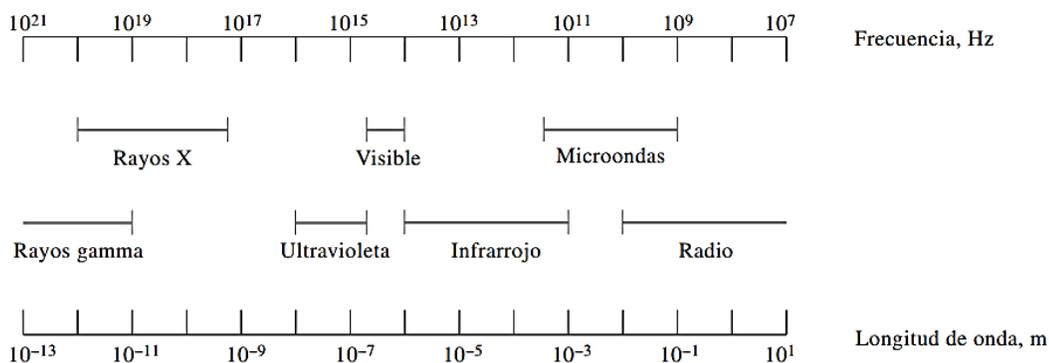


Figura 2. Espectro electromagnético

Tomado de: (Skoog, Holler, & Nieman, Capítulo 6: Introducción a los métodos espectrométricos, 2001)

En los métodos espectroscópicos y espectrométricos que se basan en los rayos X, el intervalo de longitud de onda usual empleado es de 0.1 a 100 Å. Los rayos X están involucrados en diferentes procesos que tienen aplicaciones en el análisis químico. En la Tabla 2 se presentan algunos de los más importantes (Skoog, Holler, & Nieman, Capítulo 12: Espectrometría atómica de rayos X, 2001). Cabe destacar que los rayos X, al ser de alta energía, son capaces de interactuar con electrones internos de los átomos de la muestra.

Tabla 2. Procesos que involucran rayos X

Proceso	Descripción
Emisión	Un haz primario de electrones u otras partículas elementales induce la salida de electrones de niveles internos de los átomos de la muestra, emitiendo rayos X a medida que electrones de niveles externos caen en dichas vacancias.
Absorción	Un haz de rayos X se hace pasar a través de una película delgada de la muestra, y la intensidad de la radiación disminuye por efecto de la absorción, en donde los átomos pasan a un estado excitado de mayor energía. Para que haya absorción, la energía del fotón excitador debe corresponder con la diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado.
Fluorescencia	La radiación primaria de alta energía promueve la salida de electrones cercanos al núcleo del átomo. Electrones más externos llenan las vacancias y se emiten rayos X, derivados de las transiciones.
Difracción	Aplica para el estudio de estructuras cristalinas. Los rayos X se difunden por la red cristalina ordenada, causando interferencias constructivas y destructivas porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la onda de radiación. El resultado es la difracción de los rayos X.

Fuente: (Skoog, Holler, & Nieman, Capítulo 12: Espectrometría atómica de rayos X, 2001; Verma, 2007)

La Fluorescencia de Rayos X (XRF), es una técnica instrumental no destructiva para un rápido análisis multielemental. El principio de la técnica es excitar los átomos de la muestra a analizar bombardeándola con rayos X de alta energía (Figura 3) (Verma, 2007).

Cuando un electrón de un orbital interno del átomo es expulsado, la distribución electrónica se encuentra fuera del equilibrio por aproximadamente 10^{-15} s (Figura 4a) hasta que otro electrón de un orbital externo llena esta vacancia. Esta transición resulta en la emisión de un fotón de rayos X cuya energía corresponde con la diferencia energética entre ambos niveles (Figura 4b) (Verma, 2007).

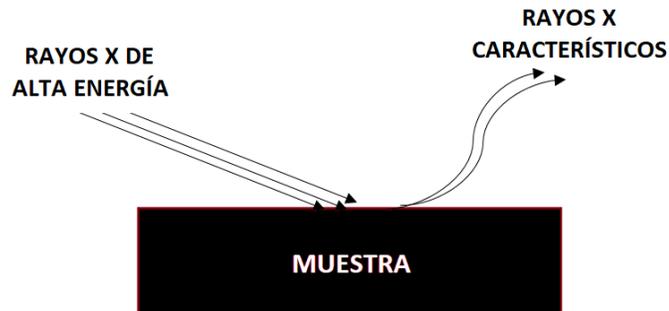


Figura 3. Principio de la técnica FRX

Fuente: (Kalnicky & Singhvi, 2001; Verma, 2007)

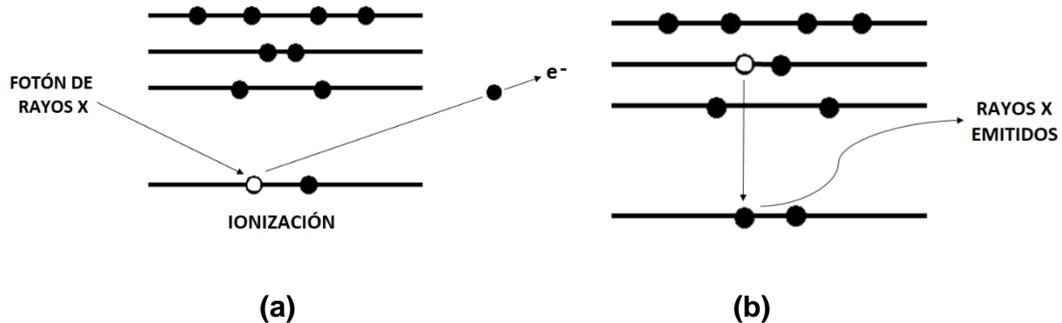


Figura 4. Proceso de fluorescencia: a) Electrón de un orbital interno es expulsado y b) Electrón de un orbital externo llena la vacancia

Fuente: (Kalnicky & Singhvi, 2001; Verma, 2007)

La longitud de onda de dicha radiación emitida permite identificar los elementos presentes (información cualitativa) y la intensidad, mediante el número de cuentas electrón voltio, permite determinar sus concentraciones (información cuantitativa) (Verma, 2007). Ésta se trata de una técnica semi-cuantitativa, pero comparar las intensidades de los rayos X de una muestra desconocida con estándares adecuados es la base del análisis elemental cuantitativo.

Los espectros de líneas de rayos X resultan de las transiciones electrónicas de orbitales externos a orbitales internos. En la Figura 5 y la Figura 6 se presentan diagramas de niveles de energía en donde se muestran las transiciones más comunes que producen rayos X.

Si se reemplaza un electrón en el nivel K, se emiten rayos X K. De la misma forma, las transiciones al nivel L producen rayos X L. Por otra parte, las series resultan de transiciones de varios niveles a un mismo orbital interno; por ejemplo, la serie K resulta de transiciones de los niveles L y M al nivel K, generando líneas espectrales denominadas K_{α} y K_{β} , respectivamente (Figura 5 y Figura 6) (Kalnicky & Singhvi, 2001).

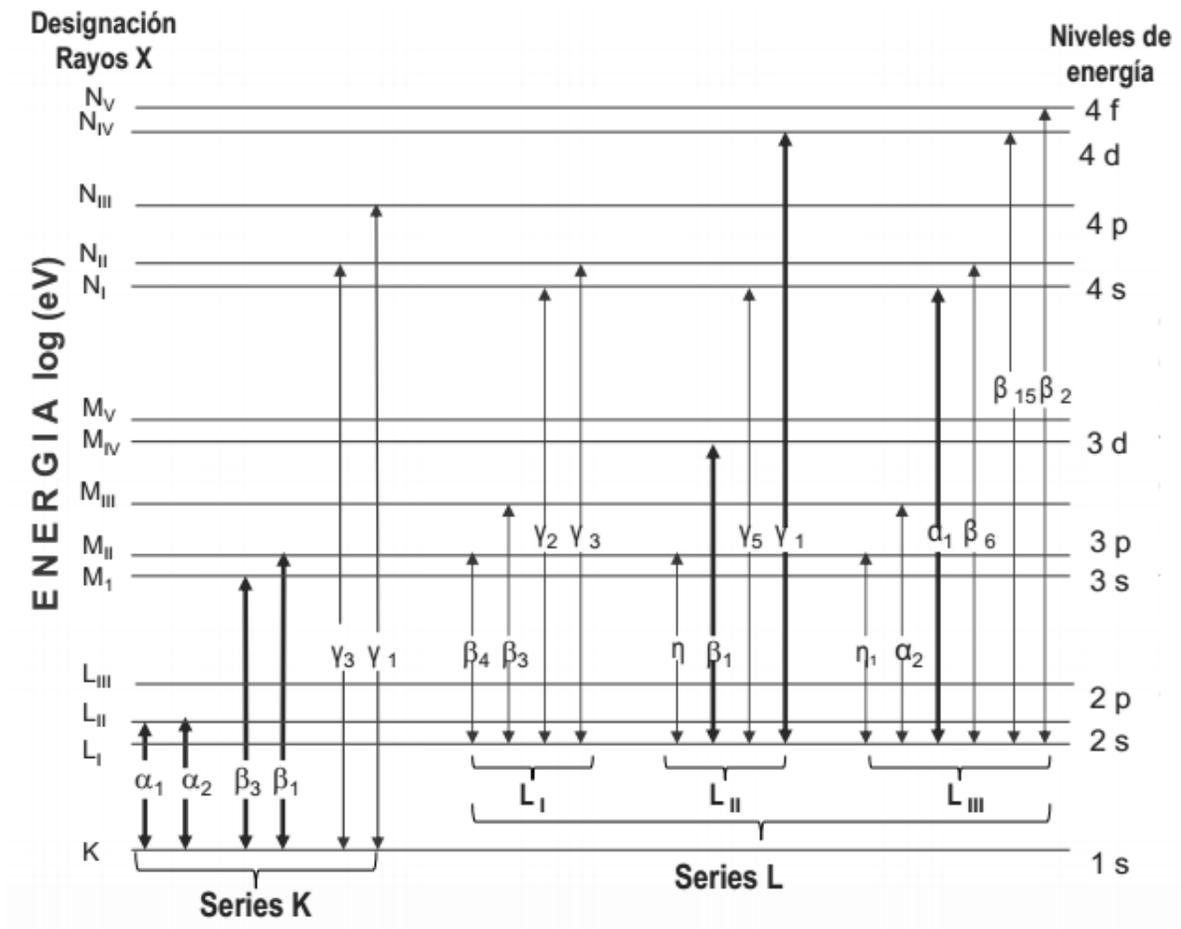


Figura 5. Diagrama de energía. Transiciones más comunes que producen rayos X

Tomado de: (Olympus, Analizador Portátil de FRX Delta. Procedimientos y advertencias.)

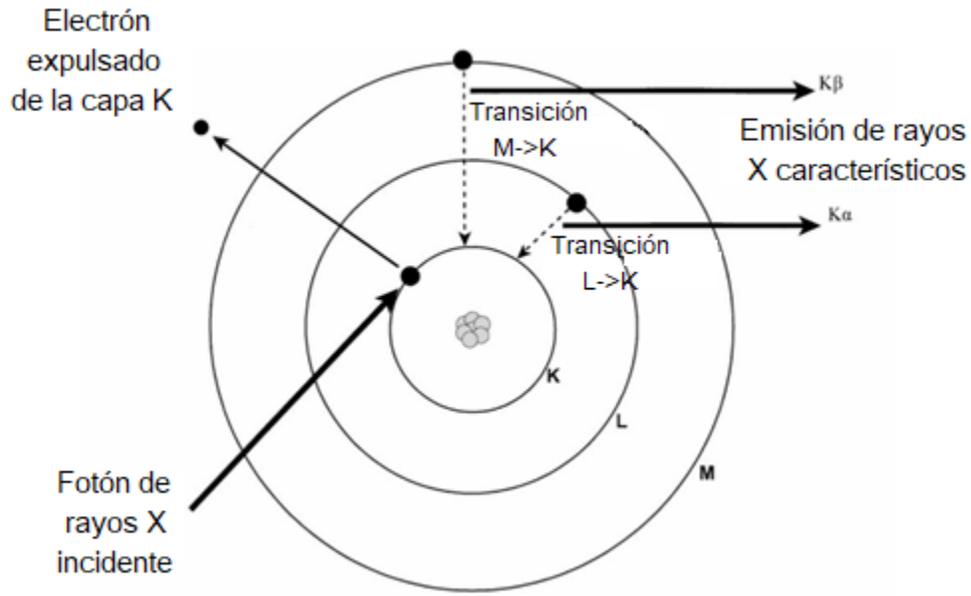


Figura 6. Mecanismo de fluorescencia en un átomo. Transiciones comunes

Tomado de: (Kalnicky & Singhvi, 2001)

Un espectro de fluorescencia de rayos X es generado por todos los elementos presentes en la muestra. Cada elemento tiene líneas características en el espectro, pues rayos X distintos son emitidos por cada tipo de transición entre los diferentes niveles.

Un fenómeno que también puede tener lugar es el Efecto Auger. Después de que el electrón de un orbital externo llena la vacancia, la energía que se emite de esta transición puede ser transferida a otro de los electrones externos, por lo que éste es expulsado del átomo. Este efecto es más común para elementos con número atómico menor, por lo que mediante XRF solo es posible analizar elementos con número atómico igual al de Na o mayor (Verma, 2007).

2.2 Descripción de un equipo portátil para espectrometría de rayos X

Un instrumento típico de FP-RX consta de una fuente de excitación, empleada para irradiar la muestra y que se produzca fluorescencia. Los rayos X característicos son posteriormente detectados y analizados. En la Figura 7, se describen las partes de un espectrómetro de rayos X.

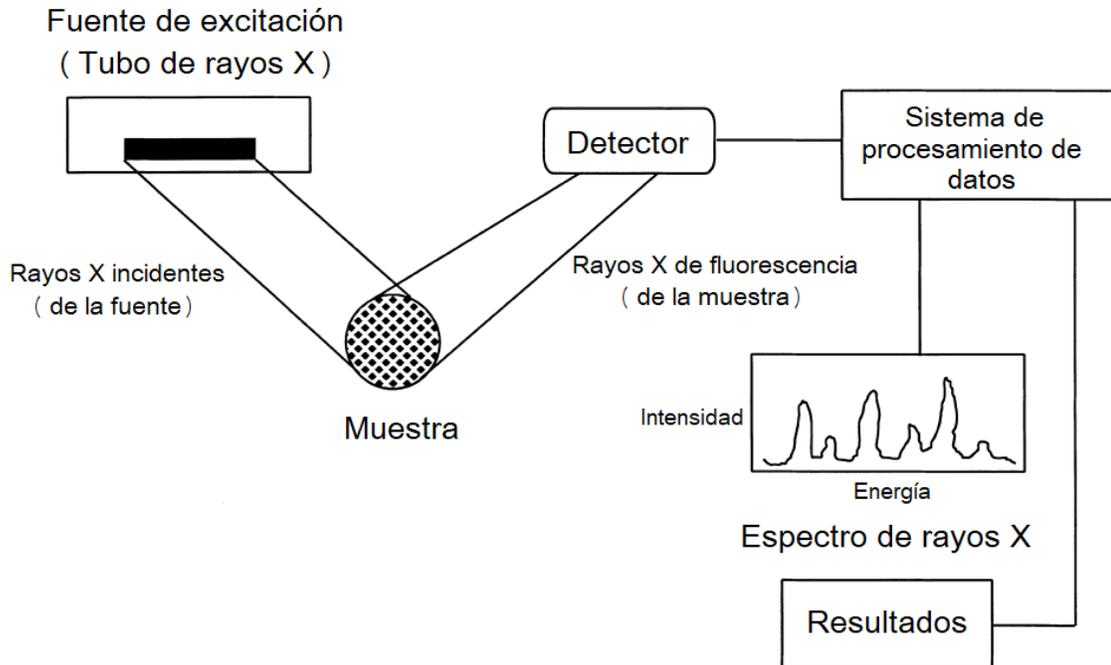


Figura 7. Diagrama de bloques de un espectrómetro de rayos X

Fuente: (Kalnicky & Singhvi, 2001)

El instrumento con el que se cuenta en el LABQA es un FP-RX Olympus Delta (Figura 8). Su fuente de excitación es un tubo de rayos X de Rh de 40 KeV, el cual irradia la muestra con rayos X característicos y continuos. También es posible encontrar instrumentos cuya fuente sea un radioisótopo, que irradia la muestra con rayos X característicos, sin embargo, son menos frecuentes porque requieren licencias adicionales (Bosco, 2013).

El voltaje de los haces determina la energía que produce el tubo de rayos X, la cual debe ser lo suficientemente alta para excitar los elementos de interés. El instrumento Olympus Delta posee tres haces de diferente energía: dos de 40 keV y uno de 15 keV; cada uno detecta diferentes elementos, además de que poseen diferentes filtros que sirven para eliminar el ruido durante la adquisición de los espectros.



Figura 8. Instrumento de FP-RX Olympus

Tomado de: (Olympus, Analizador Portátil de FRX Delta. Procedimientos y advertencias.)

Los detectores de rayos X convierten las energías de los fotones en impulsos de voltaje que pueden ser contados para dar una medida del flujo total de rayos X. Al incidir radiación policromática sobre el detector, se obtiene un espectro de impulsos de voltaje que tiene una distribución de máximos proporcional a la distribución energética de la radiación incidente. Un analizador se encarga de separar el espectro de impulsos de voltaje en bandas separadas para medir las energías individualmente.

En los espectros de rayos X la intensidad está dada en “cuentas” por unidad de tiempo, es decir, fotones de rayos X por unidad de área por unidad de tiempo. El área, al tratarse de la del detector, es constante para todas las mediciones, por lo que no se incluye en la unidad de intensidad.

El instrumento empleado es de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva. Esto quiere decir que, en el espectro, la separación de las líneas de rayos X está basada en la energía de los fotones y no en la longitud de onda (Kalnicky & Singhvi, 2001).

2.3 Análisis e interpretación del espectro

En cada análisis se obtiene un espectro de fluorescencia de rayos X, que es un histograma del número de cuentas contra la energía de los fotones, teniendo típicamente de dos a cuatro señales por elemento (Bosco, 2013), según las transiciones que se muestran en el diagrama de energía de la Figura 5.

Para obtener los resultados reflejados como concentración de cada elemento presente en la muestra, el software se encarga de extraer las intensidades netas de los espectros de XRF.

2.4 Análisis de la técnica y del método

Por años, la técnica de fluorescencia de rayos X ha sido aplicada con éxito en laboratorios a diferentes campos como geoquímica, industria, ciencias forenses, arqueología, etcétera. En los últimos años se han reconocido las ventajas de contar con instrumentos de fluorescencia de rayos X portátiles, inicialmente para aplicaciones de la industria y la minería (Parsons, y otros, 2013; Young, Evans, Hodges, Bleacher, & Graff, 2016)

Los espectrómetros de fluorescencia de rayos X para utilizar en campo han mejorado gracias a la reducción en tamaño de sus componentes, como el tubo de rayos X, y al desarrollo de detectores de alta sensibilidad y de software que ayude a la cuantificación (Rouillon & Taylor, 2016).

En la Tabla 3 se presenta un resumen de las capacidades de la técnica de fluorescencia de rayos X, ya sea en laboratorio o en campo (Parsons, y otros, 2013).

Entre las ventajas, se encuentra que es un estudio multielemental (permite un análisis simultáneo de varios elementos); no es destructiva, es decir, que los daños a la muestra son imperceptibles o nulos y permite conservarla para análisis posteriores en caso de ser necesario; y además, la preparación de la muestra es mínima, comparando con otras técnicas en donde se requiere, por ejemplo, realizar una extracción o una digestión antes del análisis. Al requerirse una menor preparación de la muestra, el tiempo de análisis es reducido.

Tabla 3. Capacidades de la técnica de fluorescencia de rayos X

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> - Es una técnica multielemental. - El análisis no es destructivo. - Preparación de muestra mínima respecto a otras técnicas. - Se requiere un menor tiempo de análisis, respecto a otras técnicas. - Disminución en la generación de residuos. - Menor costo de mantenimiento, respecto a otras técnicas. - Disminución en la generación de residuos. - El instrumento es portátil. - Intervalo de análisis amplio y dinámico. 	<ul style="list-style-type: none"> - Se requiere comparar los resultados con otras técnicas confirmatorias. - Presenta grandes interferencias y efectos de matriz. - No distingue entre diferentes estados de oxidación de los metales. - Límites de detección altos.

Fuentes: (Parsons, y otros, 2013; Rouillon & Taylor, 2016; Young, Evans, Hodges, Bleacher, & Graff, 2016; Zhu, Weindorf, & Zhang, 2011)

El que el instrumento sea portátil es una ventaja, pues permite realizar análisis tanto en laboratorio como en campo, si es necesario. Además, el instrumento es sensible a un intervalo amplio de concentraciones, que puede ir desde partes por millón hasta 100%, y que puede modificarse dependiendo de la naturaleza de la muestra (Zhu, Weindorf, & Zhang, 2011).

Entre las desventajas se encuentra que al ser una técnica exploratoria inicial, en caso de requerir resultados cuantitativos deben usarse otras técnicas confirmatorias, como ICP-MS, ICP-AES o absorción atómica. (EPA, 2007; Parsons, y otros, 2013), pero esto depende de los objetivos del estudio, y de la precisión y la exactitud pretendidas en el análisis.

Una de las principales desventajas en la técnica son las interferencias. La precisión del instrumento no suele ser una fuente de error significativa en el análisis por FP-RX. Otro tipo de errores sistemáticos son más significativos, ya que la aplicación del método varía de acuerdo a la matriz de la muestra, el lugar y las condiciones de análisis. Algunas de las interferencias derivadas por estas variaciones pueden ser

controladas por el analista, pero otras no. Las principales interferencias se discuten a continuación (EPA, 2007):

- ♦ Efectos físicos de la matriz en la que se encuentra el analito. Son variaciones que incluyen el tamaño de partícula, la homogeneidad de la muestra y las condiciones de la superficie.
- ♦ La humedad de la muestra. Se recomienda que el porcentaje de humedad se encuentre entre 5 y 20% para que el error sea mínimo.
- ♦ Un mal posicionamiento de la muestra frente a la ventana de análisis. La muestra siempre debe estar en contacto.
- ♦ Efectos químicos de la matriz en la que se encuentra el analito. Puede haber un traslape de picos por la presencia, en diferentes concentraciones, de elementos que interfieran entre sí. La capacidad del detector para resolver los picos depende de la resolución energética del detector.

Otra desventaja, que es necesario mencionar, es que esta técnica no distingue entre estados de oxidación de los metales, es decir, las especies en los diferentes compuestos, y en varias ocasiones ciertos metales son de importancia ambiental solo cuando se encuentran en un estado de oxidación en particular. Además, la técnica de FRX no permite obtener, generalmente, los bajos límites de detección que sí alcanzan otros métodos de laboratorio; a pesar de esto, se pueden obtener límites de detección debajo de las concentraciones que marca la regulación (Shefsky, 1997). Por otro lado, distinguiendo entre el método intrusivo y el método *in situ*, en la Tabla 4 se presenta un resumen de las capacidades del método *in situ*.

En el análisis *in situ*, se realizan las mediciones con el instrumento directamente sobre la superficie del suelo. Es por esto que además de tratarse de un método no destructivo, también es 0no invasivo. Para el análisis intrusivo es necesaria la preparación de la muestra, que incluye secado, tamizado y molienda. Además de que esta preparación consume tiempo y recursos, está modificando la muestra.

Tabla 4. Características del método *in situ* respecto al método de laboratorio

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Se trata de un método no destructivo y no invasivo. • La preparación de la muestra es mínima. • Análisis en tiempo real. • No se requiere transportar todas las muestras al laboratorio. • No se limita el número total de muestras analizadas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Los errores por humedad aumentan. • Las interferencias por los efectos físicos de la matriz aumentan (superficies menos homogéneas).

Fuentes: (Kalnicky & Singhvi, 2001; Shefsky, 1997; Young, Evans, Hodges, Bleacher, & Graff, 2016)

Con un análisis *in situ*, se reduce la preparación y alteración de la muestra, llevándose a cabo los análisis en tiempo real. Esto resulta muy útil para el estudio de la contaminación de suelos, ya que permite conocer qué tanto se ha extendido la contaminación, qué tan efectiva ha sido la remoción de contaminantes, y darle un seguimiento a los procesos de remediación a las zonas contaminadas, todo mediante un estudio preliminar y con un tratamiento analítico adecuado. El que se trate de un análisis rápido es probablemente la mayor ventaja, ya que anteriormente ha habido problemas al obtener mediciones de calidad dentro de un marco de tiempo durante el cual los resultados sean aprovechados eficientemente (Kalnicky & Singhvi, 2001). Además, existe una menor necesidad de transporte y manejo de muestras, así como menor documentación en la cadena de custodia (Shefsky, 1997). Cuando el tiempo de análisis es relativamente corto y los costos del análisis disminuyen por la mínima preparación de muestra que es requerida, el número total de análisis que se pueden realizar razonablemente no se ve limitado,

La sensibilidad del método depende del analito de interés, el tipo de detector, el tipo de fuente de radiación, el tiempo durante el cual se irradia la muestra, los efectos de matriz y las interferencias entre las señales de los elementos en el espectro (EPA, 2007). Para el caso del método *in situ*, las interferencias aumentan, además de que no se pueden controlar (Young, Evans, Hodges, Bleacher, & Graff, 2016).

El método 6200 de la EPA (EPA, 2007) constituye una guía para el análisis por fluorescencia de rayos X, sin embargo, está enfocado en el análisis intrusivo. Sin embargo, es un buen punto de partida para el desarrollo del método de análisis *in situ*.

2.5 Técnicas alternativas para la determinación multielemental

Algunas de las técnicas alternativas de análisis espectroscópico que se encuentran reportadas en la literatura (Alloway, 1995; Faithfull, 2004) son las siguientes:

- Extracción mediante quelación con DTPA y determinación por Espectroscopía de absorción atómica (para Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Ni, Pb).
- Extracción ácida y determinación por Espectroscopía de Absorción Atómica o Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (para Ca, Mg y el total de metales pesados).
- Extracción ácida y fotometría de emisión de llama (para K).

Las principales ventajas de estas técnicas analíticas son los límites de detección menores y una mayor precisión de los resultados que se consiguen frente a FP-RX; además, al realizar extracción de los analitos no hay interferencias con la matriz, causa de los principales errores por FP-RX.

3. Calidad en el laboratorio

Uno de los principales objetivos del análisis químico es obtener más información, de mayor calidad, utilizando cada vez menos material, en menor tiempo, con menos esfuerzo y con menores costos y riesgos. La calidad es entonces una directriz en los laboratorios de Química Analítica.

La ISO define la calidad como "*La totalidad de los rasgos y características de un producto, proceso o servicio que inciden en su capacidad de satisfacer necesidades reguladas o implícitas*". Los laboratorios analíticos pueden ser incluidos en el ámbito de servicios, sin embargo, la calidad de un servicio depende de la calidad de los productos que emplea (reactivos, materiales de referencia, instrumentos, etcétera).

Además de referirse a la satisfacción de requisitos o necesidades, la calidad también tiene un sentido de relativa comparación. Por ejemplo, al comparar resultados analíticos, será de mejor calidad aquel que se acerque más al valor verdadero y que presente mayor precisión.

En el laboratorio, la calidad puede ser definida como un *conjunto de características de la información generada que satisfacen las demandas o exigencias del organismo público o privado, del cliente o del usuario del cual depende* (Valcárcel & Ríos, Capítulo: Principios básicos de la calidad de los laboratorios, 1992)

La exactitud y la representatividad son las propiedades analíticas que definen la calidad de los resultados. La exactitud es el grado de concordancia entre el resultado y el valor verdadero, y se sustenta en otras propiedades como precisión, selectividad y sensibilidad, mientras que la representatividad es el grado de concordancia entre la muestra tomada y la definición del problema analítico a resolver. Esto requiere de un muestreo adecuado, lo cual implica la definición de los objetivos del análisis, la existencia de un plan de muestreo y un control estadístico.

Los elementos de la calidad en el laboratorio analítico son el aseguramiento de la calidad, el control de calidad y la evaluación de la calidad. El aseguramiento de la calidad se refiere a un conjunto de actividades planificadas y realizadas sistemáticamente por el laboratorio que dan garantía de que la información analítica que se genera tiene el nivel de calidad exigido, mediante parámetros como exactitud y representatividad que se establecen previamente. En tanto que el control de calidad es un conjunto de actividades efectuadas para proporcionar un producto, sistema o servicio con un nivel de calidad adecuado, es decir, se refiere a las técnicas y actividades operativas individuales que se relacionan con un control de operaciones analíticas particulares (Faithfull, 2004).

Por último, la evaluación de la calidad comprende una serie de actividades ejecutadas para asegurar que el control de calidad se realice de forma adecuada y eficaz. Todas estas actividades incluyen el plan de muestreo, la calibración y mantenimiento de los instrumentos, la elección de métodos y su validación, el uso de

estándares, muestras control y blancos, la aplicación de la estadística, la evaluación interna y externa, y la documentación y archivo de todo el proceso (Valcárcel & Ríos, Capítulo: Principios básicos de la calidad de los laboratorios, 1992).

Medir es comparar, por lo que para generar resultados de calidad, como se mencionó anteriormente, es imprescindible el uso de referencias durante todo el proceso analítico, como materiales apropiados, instrumentos en buen estado y métodos gestionados adecuadamente en el laboratorio. A continuación se detallan estos elementos.

3.1 Materiales

Esta categoría incluye a los estándares, los reactivos y los disolventes. Los estándares pueden ser primarios o secundarios. Los primarios corresponden a los materiales de referencia certificados, cuyas características están certificadas por un organismo competente. Los estándares secundarios, en cambio, son preparados por el propio laboratorio como parte de su control de calidad (Valcárcel & Ríos, Capítulo: Metodologías analíticas y calidad, 1992). Los requisitos básicos que deben poseer los materiales de referencia son: homogeneidad, estabilidad, exactitud y trazabilidad, pues son utilizados para evaluar la exactitud del método. Además, es deseable que tengan similitud con la matriz de las muestras a analizar (Valcárcel & Ríos, Capítulo: Materiales de referencia, 1992). Todos los materiales se deben manejar con cuidado para evitar que se contaminen. El blanco es especialmente importante, ya que permite detectar impurezas o interferencias. Para la técnica de FP-RX se emplean únicamente estándares primarios y un blanco, los cuales se describen en la Sección 4.2.

3.2 Calibración de los instrumentos

Calibrar significa comprobar la respuesta de un instrumento con un material de propiedades conocidas y aplicar un factor de corrección para llegar a la marca correspondiente de ser necesario.

La frecuencia de la calibración dependerá de la naturaleza del instrumento, su robustez, la frecuencia con que se usa, el entorno dentro del cual se usa y la exigencia del método empleado (Valcárcel & Ríos, Capítulo: Metodologías analíticas y calidad, 1992).

3.3 Muestreo

Para que los resultados analíticos que se obtengan sean de utilidad, la muestra debe ser representativa, y esto se logra con un proceso adecuado de muestreo, transporte y conservación de la muestra. La NMX-AA-132-SCFI-2016 *Muestreo de suelos para la identificación y cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra* establece una guía general para la conducción del muestreo de suelos, por lo que funge como referencia normativa para el procedimiento desarrollado en este trabajo, tomando en consideración que el programa de muestreo se plantea de acuerdo a las características específicas del sitio. Para el muestreo se deben tomar en cuenta los siguientes aspectos: cuándo y dónde recoger la muestra, los instrumentos para la toma de muestra, los tipos de contenedores (incluyendo su limpieza), el transporte de la muestra y los criterios de exclusión de objetos extraños (Cámara, 1992).

3.4 Validación de métodos analíticos

La palabra “validación” proviene del latín *validare* que sugiere que algo ha de probarse cierto, útil, correcto y de un estándar aceptable, de acuerdo a la ISO 9000, el concepto de ‘validación’ se define como la *confirmación, a través de la aportación de evidencia objetiva, de que se han cumplido los requisitos para una utilización o aplicación específica prevista* (Morillas, 2016). La validación es entonces una herramienta para demostrar que un método analítico, concerniente a un sistema en particular, mide realmente lo que se pretende medir, y que dicho método es adecuado para el propósito al que está destinado (Taverniers, De Loose, & Van Bockstaele, 2004; Barwick, y otros, 2017).

La validación aplica en diferentes campos de análisis, como en el ambiental, de la salud, de los alimentos, farmacéutico y microbiológico (Barwick, y otros, 2017).

El uso de métodos validados es importante para un laboratorio analítico para probar su competencia. Un laboratorio debe tomar medidas para asegurar que está aportando información de la calidad requerida, y dichas medidas incluyen emplear métodos validados de análisis (Taverniers, De Loose, & Van Bockstaele, 2004; Thompson, Ellison, & Wood, 2002).

El plan de validación es un elemento importante a considerar al validar un método. Éste debe cubrir todos los aspectos referentes a la validación, desde la selección de los parámetros de desempeño a evaluar hasta el análisis estadístico y la evaluación de los datos (Barwick, y otros, 2017).

3.5 Parámetros de desempeño en la determinación multielemental por FP-RX

Uno de los retos de la validación es determinar la extensión de ésta: los parámetros de desempeño que se requiere evaluar, el número de muestras a analizar y el número de réplicas necesarias para evaluar dichos parámetros. Para esto se toma en cuenta el tiempo disponible para completar la validación, los requerimientos del cliente, la disponibilidad del equipo y los materiales, el alcance del método (si se tienen varias muestras en matrices diferentes), los requerimientos de la regulación y si se pretende realizar una validación completa o la verificación de un método previamente establecido (Barwick, y otros, 2017).

Para este trabajo, al no existir un método establecido, se desarrolló el método de análisis *in situ*, y se realizó posteriormente su validación. Las características de desempeño de interés en este trabajo son las siguientes (Morillas, 2016):

- ♦ Límite de detección: Es la concentración más baja de cada uno de los analitos identificados que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse, por este método a cierto nivel de confianza.
- ♦ Repetibilidad: Se evalúa en condiciones tales que se obtienen resultados independientes a partir del mismo método, en muestras idénticas, en el mismo laboratorio, por el mismo analista y utilizando el mismo instrumento en un

intervalo de tiempo corto. La repetibilidad en los datos obtenidos implica proximidad y concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando, bajo las mismas condiciones que se citaron anteriormente.

- ♦ Precisión: Es la dispersión de una serie de resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas. En este trabajo, se considerará la precisión como una medida de la repetibilidad para evaluar el método a desarrollar y se estimará como la desviación estándar relativa (DER). La precisión solo depende de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o el valor de referencia.
- ♦ Exactitud: Es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado. La exactitud involucra una combinación de componentes aleatorios y sistemáticos.
- ♦ Veracidad: Es la proximidad de concordancia entre el valor medio obtenido de una serie de resultados de prueba y un valor de referencia aceptado. En este trabajo, la veracidad se evaluará como recobro.

II. Parte experimental

4. Materiales y equipos

4.1 Equipos, materiales y software

Analizador FRX Olympus Delta Premium, modelo DP-6000-CC

Balanza analítica Ohaus

DELTA PC Software en la configuración “Modo suelos”

Higrómetro Delmhorst Soil Moisture Measuring System, modelo KS-D1 con sensores de yeso

Horno de secado J.M. Ortiz

Molino de bolas Pulverisette 6

Sistema de Posicionamiento Global (GPS, del inglés, Global Positioning System)

Accesorios del instrumento FP-RX: Baterías recargables de Li-ion y estación de carga, estuche de transporte, ficha para la verificación de la calibración de acero inoxidable, estación de carga, adaptador de corriente alterna para el analizador, protección de seguridad para la sonda.

Kit de muestreo: Estuche de papelería, pilas, pizarrón, etiquetas, bandeja de plástico, espátula, pica, pala de acero, cepillo.

Consumibles: Bolsas de polietileno de diferentes tamaños para colecta de muestras, contenedores, membranas Mylar, detergente neutro HYCLIN.

4.2 Materiales de referencia, blanco y muestras

Materiales de referencia certificados (suelos) NIST2710a y NIST2711a de NIST (National Institute of Standards and Technology), ver información de la preparación y la composición elemental en el Anexo 2.

Suelo clave 2427-17 (material de referencia interno, MRI).

Oxido de silicio (IV), 99.995%, Alfa Aesar, No. Lote, G01W019.

Las muestras utilizadas en la experimentación se resumen en la Tabla 5. Todas las muestras de campo se obtuvieron en la zona 14Q ubicada detrás del Instituto de Geografía (Figura 12b).

Tabla 5. Información de las muestras empleadas

Clave de la muestra	Características	Descripción de la prueba	Análisis
A1	Muestra obtenida y analizada en campo (P-exp-01)	<ul style="list-style-type: none"> • Establecimiento del tiempo de emisión con 3 mediciones y 3 repeticiones de cada una, en tiempo total de 90, 135 y 180 s. • Establecimiento de la relación tiempo total/ número de repeticiones, para 3 mediciones con 1 a 4 repeticiones, durante tiempos totales de 30, 60, 90, 135 y 180 s. 	<i>In situ</i>
A2	Material de referencia interno	<ul style="list-style-type: none"> • Establecimiento del tiempo de emisión con • 3 mediciones y 3 repeticiones de cada una en tiempo total de • 90, 135 y 180 s. • Estudio del nivel de detección. 	Intrusivo
NIST2710a	Material de referencia certificado		Intrusivo
NIST2711a	Material de referencia certificado		Intrusivo
C	Muestra obtenida en campo (P-exp-02)	Prueba de humedad. Se realizó la primera medición de humedad y análisis multielemental en campo, otras 4 mediciones se realizaron en el laboratorio.	<i>In situ e intrusivo</i>
D1	Muestra obtenida y analizada en campo (P-exp-03)	Prueba de precisión	<i>In situ</i>

5. Desarrollo experimental

5.1 Descripción general del análisis en el equipo FP-RX

El instrumento Olympus de FP-RX presenta dos modos de trabajo: suelos (para concentraciones de mg/kg) y geoquímico (para concentraciones en porcentaje p/p). Cuando se realizan los análisis en modo geoquímico se emplean solo dos haces de la fuente de rayos X, mientras que en modo suelos, el equipo usa los tres haces. Los elementos que se pueden determinar con este equipo son As, Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Pb, Se, Sb, V, Zn, Ni, Fe, Ti, Ag, P, S, K, Rb, Sr, Y, Sn, Mo, Hg, W, Th y U (los elementos Mg, Al, Si, P y S solo se pueden determinar en modo geoquímico).

Para los fines de esta investigación, únicamente se trabajó en modo suelos, con lo cual se pudieron analizar concentraciones bajas de los analitos. Los elementos analizados con el instrumento fueron todos los que se indican en el modo suelos, sin embargo, este estudio se centró únicamente en los siguientes: As, Cd, Cr, Pb y V, por ser de interés ambiental y Ca, Mn, Cu, Fe y K, por ser de interés para el LABQA, por la capacidad del método y la sensibilidad del instrumento para detectar dichos elementos. En la Figura 9 se muestra una guía general de los pasos que se siguieron durante todas las pruebas llevadas a cabo.

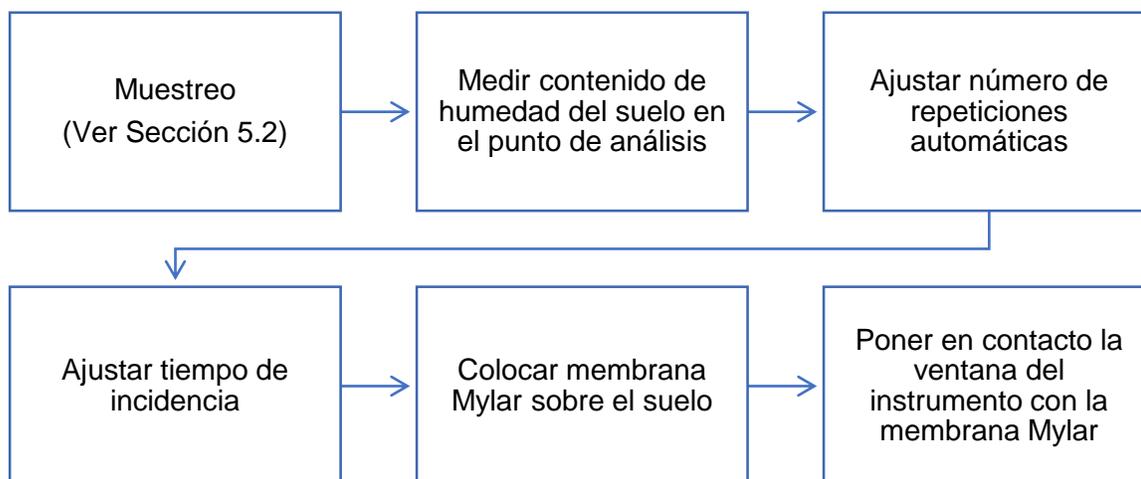


Figura 9. Procedimiento general de análisis

Antes de comenzar el análisis, se deben realizar ajustes de repeticiones y tiempo en el instrumento. Por cada medición hecha, el instrumento es capaz de realizar repeticiones automáticas. En cada sección, se indicará el tiempo de incidencia y el número de repeticiones efectuadas, pues las condiciones instrumentales pueden variar en cada prueba.

Análisis *in situ*

En el análisis *in situ*, la ventana del FP-RX se coloca en contacto con la superficie del suelo que será analizado (Figura 10). No debe existir mayor distancia entre la muestra y la ventana del instrumento por razones de seguridad (la radiación podría liberarse, aunque el instrumento posee un sensor para evitarlo) y porque es importante que la distancia que atraviesan los rayos X en el suelo se mantenga fija. En caso de que la distancia difiriera entre mediciones, se considera una interferencia más porque la señal decrece al aumentar la distancia (Slonecker, 2009). Para proteger la ventana del instrumento se colocan membranas Mylar entre éste y el suelo, pues se trata de un material transparente, no interferente, para la técnica. Se realizaron pruebas con otros materiales, como distintas bolsas de polietileno, con el fin de poder sustituir las membranas Mylar, sin embargo, ninguna resultó adecuada.



Figura 10. Análisis in situ



(a)



(b)

Figura 12. Ubicación geográfica del sitio de análisis en este estudio: a) punto de verificación, b) ubicación de los puntos de análisis



Figura 13. (a) Verificación del GPS. (b) Registro fotográfico del punto de análisis. (c) Preparación de la superficie del suelo a analizar. (d) Toma de una muestra para análisis en el laboratorio

Se retiraron del punto de análisis hojas, vegetación, raíces, ramas, rocas y cualquier otro material no representativo y se procedió a realizar las pruebas. Se niveló la superficie a analizar para que estuviera en contacto directo con la ventana del instrumento y se comprimió el suelo para aumentar la densidad y la compactación (Figura 13c).

Además de llevar a cabo las pruebas *in situ*, se tomaron muestras para su posterior análisis en el laboratorio. El tamaño de la muestra fue de al menos 500 g. La muestra se envasó empleando dos bolsas de polietileno y posteriormente fue etiquetada y sellada como se muestra en la Figura 13d.

El equipo de muestreo se lavó con agua y detergente para evitar la contaminación de posteriores muestras.

5.3 Estudio de las condiciones instrumentales para el análisis multielemental con FP-RX

Antes del análisis, se deben fijar el tiempo de análisis y el número de repeticiones de este proceso. Estos parámetros repercuten directamente en la precisión y en el nivel de detección de los elementos.

Para establecer el tiempo de análisis que permitiera estudiar un mayor número de muestras con una precisión aceptable, se realizaron pruebas tanto *in situ* como en el laboratorio. En cada análisis se realizaron tres mediciones con tres repeticiones de cada una (el instrumento tiene la versatilidad de realizar repeticiones automáticamente), a tres diferentes tiempos de prueba: 30, 45 y 60 s por haz, es decir, un total de 90, 135 y 180 s respectivamente.

Las muestras estudiadas fueron las siguientes:

- ♦ Análisis *in situ*: muestra A1, obtenida y analizada en campo.
- ♦ Análisis intrusivo (en el laboratorio): MRI A2, MRC NIST2710a y NIST2711a.

Se realizó una prueba a la muestra A1 con el fin de encontrar el número óptimo de repeticiones automáticas del instrumento, para lo cual se llevaron a cabo tres

mediciones independientes con 1, 2, 3 y 4 repeticiones en función del tiempo (10, 20, 30, 45 y 60 s por haz, es decir, 30, 60, 90, 135 y 180 s de tiempo total, respectivamente).

Posteriormente, se realizó una prueba de tiempo de análisis a los MRC NIST2710a y NIST2711a para el estudio del nivel de detección del instrumento, con el fin de evaluar el desempeño del instrumento cuando las concentraciones de algunos de los metales están cerca de los límites de detección señalados por el fabricante. Para esto se realizaron tres mediciones a cada uno de los siguientes tiempos: 30, 60, 90, 135, 180 y 240 s, con 3 repeticiones automáticas en cada una.

5.4 Estudio de la influencia de diferentes factores en la preparación de muestra para el análisis *in situ* con FP-RX

5.4.1 Prueba de Humedad

Uno de los principales problemas en las mediciones en campo es el contenido de humedad del suelo. El método 6200 de la EPA recomienda que se encuentre entre 5 y 20% para que el error debido a la humedad sea mínimo.

Al ser un factor importante, se estudió la concentración de metales en una muestra (C), obtenida en campo, la cual se secó progresivamente a temperatura ambiente, con tres repeticiones. Las condiciones instrumentales fueron un tiempo de emisión total de 90 s y tres repeticiones automáticas por cada haz. En total, se hicieron mediciones a cinco diferentes contenidos de humedad.

Las mediciones de humedad se realizaron sumergiendo los sensores con bloques de yeso del higrómetro en agua por dos minutos y posteriormente enterrándolos en el suelo por 15 minutos, así adsorben o liberan humedad hasta alcanzar un equilibrio con el suelo. Al conectar los bloques al medidor, la resistencia eléctrica del yeso es medida, lo cual es un indicador de la humedad disponible en el suelo. Dicha humedad disponible es la de interés para este estudio, puesto que es la que genera los “efectos de dilución” en el análisis por FP-RX.

Se realizó la primera medición de humedad y análisis por FP-RX en campo, directamente sobre el suelo. Posteriormente, se tomó una muestra representativa del punto analizado (500 g aproximadamente) y se llevó al laboratorio. Allí se colocó en una charola, se llevó a cabo una homogeneización y se dejó secar a temperatura ambiente. Para la última de estas cinco mediciones, se secaron las muestras a 40 °C, por 90 min, con el fin de realizar un análisis a una humedad por debajo de 5%. Todas las mediciones de humedad en el laboratorio se llevaron a cabo sobre una charola siguiendo el procedimiento de la forma antes descrita.

5.4.2 Prueba de heterogeneidad de la muestra

Además de la humedad, otro de los principales interferentes es el efecto físico de la matriz, cuyas características como tamaño de partícula, uniformidad y condición de la superficie pueden provocar las mayores variaciones entre los resultados de la técnica de FP-RX y los de otras técnicas (EPA, 2007).

Se realizó esta prueba con el fin de estudiar la influencia de la heterogeneidad del suelo en la precisión de las determinaciones en el análisis *in situ*. Esta prueba se llevó a cabo en campo, para tres puntos de muestreo. Para el primer punto (muestra D1), se marcó un diagrama de tresbolillo directamente en la superficie del suelo, de aproximadamente 15x15 cm, con 5 puntos equivalentes (nombrados a, b, c, d, e), como se muestra en la Figura 14. Se realizaron tres mediciones en cada punto, con tres repeticiones automáticas del instrumento en cada medición.

Posteriormente, se repitió la prueba en dos puntos más, tomando una porción del suelo de aproximadamente 500 g en cada punto (muestras D2 y D3). Esta vez las muestras se llevaron al laboratorio, se homogeneizaron sobre una charola de plástico, empleando una pala de plástico, y después, con ayuda de ésta, se comprimió el suelo sobre la charola, dejando una profundidad de aproximadamente 5 cm (Figura 15), se marcó el diagrama de tresbolillo y se llevó a cabo el análisis en el mismo orden de puntos.

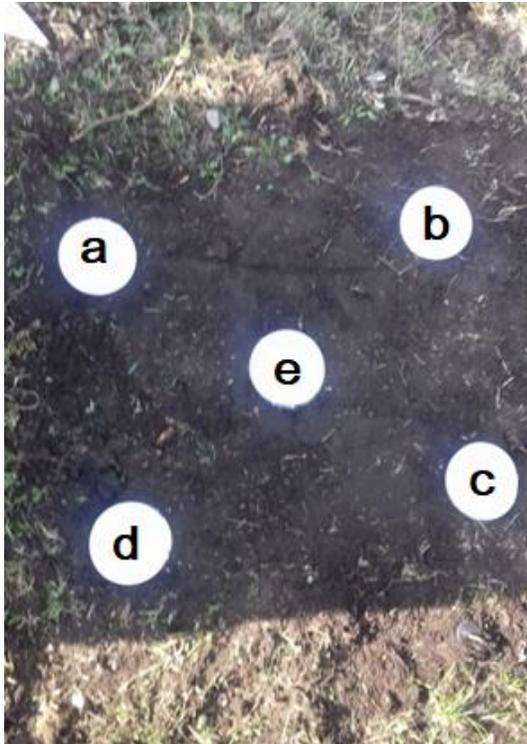


Figura 14. Diagrama de tresbolillo sobre el suelo en la prueba de heterogeneidad para la muestra D1

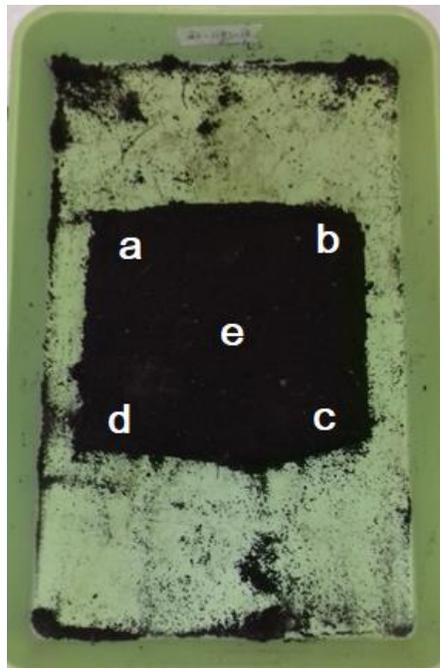


Figura 15. Diagrama de tresbolillo para la prueba de heterogeneidad en el laboratorio

5.5 Validación de la metodología

A partir de las condiciones fijadas después de la realización de las pruebas anteriores, se llevó a cabo la validación del método mediante la determinación de los parámetros de validación.

Para el método de FP-RX en modo *in situ*, los parámetros de validación a obtener son la precisión y la veracidad. La precisión, considerada como una medida de la repetibilidad para evaluar el método, se estima como la desviación estándar relativa (DER) del proceso de realizar tres repeticiones independientes de cada una de las mediciones. Por otra parte, la veracidad se estima a través del recobro, primero mediante el análisis de MRC y un blanco comparándolos con sus respectivos valores de referencia.

5.6 Control de calidad

Los controles de calidad que se siguieron durante el desarrollo del método *in situ* coinciden con los del método intrusivo, los cuales se describen a continuación.

- ♦ Verificación de la calibración energética: Se realiza para determinar que el instrumento opera dentro de las tolerancias de resolución y estabilidad, y se evalúa al inicio de cada día laboral. Para este fin, el equipo de FP-RX se colocó en la estación de carga, y se empleó la ficha “Cal Check” de acero inoxidable 316.

Para establecer el criterio de aceptación, se reunieron los datos de índice y resolución obtenidos durante 10 días que se realizaron mediciones *in situ*, haciendo la verificación en la estación de carga. La dispersión de los resultados obtenidos permitió evaluar la precisión del equipo al medir la intensidad de las señales y discriminar su energía.

- ♦ Blanco instrumental: Se realizó la lectura del blanco de SiO₂. El blanco instrumental es especialmente importante en el análisis en campo, ya que permite identificar la presencia de contaminantes en la ventana de sonda. El blanco se analizó cada día laboral, antes y después de que se realizaran los análisis, y una vez por cada 20 mediciones.

- ♦ Materiales de referencia: Se hizo una lectura de los MRC NIST2710a y NIST2711a, cada día laboral antes y después de que se llevaran a cabo los análisis.

Para cada elemento, se realizaron gráficos control y se evaluó la precisión y la veracidad, con el fin de establecer criterios de aceptación en función del recobro y una DER límite adecuada para los elementos dentro del alcance del método.

- ♦ Muestra duplicada: Se eligió al azar una muestra y se analizó por duplicado, una vez por cada 20 mediciones.

III. Resultados y discusión

6. Registros de campo

Contar con los registros de los análisis realizados en campo es parte de las buenas prácticas de laboratorio (BPL), las cuales se desarrollan para asegurar que los estudios se conducen con una buena planeación y con la ejecución apropiada, que los resultados analíticos que se producen cumplen con las características de exactitud, precisión, trazabilidad y seguridad requeridas, y que se cuenta con una documentación completa.

Para el registro de las pruebas de FP-RX en campo, se creó un formato para el llenado *in situ*. En la Tabla 6 se muestra un ejemplo del uso de dicho formato para el caso de un análisis durante la prueba de precisión¹. En este estudio, los análisis fueron únicamente superficiales, y el formato contiene información de las características del sitio, que es relevante para la interpretación de los resultados, como las condiciones climáticas, el uso actual del suelo, si hay presencia de vegetación o residuos y el uso del suelo. La presencia de edificaciones o infraestructura u otros materiales puede imposibilitar el análisis, por lo que en algunas ocasiones se cambia un punto de muestreo que se había establecido previamente en el plan de muestreo; es por esto que las áreas de identificación del sitio en el formato se complementan con el registro fotográfico que se realiza. Adicionalmente, la información sobre las características del suelo analizado, como humedad, textura o presencia de vegetación u otros materiales, establece la validez de los análisis en ese punto, ya que estas condiciones influyen en las mediciones realizadas mediante FP-RX (Secretaría de Economía, 2017).

¹ El formato de registro de campo es independiente del plan de muestreo, este último cuenta con información del muestreo como: el objetivo del muestreo; el nombre del responsable de la elaboración del plan de muestreo, que en algunas ocasiones no es la misma persona que realiza el análisis; tiempos estimados y descripción de las actividades a realizar, pues frecuentemente se realizan análisis por más de una técnica; la superficie del área de estudio y sus características; los tipos de muestreo a realizar y su justificación; el número y ubicación de puntos de muestreo, el número, cantidad y profundidad de las muestras, así como la justificación de estas elecciones; los tipos de envases, la identificación, la preservación y el transporte de las muestras, y el tiempo máximo previo al análisis

Tabla 6. Ejemplo de bitácora de campo

Proyecto:	Investigación (Precisión)			Realizó:	MGR	Fecha:	180215
Calibración inicial				Criterios de aceptación			
Índice (cps):	64537			Índice entre 64,000-66,000 cps			
Resolución (eV):	149			Resolución entre 45-55 eV			
Condiciones de lectura				Modo:	Elementos de interés		
Repeticiones:	3			Suelos	As, Ca, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, V, Fe, Ag, K		
Tiempo:	Rayo 1: 45 s	Rayo 2: 45 s	Rayo 3: 45 s				
Controles de calidad				Verificación del GPS			
Blanco	SiO ₂			Hora: 13:30	Zona:	14Q	E 481310
Material de referencia 1:	NIST2710a						N 2137055
Material de referencia 2:	NIST2711a			Condiciones climáticas:	Cálido		
Material de referencia 3:	2427-17			Uso actual del suelo:	Urbano		
Características del suelo							
Textura:	Limosa	Presencia de otros materiales:		Vegetación, raíces			
Color:	Café oscuro	Humedad:		25.4 %			
Mediciones							
No.	Clave de la muestra			Observaciones			
1	A-rep1			Matriz: Suelo			
2	A-rep2			Matriz: Suelo			
3	A-rep3			Matriz: Suelo			
4	B-rep1			Matriz: Suelo			
5	B-rep2			Matriz: Suelo			
Otras observaciones							

7. Estudio de las condiciones instrumentales para el análisis multielemental con FP-RX

7.1 Establecimiento del tiempo de análisis

El tiempo óptimo de emisión se estableció con análisis tanto en campo como en el laboratorio. Con esto se buscó estudiar la influencia de la duración del proceso de emisión de los elementos presentes en la muestra en la precisión de los resultados.

Análisis intrusivo de MRC

Para la prueba en laboratorio (análisis intrusivo), se emplearon los MRC de suelos NIST2710a y NIST2711a. Si bien cada MRC contiene 22 y 25 concentraciones de elementos certificadas, respectivamente, este estudio se centró solo en los siguientes elementos: As, Cd, Cr, Pb y V, por ser de interés ambiental, y Ca, Mn, Cu, Fe, Ag y K por ser de interés para el laboratorio.

Para NIST2710a (Figura 17 y la Figura 16) y para NIST2711a (Figura 19 y

Figura 18), se muestran los comparativos de las medias de concentración para cada elemento determinado en el laboratorio, a los tiempos totales de análisis de 90, 135 y 180 s. En la Tabla 7 se presenta el resumen de resultados de los elementos determinados en los MRC. En los casos donde se indican concentraciones de 0 mg/kg, no necesariamente el elemento está ausente, sino que puede estar en concentraciones por debajo del límite de detección del instrumento.

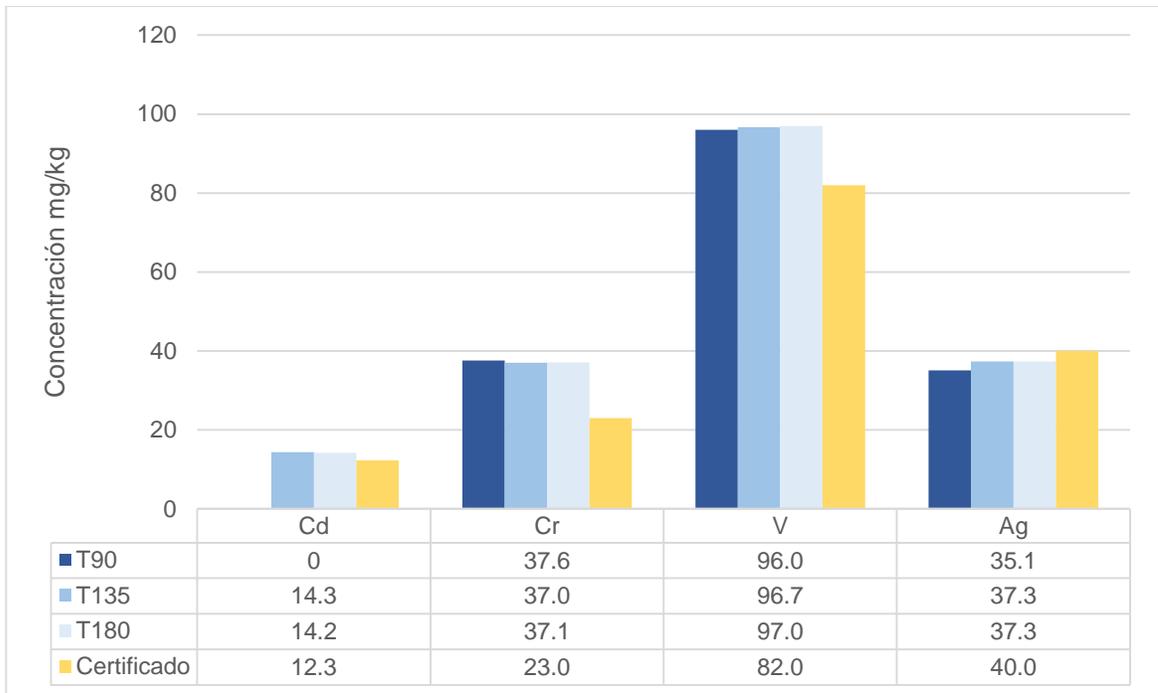


Figura 16. Concentraciones de elementos minoritarios en NIST2710a

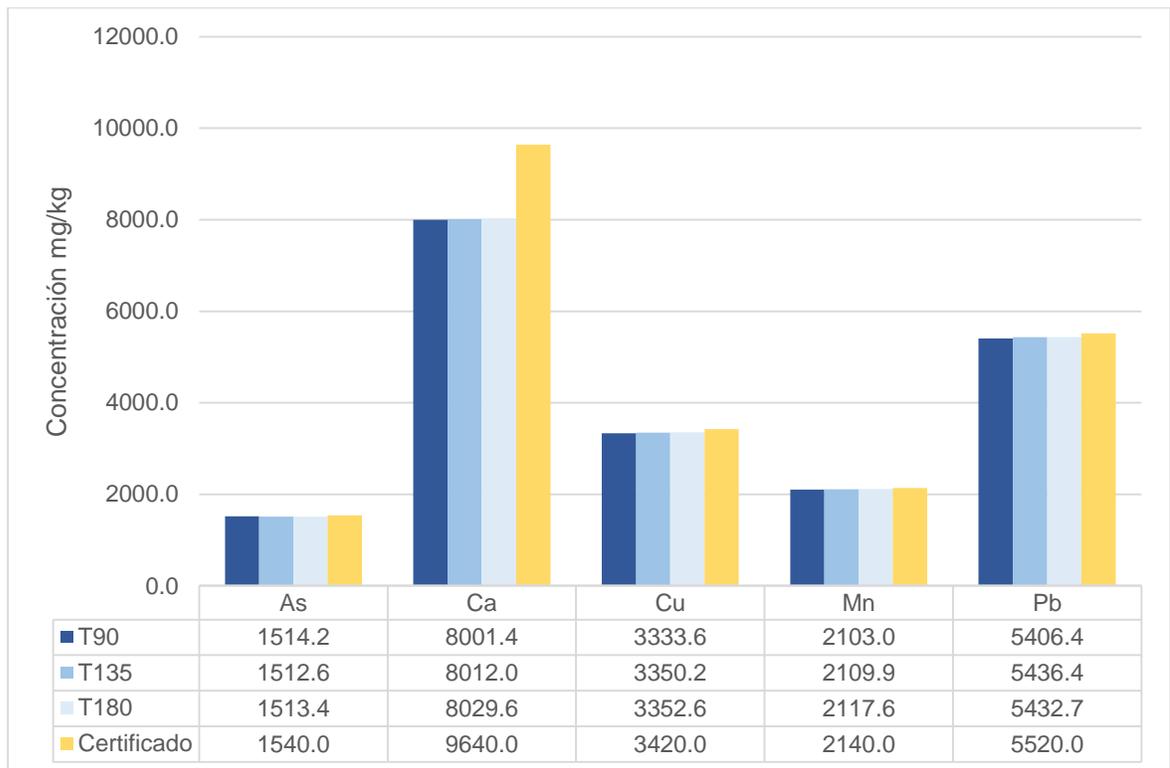


Figura 17. Concentraciones de elementos mayoritarios en NIST2710a

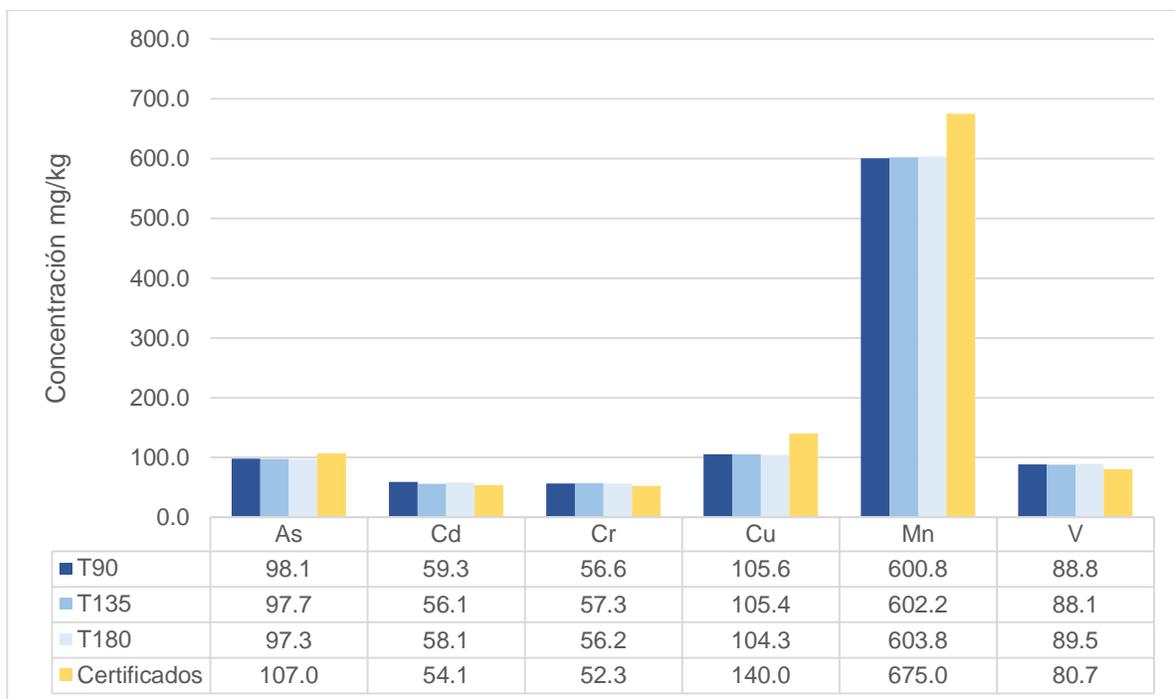


Figura 18. Concentraciones de elementos minoritarios en NIST2711a

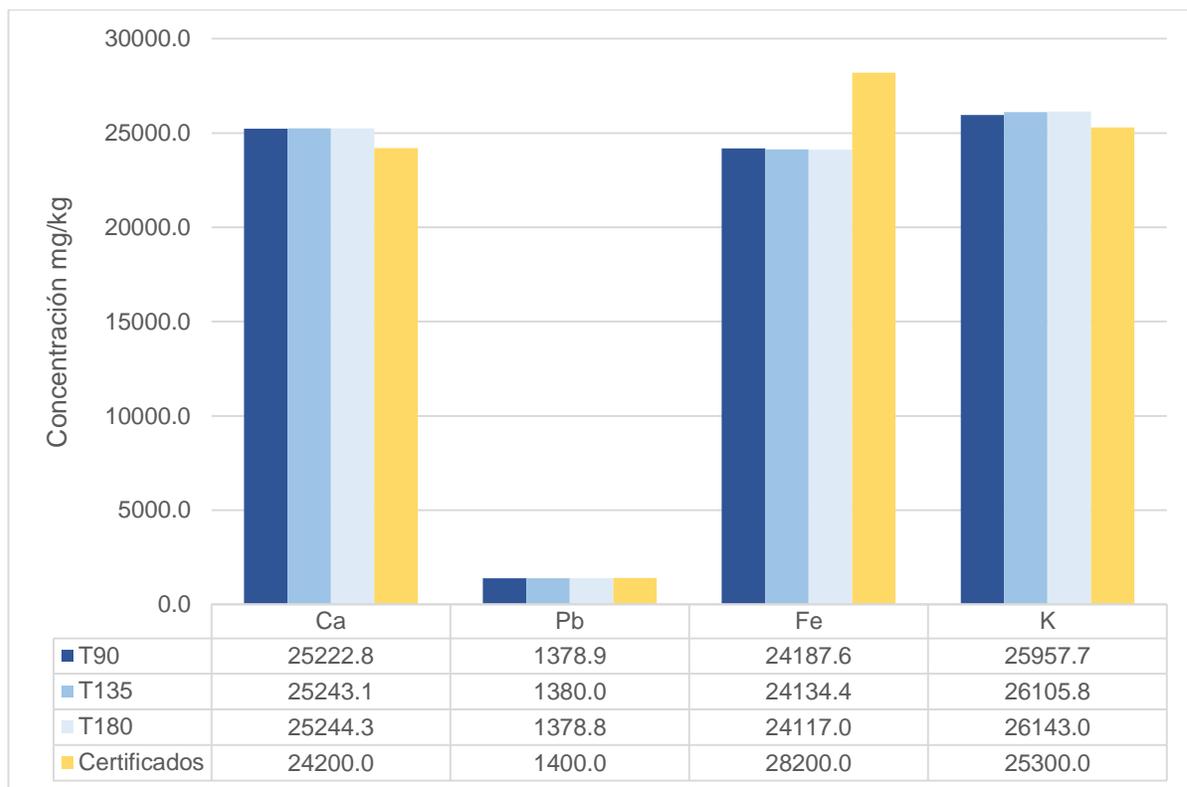


Figura 19. Concentraciones de elementos mayoritarios en NIST2711a

Tabla 7. Resumen de resultados de las pruebas de tiempo en los MRC.

MRC		Certificado	As	Ca	Cr	Cu	Mn	Pb	V	Fe	Ag	K	Cd
		mg/kg	1540	9640	23	3420	2140	5520	82	43200	40	21700	12.3
NIST2710a	Tiempo (s)	Resultados experimentales											
	T90	Media	1514.2	8001.4	37.6	3333.6	2103.0	5406.4	96.0	47073.6	35.1	22607.7	ND
		DER	0.7	0.5	3.6	0.4	0.4	0.3	3.6	0.5	11.9	0.8	ND
		Recobro (%)	98.3	83.0	163.2	97.5	98.3	97.9	117.1	109.0	87.8	104.2	ND
	T135	Media	1512.6	8012.0	37.0	3350.2	2109.9	5436.4	96.7	47206.7	37.3	22710.9	14.3
		DER	0.4	0.9	5.5	0.8	0.4	0.6	2.6	0.5	11.2	0.4	4.0
		Recobro	98.2	83.1	160.9	98.0	98.6	98.5	117.9	109.3	93.3	104.7	116.5
	T180	Media	1513.4	8029.6	37.1	3352.6	2117.6	5432.7	97.0	47202.3	37.3	22753.3	14.2
		DER	0.5	1.0	3.4	0.4	0.5	0.3	2.6	0.2	7.2	0.5	17.4
		Recobro	98.3	83.3	161.4	98.0	99.0	98.4	118.3	109.3	93.3	104.9	115.2
MRC		Certificado	As	Ca	Cr	Cu	Mn	Pb	V	Fe	Ag	K	Cd
		mg/kg	107	24200	52.3	140	675	1400	80.7	28200		25300	54.1
NIST2711a	Tiempo	Resultados experimentales											
	T90	Media	98.1	25222.8	56.6	105.6	600.8	1378.9	88.8	24187.6		25957.7	59.3
		DER	5.3	0.6	5.3	3.5	0.9	0.5	1.9	0.3		0.5	7.6
		Recobro (%)	91.7	104.2	108.1	75.4	89.0	98.5	110.0	85.8		102.6	109.7
	T135	Media	97.7	25243.1	56.1	105.4	602.2	1380.0	88.1	24134.4		26105.8	56.1
		DER	2.3	0.3	3.6	2.6	0.8	0.4	2.0	0.3		0.9	7.2
		Recobro (%)	91.3	104.3	103.7	75.3	89.2	98.6	109.2	85.6		103.2	103.7
	T180	Media	97.3	25244.3	58.1	104.3	603.8	1378.8	89.5	24117.0		26143.0	58.1
		DER	2.1	0.3	3.2	2.2	0.9	0.6	1.7	0.4		0.4	7.8
		Recobro (%)	91.0	104.3	107.4	74.5	89.4	98.5	110.9	85.5		103.3	107.4

Como se puede observar en los datos presentados anteriormente, independientemente del tiempo total de análisis, en los elementos minoritarios, cuyas concentraciones se encuentran alrededor de 100 mg/kg o son menores, la dispersión de los resultados es mayor (DER mayor a 2%). En elementos mayoritarios, con concentraciones por encima de 500 mg/kg, se observa una disminución en la DER, la cual es igual o menor a 1% en todos los casos. Por otra parte, se observan recobros más cercanos a 100% cuando los elementos están en concentraciones mayores respecto a cuando se encuentran minoritariamente. Por ejemplo, en el caso del arsénico, en NIST2710a se encuentra como elemento mayoritario y en NIST2711a como minoritario; la DER disminuye y el recobro es más cercano a 100% en concentraciones altas. El mismo comportamiento se observa en el Cu, que se encuentra como minoritario en NIST2711a y mayoritario en NIST2710a. La variación de precisión y exactitud según el nivel de concentración también se ha observado y descrito al emplear otros instrumentos de FP-RX, para los elementos aquí analizados y para otros (Parsons, y otros, 2013; Rouillon & Taylor, 2016).

Para los elementos que se encuentran en ambos casos como mayoritarios (como Ca, Fe y K), a las concentraciones presentes en ambos MRC no hay saturación. Incluso a niveles altos de concentración, se observa una mejora en el recobro, y la precisión se mantiene menor a 1%. Por otro lado, a pesar de que la precisión entre las mediciones realizadas a un mismo tiempo mejora, en los elementos mayoritarios se observa una variación mayor entre la concentración media obtenida a cada uno de los tres tiempos de análisis.

En el caso del vanadio, se observa que se encuentra en el mismo nivel de concentración en ambos MRC y que tanto el recobro como la precisión se encuentran dentro del mismo orden. En la sección 9 se explican las interferencias que existen entre vanadio y cromo por el traslape de sus líneas espectrales. Aunado a esto, también existen interferencias entre el cromo y el hierro, incrementadas a niveles de concentración muy diferentes, lo que explica los valores de recobro elevados para el Cr. En el MRC NIST2710a, la proporción Fe/Cr es de 1878 veces, mientras que en

NIST2711a es de 539 veces. En el primero se obtienen altos porcentajes de recobro (más de 60%), mientras que en el segundo son apenas mayores al 5%.

Las gráficas anteriores permiten ver los niveles de concentración de los elementos en cada muestra. A partir de esto, se llevaron a cabo análisis estadísticos para estudiar la influencia de las condiciones instrumentales en los resultados de concentración dados por el instrumento.

Se realizó un análisis de varianza unifactorial con 95% de confianza para encontrar si existen diferencias estadísticamente significativas al emplear los distintos tiempos de análisis, especialmente en elementos que se encuentran en baja concentración, para cada uno de los MRC. El factor fue el tiempo total a tres niveles: 90, 135 y 180 s. Para esto se plantearon las siguientes hipótesis:

H₀: Para un elemento, la concentración medida es la misma independientemente del tiempo de análisis

H₁: Los distintos tiempos de análisis sí tienen influencia sobre la concentración medida de un elemento

Los MRC, son materiales muy homogéneos y esto se vio reflejado que los tres tiempos de análisis son equivalentes para todos los elementos, excepto para Mn y para Pb en NIST2710a, según los resultados del ANOVA. Para estos dos elementos, en los cuales se encontró que H₁ se acepta (H₁: el tiempo sí influye), se realizó una prueba adicional de comparación por pares, para verificar cuál es la diferencia significativa entre los tiempos de análisis. Como el número de repeticiones es el mismo para cada nivel del factor, se empleó el método de Tukey.

El método de Tukey se emplea en el análisis de varianza, tras detectar que el factor (tiempo) tiene un efecto significativo globalmente sobre la variable dependiente (concentración), para estudiar qué niveles específicos del factor (90, 135 o 180 s) difieren uno del otro. Esto se realiza mediante la comparación por pares de la media del nivel del factor con un término que depende del nivel de confianza establecido (95% para este caso), el número de repeticiones y el cuadrado medio del error (que se obtiene en el ANOVA). Mediante esta prueba se encontró que, para Mn y Pb, el

tiempo total de análisis de 90 s no es equivalente al de 180 s, pero con los tiempos de 135 y 180 s no se obtienen diferencias significativas en la medición de la concentración. Es decir, para elementos en concentraciones altas, la diferencia del tiempo de análisis empleado se hace notable en la obtención del espectro y el número de cuentas de las señales (a mayor tiempo, la definición del espectro mejora); sin embargo, a dichos niveles altos de concentración, esta variación no es significativa la mayoría de las veces, y es por esto que se observan valores aceptables de recobro a cualquiera de los tres tiempos.

A partir de este estudio realizado a MRC, los cuales son muestras de suelo sumamente homogéneas, los análisis indican que las condiciones instrumentales tienen mayor influencia en elementos que se encuentran en bajas concentraciones, como se observó por el recobro y la precisión que se obtuvieron, y que el factor de tiempo no tiene mucha influencia cuando la muestra es homogénea. A continuación, se muestra el mismo análisis a una muestra preparada en el laboratorio.

Análisis intrusivo de una muestra preparada en el laboratorio

Se realizó la misma experimentación para la prueba de tiempo de análisis con una muestra preparada en el laboratorio, la muestra A2. En la Figura 21 y la Figura 20, se muestran los resultados de las medias de concentración para cada elemento de interés determinado en la muestra.

En la Tabla 8 se presenta el resumen de los resultados de los elementos de interés presentes en la muestra A2, determinados por análisis intrusivo.

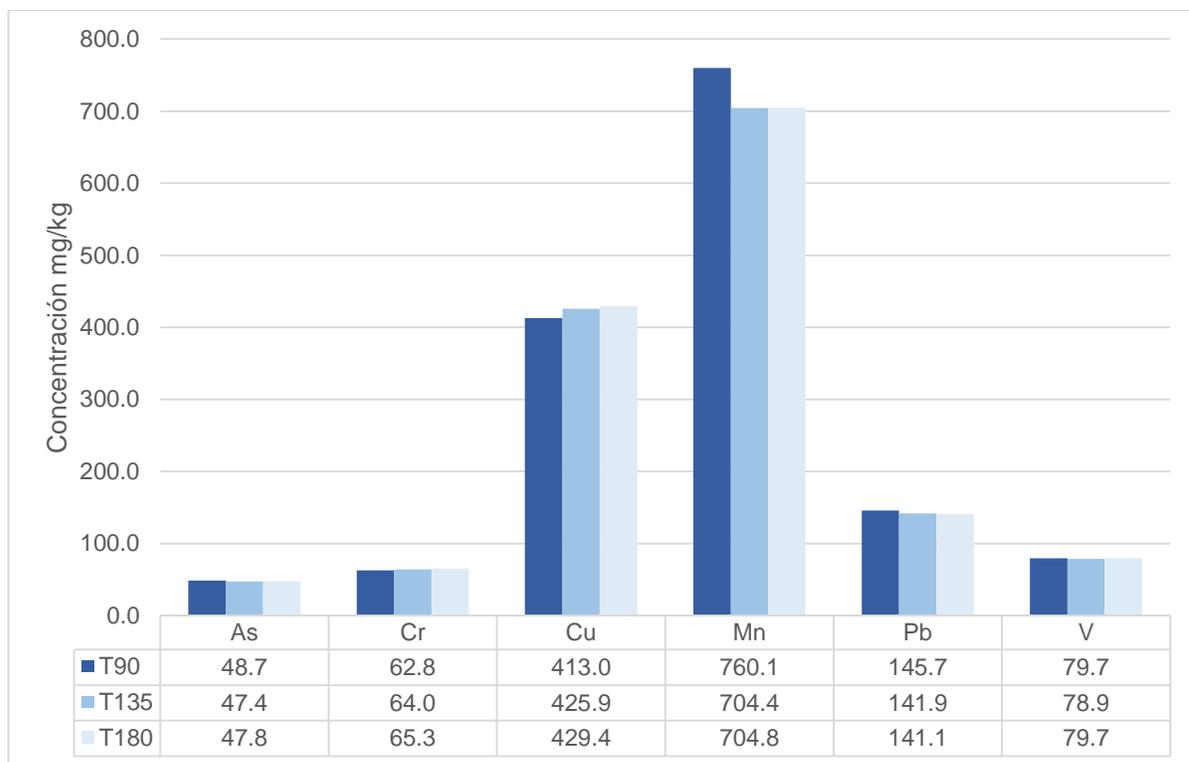


Figura 20. Concentraciones de elementos minoritarios en la muestra A2

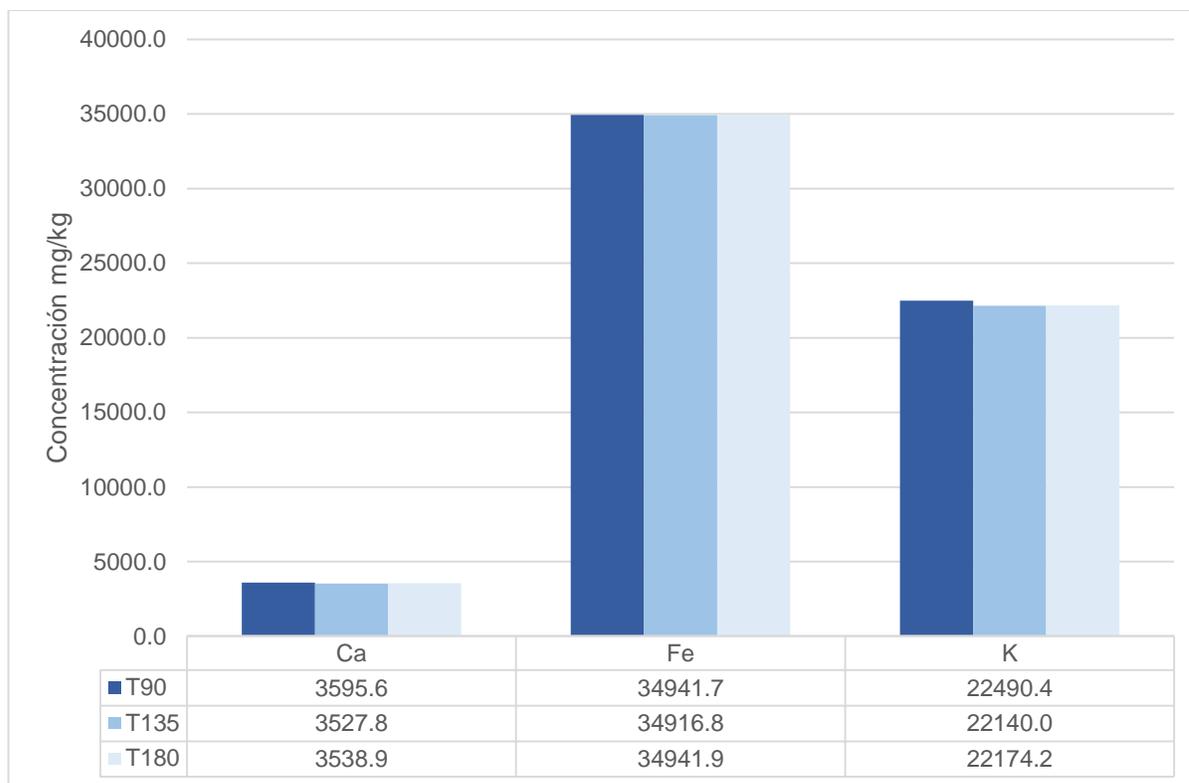


Figura 21. Concentraciones de elementos mayoritarios en la muestra A2

Tabla 8. Resumen de resultados de las pruebas de tiempo de la muestra A2

Tiempo	Elemento	As	Cr	Cu	Mn	Pb	V	Ca	Fe	K
		mg/kg								
T90	Media	48.7	62.8	413.0	760.1	145.7	79.7	3595.6	34941.7	22490.4
	DER	4.1	5.6	1.1	1.0	2.0	3.1	1.9	0.2	0.4
T135	Media	47.4	64.0	425.9	704.4	141.9	78.9	3527.8	34916.8	22140.0
	DER	3.7	2.8	1.4	0.9	1.4	2.1	0.9	0.3	0.5
T180	Media	47.8	65.3	429.4	704.8	141.1	79.7	3538.9	34941.9	22174.2
	DER	3.7	2.9	0.8	0.5	1.3	2.0	0.7	0.2	0.4

Para la muestra A2, que fue preparada para análisis intrusivo pero que es menos homogénea que los materiales de referencia, también se observa que la DER es menor para los elementos cuyas concentraciones son más altas; sin embargo, aquí la DER disminuye ligeramente al aumentar el tiempo de análisis.

Cabe resaltar que la preparación de la muestra A2 y los MRC (NIST2710a y NIST2711a) es diferente, por lo que varía su nivel de homogeneidad. Mientras que la muestra A2 se molió y tamizó una vez (malla 10), los MRC fueron tamizados dos veces (malla 200) y molidos tres veces (Mackey, y otros, 2010). Una descripción más exhaustiva de la preparación se presenta en el Anexo 2. Los factores en la preparación de la muestra, como molienda, tamizado y mezclado, tienen influencia en la homogeneidad, y por ende en la precisión de los resultados, más que el tiempo de análisis, pues como se observa, la precisión no mejora significativamente al aumentar el tiempo de análisis (Parsons, y otros, 2013).

Al realizar el ANOVA, con las mismas hipótesis que para el análisis anterior, se encontró que para los elementos Ca, Cu, Mn, Pb y K (algunos de los elementos mayoritarios), los tiempos de análisis no resultaron equivalentes, mientras que para el resto de los elementos sí. Se realizó la prueba Tukey de análisis por pares y se encontró que para Ca, Cu, Mn, Pb y K el tiempo total de análisis de 90 s no es equivalente a los otros, y los de 135 y 180 s no presentan diferencias significativas entre sí. Se observa en la Figura 20 y la Figura 21 que la concentración medida a 90 s para estos elementos es mayor que para los otros tiempos de medición, con excepción del Cu en donde a 90 s la concentración es menor (debido a interferencias

con Fe). Esta diferencia de concentraciones puede deberse a que las mediciones realizadas con menores tiempos de excitación para estos elementos en altas concentraciones producen espectros cuyas señales y números de cuentas no están bien definidos.

Cabe recordar que FP-RX se considera una técnica rápida o de *screening*, por lo que el nivel requerido de precisión y de exactitud, y el tiempo de análisis aceptable, depende de las necesidades del proyecto. Mientras que se recomienda que en la evaluación de la precisión, la DER no exceda 20% (y 30% para Cr), en este estudio el nivel de confianza que se empleó fue de 95%, por lo que los tres tiempos (90, 135 y 180 s) pueden considerarse aceptables para un “*screening*”. Por último, para la prueba de tiempo de análisis, se presenta el caso de una muestra no homogénea.

Análisis *in situ*

Esta vez se llevó a cabo el análisis a una muestra directamente en campo, a la que no se le realizó ninguna preparación; las mediciones se llevaron a cabo directamente sobre la superficie del suelo. En la Figura 22 y en la Figura 23 se muestran los resultados de las medias de concentración de los elementos detectados en la muestra A1, a los tiempos totales de análisis de 90, 135 y 180 s. En la Tabla 9 se presenta el resumen de los resultados de la muestra A1 determinados en campo.

Tabla 9. Resumen de resultados de las pruebas de tiempo in situ de la muestra A1

Tiempo	Elemento	Ca	Cr	Cu	Mn	Pb	V	Fe	K
		mg/kg							
T90	Media	21449.1	56.7	22.0	443.8	32.6	50.8	19439.4	5135.3
	DER	5.2	6.0	14.8	2.6	3.8	2.9	3.7	3.6
T135	Media	21448.8	56.9	25.5	442.2	36.9	50.7	19187.3	4997.4
	DER	4.8	11.0	11.6	1.9	14.5	3.6	4.4	3.5
T180	Media	21716.8	58.8	26.4	441.6	37.1	51.1	19299.2	5182.9
	DER	6.3	10.4	10.7	3.4	22.5	3.9	4.3	5.9

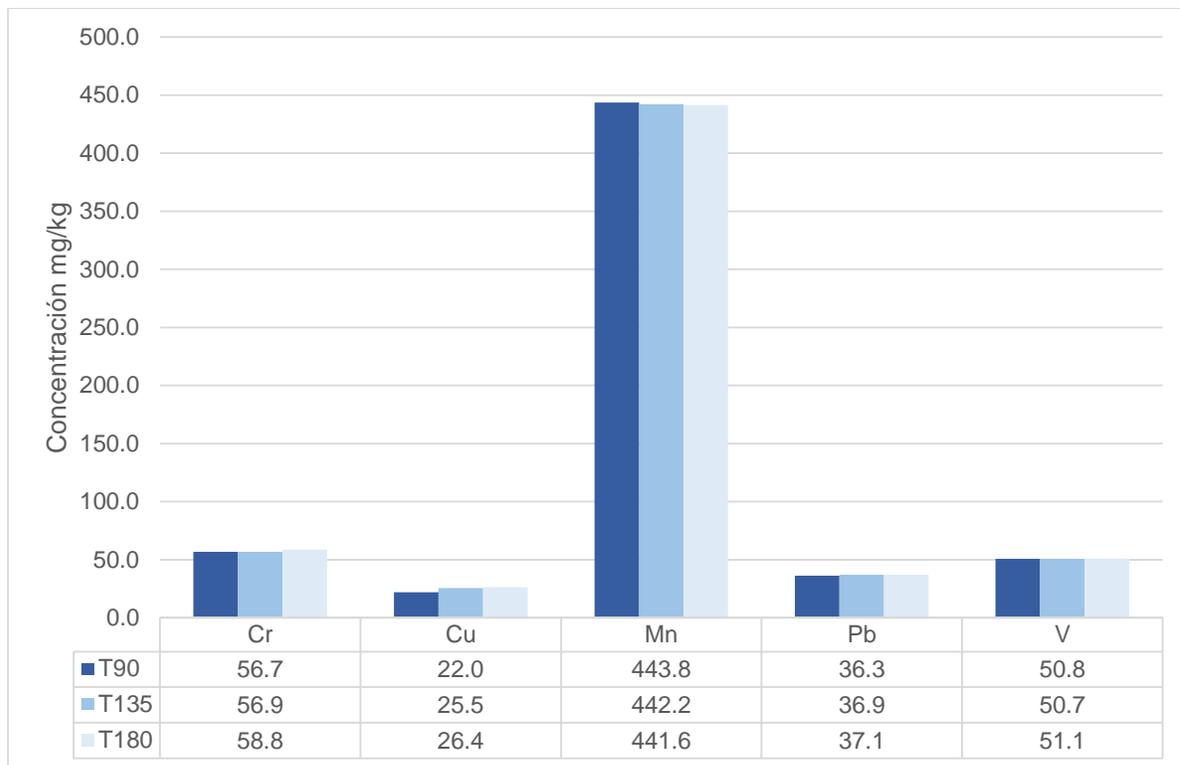


Figura 22. Concentraciones de elementos minoritarios en la muestra A1

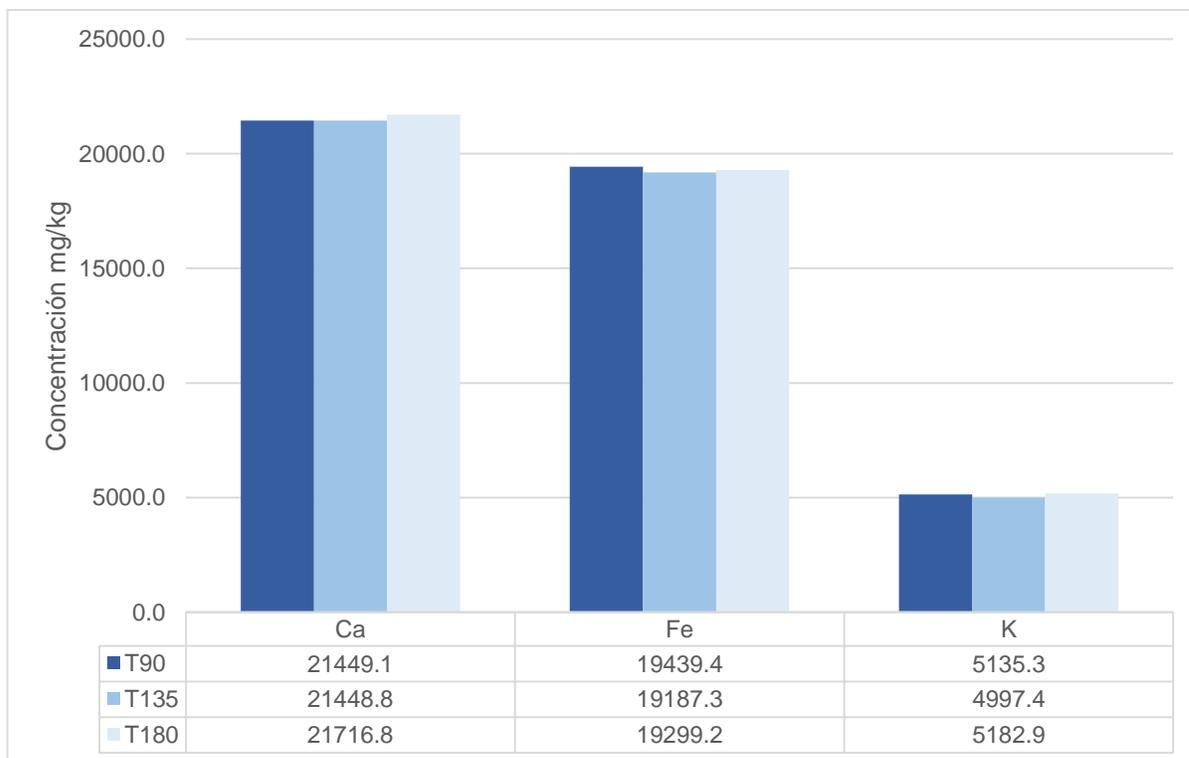


Figura 23. Concentraciones de elementos mayoritarios en la muestra A1

Para la muestra A1, las concentraciones de la mayoría de los elementos resultaron menores que para la muestra A2. En el caso de la muestra A1, el ANOVA determinó que no existen diferencias significativas entre los distintos tiempos de análisis, para ninguno de los elementos. Sin embargo, se observa que para todos los elementos, incluso los que se encuentran en altas concentraciones, la DER es mayor que para las muestras anteriores y no se observa que disminuya al aumentar el tiempo de análisis, esto debido principalmente a la morfología del suelo en el punto de medición (como el tamaño de partícula y la homogeneidad) (Kalnicky & Singhvi, 2001). Estos resultados muestran que al disminuir la preparación de la muestra, la DER aumenta, es decir, la precisión disminuye. En la sección 8 se muestra un análisis más detallado de cómo influyen diferentes factores de la muestra, entre ellos la heterogeneidad del suelo, en las medidas de la concentración.

A partir de esta prueba se concluye que en este estudio los tiempos totales de análisis de 180 y 135 s resultaron equivalentes para todos los elementos, es decir, que para determinar la concentración de un elemento no hay diferencias significativas entre realizar un análisis de 180 o de 135 s, sin embargo, se debe tener en cuenta que a concentraciones bajas, la DER es mayor, es decir, se pierde precisión. En consecuencia, a pesar de que para la mayoría de los elementos los tiempos de análisis resultaron equivalentes, se recomienda que la duración de ensayo sea de 135 s para el análisis *in situ*, así se tiene un equilibrio entre la veracidad y la calidad de los resultados, y el número de puntos de medición a realizar en un tiempo determinado.

7.2 Número de repeticiones

Se realizó una prueba de repeticiones a diferentes duraciones de ensayo para la muestra A1, con el fin de estudiar la influencia del número de repeticiones en la medición de las concentraciones multielementales, Figuras 24 y 25; mientras que en la Tabla 10 se presenta el resumen de los resultados para todos los elementos de interés. La muestra A1, fue obtenida y analizada *in situ*, y no tiene ningún tipo de preparación para su homogenización, de los resultados mostrados se desprende que

al realizar 1 o 2 repeticiones automáticas con el instrumento, el resultado de la concentración es mayor que al realizar 3 o 4 repeticiones (Figuras 24 y 25, y Tabla 10). Este comportamiento se observa para todos los elementos, y a todos los tiempos de análisis. Por otra parte, es notorio que la precisión mejora con el tiempo y el número de repeticiones, lo cual se observa tanto para elementos traza como para los elementos mayoritarios (Olympus, Analizador Portátil de FRX Delta. Procedimientos y advertencias.).

Con los resultados obtenidos para cada elemento, se llevó a cabo un análisis de varianza bifactorial, donde el factor A fue el número de repeticiones a cuatro niveles: una, dos, tres y cuatro repeticiones, y el factor B el tiempo a cinco niveles: 180, 135, 90, 60 y 30 s, a un nivel de confianza de 95%. Las hipótesis que se plantearon fueron las siguientes:

H₀: No existen diferencias significativas entre los distintos factores aplicados (repetición y tiempo de análisis).

H₁: Los factores sí tienen influencia sobre los valores de la concentración.

Se encontró que el número de repeticiones afecta en mayor medida el valor de la concentración, más que el tiempo de análisis, los distintos tiempos de análisis en la muestra A1 son equivalentes, por lo que se realizó una prueba de Tukey de comparación entre pares para el factor de repeticiones. De acuerdo a este análisis, realizar tres o cuatro repeticiones es equivalente, así mismo realizar una o dos. A pesar de que se observa que con una o dos repeticiones se obtiene un valor ligeramente mayor en la concentración que realizando tres o cuatro repeticiones, cabe recordar que, al ser FP-RX una técnica de “screening”, las condiciones instrumentales se fijarán de acuerdo a los requerimientos del proyecto. El principal objetivo de esta prueba fue estudiar el efecto de reducir el número de repeticiones del análisis para las pruebas en campo, de las tres que se realizan en el análisis intrusivo, sin embargo, para los objetivos de este estudio se continuará trabajando bajo este parámetro durante la determinación *in situ*.

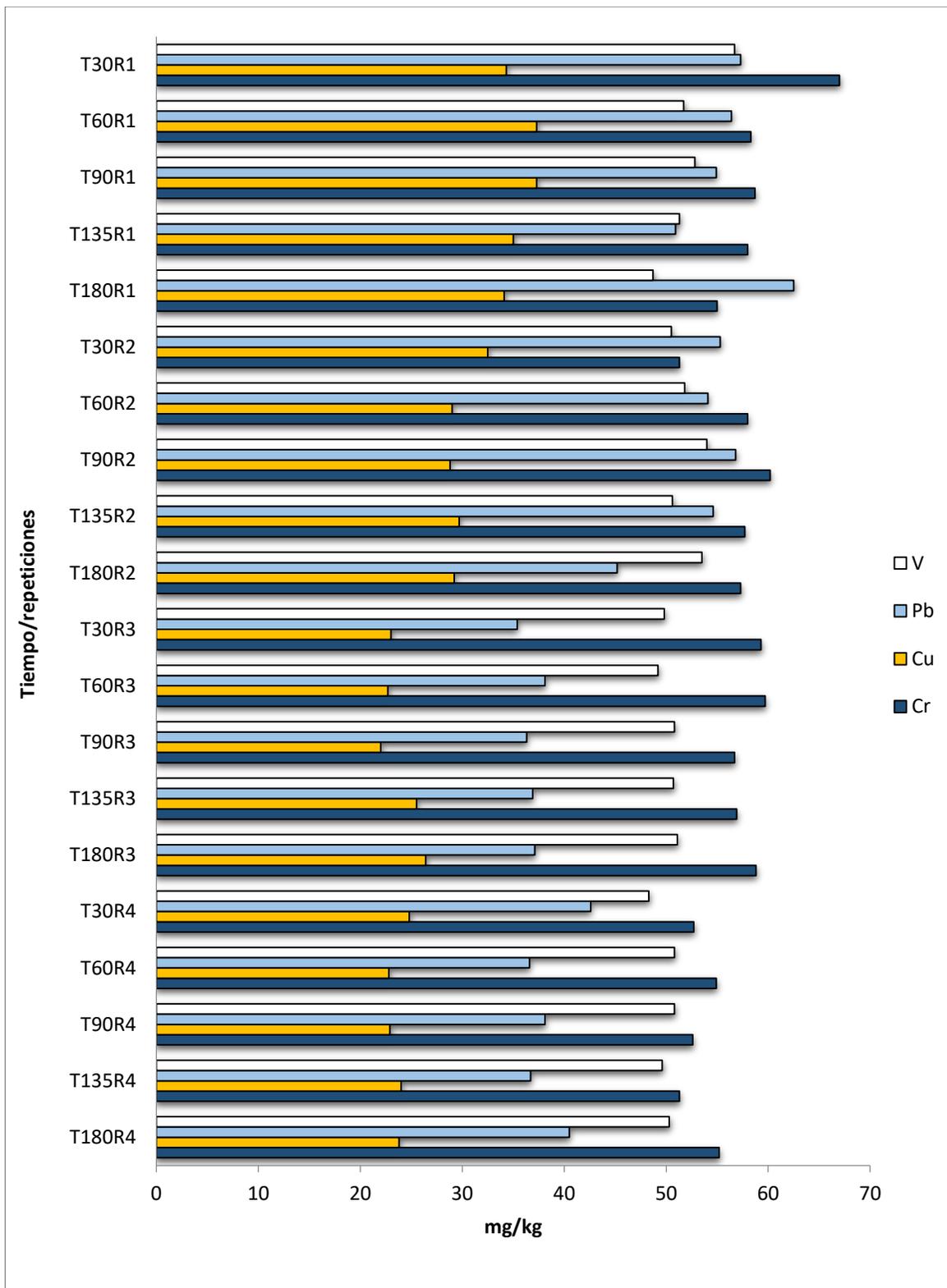


Figura 24. Concentraciones multielementales de los elementos minoritarios de la muestra A1

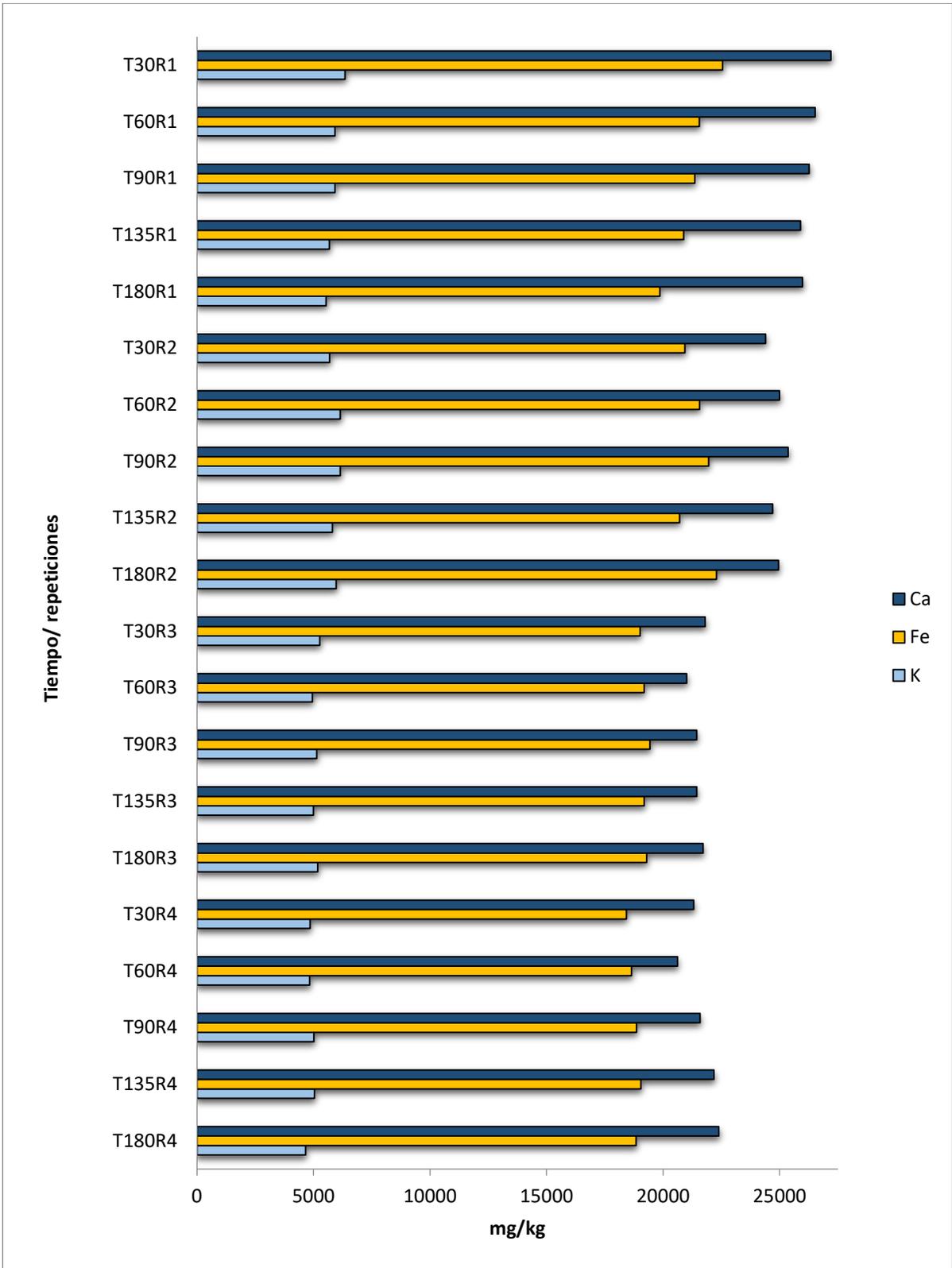


Figura 25. Concentraciones multielementales de los elementos mayoritarios de la muestra A1

Tabla 10. Resumen de concentraciones multielementales en la muestra A1 a diferentes tiempos de análisis y repeticiones

Tiempo (s)	Elemento (mg/kg)	Ca	Cr	Cu	Mn	Pb	V	Fe	K
T180R4	Media	22386.3	55.2	23.8	427.4	40.5	50.3	18839.0	4657.9
	DER	6.0	10.6	19.3	9.4	23.7	6.3	6.7	8.8
T135R4	Media	22185.8	51.3	24.0	441.8	36.7	49.6	19048.0	5038.8
	DER	8.0	11.6	16.0	3.3	8.7	4.5	4.5	5.9
T90R4	Media	21590.4	52.6	22.9	431.2	38.1	50.8	18864.0	5015
	DER	7.2	8.5	19.3	4.3	21.5	3.5	3.9	5.0
T60R4	Media	20616.5	54.9	22.8	433.4	36.6	50.8	18641.0	4835.3
	DER	4.5	13.0	11.3	2.7	21.0	4.5	3.0	2.5
T30R4	Media	21316.0	52.7	24.8	432.6	42.6	48.3	18432.0	4854.0
	DER	3.5	14.2	14.4	1.5	26.3	3.9	4.2	3.4
T180R3	Media	21716.8	58.8	26.4	441.6	37.1	51.1	19299.0	5182.9
	DER	6.3	10.4	10.7	3.4	22.5	3.9	4.3	5.9
T135R3	Media	21448.8	56.9	25.5	442.2	36.9	50.7	19187.0	4997.4
	DER	4.8	11.0	11.6	1.9	14.5	3.6	4.4	3.5
T90R3	Media	21449.1	56.7	22.0	443.8	36.3	50.8	19439.0	5135.3
	DER	5.2	6.0	20.5	2.6	22.7	2.9	3.7	3.6
T60R3	Media	21014.7	59.7	22.7	431.8	38.1	49.2	19184.0	4957.0
	DER	2.8	8.7	20.6	2.7	26.6	4.8	5.9	4.9
T90R3	Media	21809.8	59.3	23.0	425.3	35.4	49.8	19018.0	5270.2
	DER	5.7	13.1	24.6	3.1	22.6	7.7	4.3	7.3
T180R2	Media	24954.3	57.3	29.2	472.7	45.2	53.5	22295.0	5975.2
	DER	1.7	4.5	15.7	3.8	15.7	4.0	3.4	1.9
T135R2	Media	24701.8	57.7	29.7	471.8	54.6	50.6	20708.0	5809.8
	DER	4.7	10.6	10.4	6.5	16.8	7.4	6.0	5.8
T90R2	Media	25367.7	60.2	28.8	491.7	56.8	54.0	21959.0	6146.2
	DER	4.7	5.8	12.7	3.5	24.3	5.1	1.7	2.9
T60R2	Media	25001.3	58.0	29.0	489.2	54.1	51.8	21562.0	6154.0
	DER	3.5	8.7	15.0	2.1	12.3	5.1	2.5	1.4
T30R2	Media	24396.0	51.3	32.5	479.8	55.3	50.5	20932.0	5693.7
	DER	1.5	10.4	14.0	5.2	26.7	7.6	7.1	3.9
T180R1	Media	25989.0	55.0	34.1	459.7	62.5	48.7	19858.0	5544.7
	DER	6.5	35.8	7.5	14.5	24.7	18.9	15.6	15.2
T135R1	Media	25898.3	58.0	35.0	469.7	50.9	51.3	20882.0	5686.0
	DER	8.3	23.7	7.6	11.9	17.9	16.0	11.7	16.4
T90R1	Media	26267.7	58.7	37.3	483.7	54.9	52.8	21355.0	5925.0
	DER	5.8	20.0	9.4	7.2	12.2	9.0	6.4	6.9
T60R1	Media	26528.0	58.3	37.3	491.7	56.4	51.7	21550	5925.3
	DER	3.1	25.0	6.7	3.2	17.2	7.8	7.4	7.0
T30R1	Media	27200.7	67.0	34.3	493.7	57.3	56.7	22553.0	6357.3
	DER	2.3	19.5	11.0	1.3	22.4	4.4	1.7	2.4

7.3 Nivel de detección

Como se observó en las pruebas pasadas, algunos elementos no se encontraban en concentraciones capaces de ser detectadas por el instrumento. En la técnica de FP-RX, el software realiza la interpretación de los espectros de fluorescencia y proporciona la concentración a partir de la intensidad de las señales en los espectros. Si la señal no es identificable, cuando la concentración de un elemento se encuentra por debajo de los límites de detección del instrumento, la lectura se registra como “ND” (no detectado) (Olympus, DELTA Handheld XRF. Limits of Detection (LODs) for Geochemical Analyzers., 2014). Para determinar los límites de detección del instrumento se requerirían estándares de bajas concentraciones de todos los elementos de interés en el método y, en el caso de muestras de suelo, no existen muchos estándares (Kalnicky & Singhvi, 2001).

Para el instrumento de FP-RX Olympus Delta, el proveedor reporta los límites de detección, que se muestran en la Tabla 11, sin indicar las condiciones experimentales con las que se obtuvieron. Estos límites de detección dependen, además de la concentración de los elementos y la matriz en que se encuentren, de factores como la fuente de energía de excitación del instrumento.

Tabla 11. Límites de detección reportados por el proveedor del instrumento de FP-RX Olympus Delta

Elemento	Límite de detección (mg/kg)	Elemento	Límite de detección (mg/kg)
Arsénico (As)	1-3	Plata (Ag)	5-12
Calcio (Ca)	10-35	Fósforo (P)	4-120
Cadmio (Cd)	5-9	Azufre (S)	50-150
Cromo (Cr)	2-9	Potasio (K)	20-50
Cobre (Cu)	2-6	Rubidio (Rb)	1-2
Manganeso (Mn)	3-7	Estroncio (Sr)	1-2
Plomo (Pb)	1-4	Itrio (Y)	1-2
Selenio (Se)	1-2	Estaño (Sn)	9-14
Antimonio (Sb)	10-13	Molibdeno (Mo)	1-2
Vanadio (V)	4-10	Mercurio (Hg)	2-5
Zinc (Zn)	1-3	Tungsteno (W)	4-10
Níquel (Ni)	4-10	Titanio (Ti)	5-10
Hierro (Fe)	5-20	Uranio (U)	1-6

En la sección 7.1, se establecieron 135 s como un tiempo total adecuado para realizar los análisis mediante FP-RX. En esta prueba se estudia la capacidad del instrumento de detectar elementos en bajas concentraciones, cerca del límite de detección, con diferentes tiempos de análisis. Para esto, se realizó una prueba de tiempo de análisis a los MRC NIST2710a y NIST2711a con tiempos de análisis totales de 30, 60, 90, 135, 180 y 240 s. En la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos para algunos elementos presentes en bajas concentraciones.

Tabla 12. Concentraciones de algunos elementos presentes en los MRC, durante la prueba de nivel de detección

Tiempo total	MRC	NIST2710a	NIST2711a	NIST10a	NIST10a
	Valor Certificado (mg/kg)	12.3	140.0	23.0	40.0
		Cd	Cu	Cr	Ag
T30	Media	ND	102.9	37.0	33.7
	DER	ND	4.4	8.3	9.8
	Recobro (%)	ND	73.5	160.9	84.2
T60	Media	ND	105.1	37.1	37.0
	DER	ND	5.3	9.3	8.3
	Recobro (%)	ND	75.1	161.4	92.5
T90	Media	ND	105.6	37.6	35.1
	DER	ND	2.9	3.6	7.1
	Recobro (%)	ND	75.4	163.3	87.8
T135	Media	14.3	105.4	37.0	37.3
	DER	4.0	2.3	5.5	4.7
	Recobro (%)	116.5	75.3	160.9	93.3
T180	Media	14.0	104.3	37.6	37.4
	DER	12.4	1.5	4.6	2.2
	Recobro (%)	113.8	74.5	163.3	93.6
T240	Media	10.7	104.8	37.8	36.7
	DER	7.2	1.6	3.6	3.1
	Recobro (%)	86.7	74.8	164.3	91.7

En el caso del cadmio, cuya concentración en el MRC NIST2710a se encuentra cerca del límite de detección, no se puede detectar a tiempos de análisis totales menores a 135 s.

En el análisis en campo, tanto el tiempo como la precisión son factores importantes. Conforme aumenta el tiempo de análisis, además de que es posible detectar

elementos de bajas concentraciones, hay una mejora en la precisión, ya que la DER disminuye. Sin embargo, la precisión puede mejorar más debido a otros factores como la homogeneidad del suelo, por lo que un análisis extendido no es aconsejable para mejorar la precisión. Respecto al recobro, no se observó alguna tendencia en su variación, en cambio se observó constante para los distintos tiempos de análisis.

Para la prueba de duración de ensayo es aceptable un tiempo total de 135 s si se busca realizar un análisis multielemental con buenos valores de precisión y veracidad. Sin embargo, si algún elemento no es detectado a este tiempo, y es de interés para el estudio, se recomienda aumentar el tiempo de radiación (Parsons, y otros, 2013).

8. Estudio de la influencia de diferentes factores en la preparación de muestra para el análisis *in situ* con FP-RX

A pesar de que el instrumento es capaz de realizar las determinaciones multielementales sobre el suelo sin alterar, en esta sección se analiza la influencia de la humedad y la heterogeneidad del suelo sobre las mediciones, y las ventajas de realizar una preparación, aunque mínima, sobre la muestra a analizar.

8.1 Humedad

Se buscó estudiar el efecto de la humedad de la muestra al medir la concentración de los elementos. Se tomó por triplicado la muestra C y se realizaron determinaciones a distinto contenido de humedad. La humedad inicial era de 73.8%. En la Tabla 13, se presenta un resumen de las concentraciones medias y la precisión obtenida. En la Figura 26 y en la Figura 27 se ilustra el efecto del contenido de humedad en la determinación de algunos elementos que se encuentran en baja concentración y para algunos elementos en mayor concentración, respectivamente.

Tabla 13. Resumen de concentraciones de elementos en la muestra C, influencia de la humedad

Humedad (%)	Elemento	Cr	Cu	Mn	Fe	K
		mg/kg				
2.0%	MEDIA	45.7	29.3	509.3	21140.3	4322.7
	DER	10.8	13.8	0.6	0.9	2.8
9.3%	MEDIA	58.7	39.3	518.7	21405.0	4612.0
	DER	2.0	3.9	0.6	0.6	1.8
44.1%	MEDIA	38.7	30.7	415.3	19828.7	4219.0
	DER	4.0	1.9	1.1	0.2	0.9
52.6%	MEDIA	34.3	26.3	367.3	16441.3	3437.3
	DER	3.4	5.8	1.1	0.1	1.2
73.8%	MEDIA	33.7	20.3	360.0	15418.3	3413.3
	DER	9.5	12.4	0.7	0.5	1.3

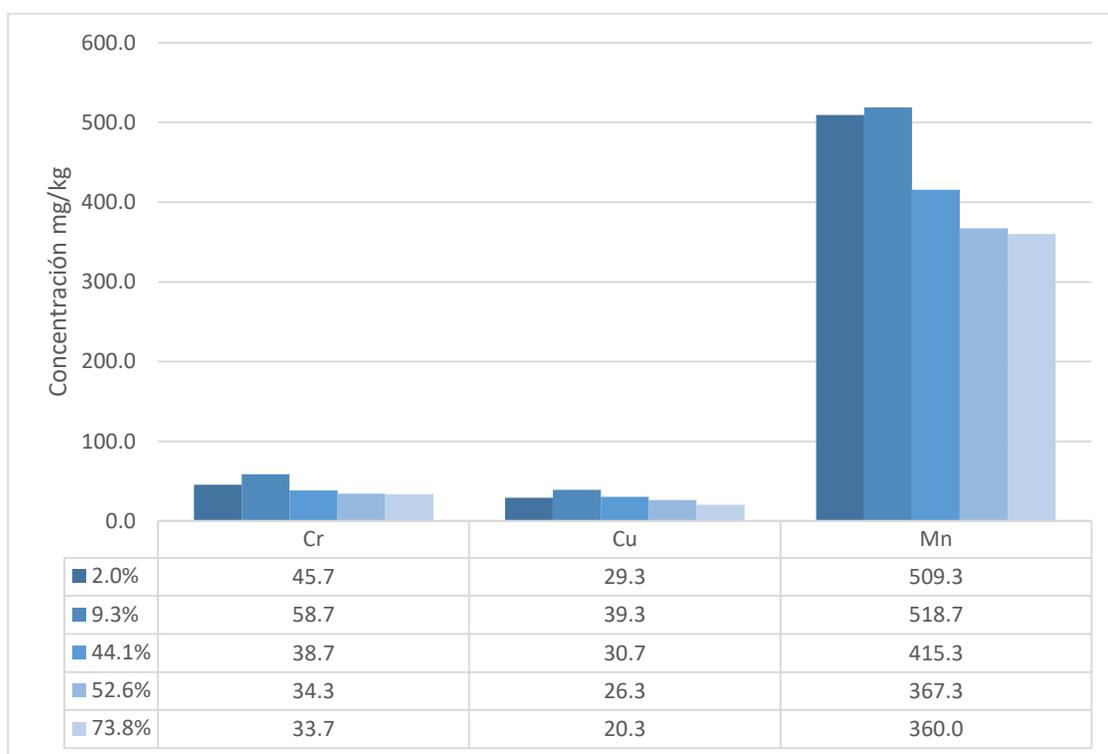


Figura 26. Concentraciones de elementos minoritarios en la muestra C, influencia de la humedad

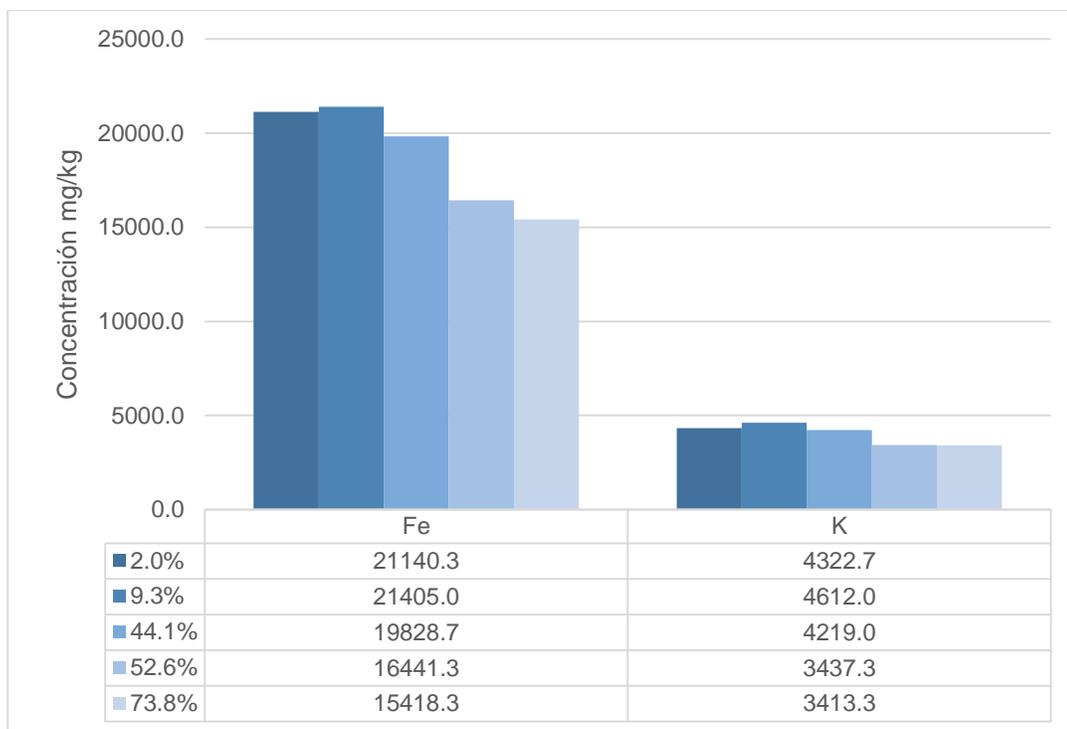


Figura 27. Concentraciones de elementos mayoritarios en la muestra C, influencia de la humedad

Se ha descrito que un contenido alto de humedad puede hacer variar la precisión del análisis (Tabla 13) (Brent, y otros, 2017; Parsons, y otros, 2013; Burlakovs & y otros, 2015). Esto es especialmente evidente en las determinaciones de los elementos Cr y Cu en donde la DER es más alta. Para el resto de los elementos no se observa una tendencia en cuanto a la precisión, ya que también están presentes otros factores como la heterogeneidad del suelo y el tamaño de partícula, debido a que el contenido de humedad impedía la preparación de las muestras. En cambio, sí se observó una tendencia en la concentración medida: a mayor contenido de humedad, la concentración medida es menor sin importar que el elemento se encuentre presente en alta o baja concentración, mientras que por debajo de 5% también se observa una disminución de concentración.

El agua puede estar presente de dos formas en el suelo: en los minerales constituyentes del suelo que presenten una forma hidratada, o dentro de los espacios entre las partículas del suelo, pues se trata de un material poroso (Parsons, y otros, 2013). Se considera que esta última es la forma que varía en el análisis y que es una

de las principales fuentes de error en la técnica. Cuando el agua reemplaza el aire en los poros, es decir, a mayor contenido de humedad, aumenta la densidad del suelo, y esto tiene como consecuencia la dispersión y/o la absorción de fotones de rayos X emitidos por la muestra ante la excitación, causando una disminución de la señal recibida y un menor número de cuentas, reflejándose en una disminución de la concentración, como un efecto de dilución.

Por otra parte, se observó en la Tabla 13 que, para algunos elementos como el Mn y el K, la concentración se ve ligeramente disminuida cuando el contenido de humedad es de 2%, respecto a cuándo es de 9.3%. Cabe recordar que para alcanzar este contenido de humedad la muestra se secó en un horno; esta disminución se explica por la mayor volatilidad que presentan ciertos elementos al secar la muestra en estufa u horno y su contenido de humedad es menor al 5% (Rouillon & Taylor, 2016).

Por lo tanto, para llevar a cabo los análisis de FP-RX, la humedad debe encontrarse entre 5 y 20% para ver disminuidos los efectos producidos por la presencia de agua intersticial en la muestra y por la volatilidad de ciertos elementos (EPA, 2007).

Si el suelo en el análisis *in situ* excede el porcentaje de humedad recomendado, se debe proceder a homogeneizar la muestra sobre una charola y dejarla secar por unas horas al sol antes de compactarla y analizarla.

8.2 Prueba de heterogeneidad de la muestra

Se realizaron pruebas para estudiar cómo afecta la heterogeneidad del suelo en la precisión, en tres muestras independientes. El primer análisis (muestra D1) se realizó directamente en un punto de muestreo del suelo y se analizó la concentración de metales en los cinco puntos del diagrama de tresbolillo (ver Figura 14 en la sección 5.4.2). En la Figura 28 y la Figura 29 se presentan los resultados de la concentración de los elementos minoritarios y mayoritarios, respectivamente, y en la Tabla 14 y la Tabla 15, los comparativos de los valores medios.

Tabla 14. Elementos minoritarios en la prueba de heterogeneidad de la muestra

Elemento/ Punto de medición	mg/kg			DER
	Mínimo	Máximo	Media	
Cr A	60.0	74.0	66.8	7.4
Cr B	54.0	77.0	65.1	14.1
Cr C	55.0	75.0	62.2	13.3
Cr D	47.0	53.0	49.6	3.9
Cr E	50.0	70.0	61.7	13.2
Cr T	47.0	77.0	61.1	14.9
Cu A	17.0	22.0	19.3	9.3
Cu B	14.0	22.0	18.4	15.4
Cu C	12.0	23.0	17.7	17.9
Cu D	14.0	20.0	16.8	13.9
Cu E	14.0	24.0	19.7	18.5
Cu T	12.0	24.0	18.4	15.8
Mn A	430.0	453.0	434.1	1.7
Mn B	387.0	447.0	413.4	6.0
Mn C	365.0	429.0	386.9	5.5
Mn D	339.0	354.0	346.9	1.2
Mn E	361.0	434.0	402.7	7.4
Mn T	339.0	453.0	396.8	8.9
Pb A	28.5	33.7	31.4	5.3
Pb B	27.8	39.1	34.3	10.7
Pb C	22.7	26.8	24.9	5.3
Pb D	25.5	29.9	27.5	5.4
Pb E	29.8	38.2	32.5	8.4
Pb T	22.7	39.1	30.1	13.7
V A	39.0	45.4	42.1	5.0
V B	37.2	45.8	40.9	8.8
V C	34.9	43.8	39.5	8.1
V D	30.2	34.1	32.0	4.2
V E	32.1	44.4	38.9	12.1
V T	30.2	45.8	38.7	12.2

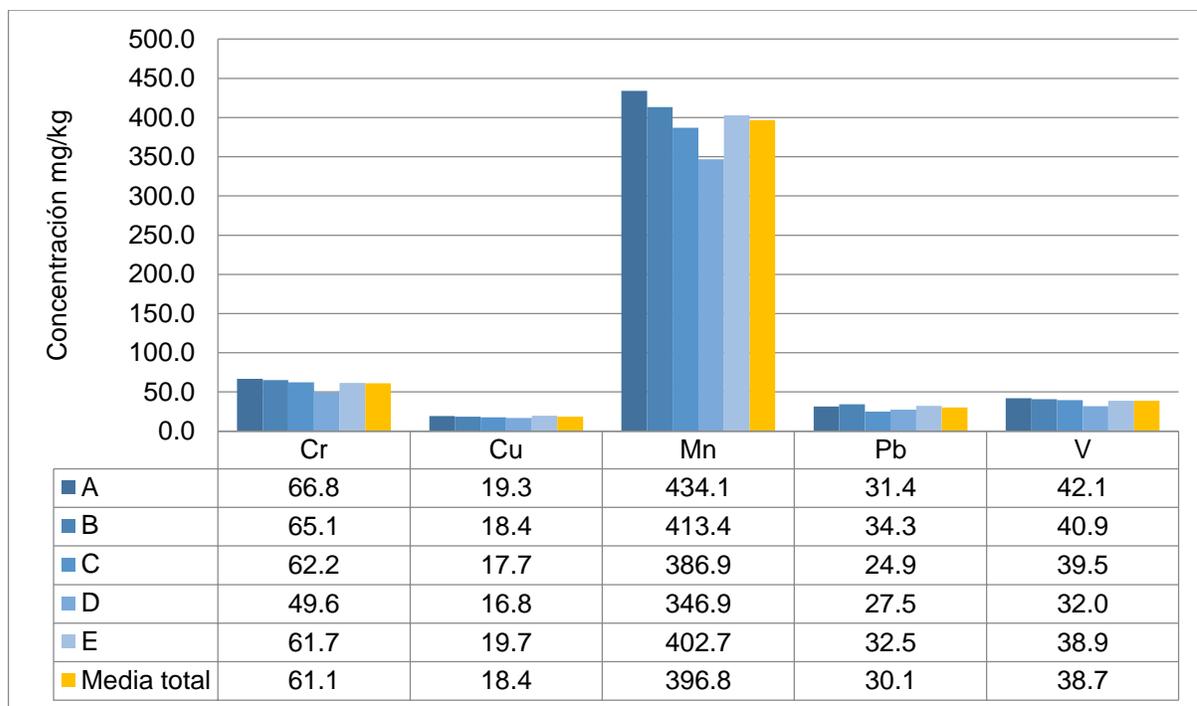


Figura 28. Concentraciones de elementos minoritarios en la prueba de heterogeneidad de la muestra

Tabla 15. Elementos mayoritarios en la prueba de heterogeneidad de la muestra

Elemento/ Punto de medición	mg/kg			DER
	Mínimo	Máximo	Media	
Ca A	23107.0	24871.0	23915.0	2.9
Ca B	20967.0	24743.0	22591.9	6.2
Ca C	21033.0	23060.0	21574.6	2.9
Ca D	19734.0	20548.0	20216.0	1.5
Ca E	20711.0	23698.0	22654.6	6.1
Ca T	19734.0	24871.0	22190.4	7.0
Fe A	19933.0	20841.0	20303.6	1.4
Fe B	16336.0	21119.0	18536.6	11.1
Fe C	16473.0	19148.0	17420.2	5.9
Fe D	14682.0	15320.0	15062.0	1.7
Fe E	18081.0	20187.0	19346.1	4.7
Fe T	14682.0	21119.0	18133.7	11.7
K A	4451.0	4784.0	4602.8	2.5
K B	4000.0	4695.0	4313.1	6.3
K C	3390.0	4045.0	3623.8	6.2
K D	3460.0	3627.0	3537.4	1.6
K E	3910.0	4295.0	4138.4	3.7
K T	3390.0	4784.0	4043.1	11.0

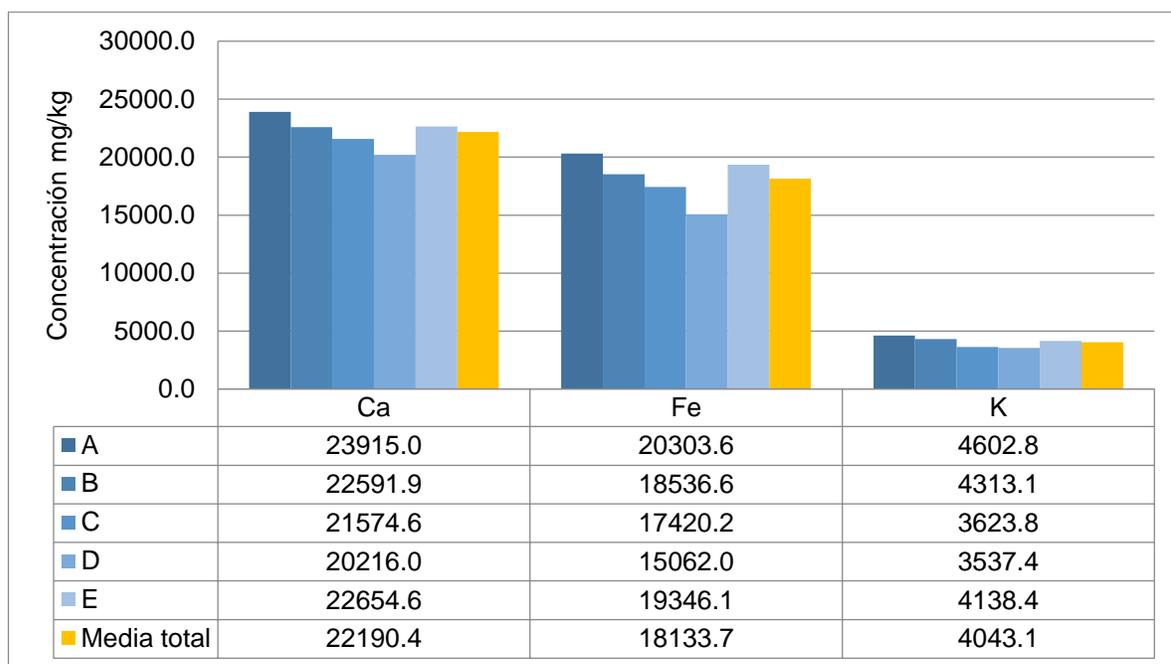


Figura 29. Concentraciones de elementos mayoritarios en la prueba de heterogeneidad de la muestra

A pesar de que se removieron los objetos no representativos (ramas, vegetación, raíces, rocas, etc.), el suelo, al no tener ninguna preparación como tamizado o molienda, es un material muy heterogéneo. En la Tabla 14 y la Tabla 15 se muestran los resultados de concentración y de precisión, evaluada como DER, para cada uno de los puntos del diagrama de tresbolillo, tanto para elementos mayoritarios como minoritarios. En ambos casos se puede observar que hay una variación de concentraciones de uno a otro punto, lo cual se ve reflejado en los valores de DER totales de los cinco puntos, los cuales se encuentran alrededor de 10%. Cabe mencionar que en el método de la EPA (EPA, 2007), así como en algunas otras referencias (Brent, y otros, 2017; Kalnicky & Singhvi, 2001) establecen una DER límite de 20% para todos los elementos, con excepción del Cr que es de 30%.

La heterogeneidad del suelo influye más en la determinación de elementos que se encuentran en bajas concentraciones que los que se encuentran en altas concentraciones; se puede observar que la DER total es mayor para elementos minoritarios que para los mayoritarios, debido a la dificultad de obtener

homogeneidad en la morfología de las muestras cuando los elementos se encuentran en bajas concentraciones.

En tanto, para comprobar si estas diferencias entre los cinco puntos son estadísticamente significativas, se realizó un análisis de varianza unifactorial con 95% de confianza con las hipótesis siguientes:

H₀: Las concentraciones medidas para cada elemento en los puntos en el diagrama de tresbolillo (a, b, c, d, e) se consideran equivalentes.

H₁: La concentración es significativamente diferente entre los puntos del diagrama.

Los ANOVA mostraron que en este estudio las concentraciones de Cu y Pb en los cinco puntos de medición en campo resultaron homogéneos a un nivel de significancia del 95%, según los datos de la Figura 28 y la Figura 29, mientras que para el resto de los elementos no hay evidencia estadística al 95% de confianza de una homogeneidad, por lo es necesario realizar una preparación mínima adicional a la muestra antes de analizarla para asegurarla.

Se recomienda mezclar u homogeneizar el suelo a analizar de un solo punto. Se debe tener en cuenta que el punto de análisis debe ser representativo del área, y para esto debe contarse con un plan de muestreo específico para el estudio. Otra alternativa es preparar una muestra compuesta, mezclando porciones equivalentes de suelo de diferentes puntos dentro de una misma área. Esta acción permite reducir la variación entre diferentes puntos, además disminuye el error que significaría analizar un solo punto esperando que sea representativo de una gran área.

Al tener una superficie de análisis irregular, los datos generados pueden interpretarse mejor como información cualitativa, que proporcionan una mirada a la condición geoquímica de un sitio. Una fuente de error puede provenir de las sustancias que están presentes en la matriz de la muestra. Dichos componentes podrían aumentar o disminuir la señal, o no tener ningún efecto sobre la lectura medida, dependiendo del nivel de concentración en el que se encuentren.

9. Interferencias químicas

En algunas secciones pasadas, se encontró que existen interferencias para el Cu y el Cr, lo cual se ve reflejado en el recobro al analizar un material de referencia. Estas interferencias se presentan por la cercanía entre los valores energéticos de las señales de dos o más elementos; y cuando la concentración del analito es menor que la del interferente, especialmente a nivel de trazas, el método deja de ser selectivo al analito. Este es el caso del Cr, en donde una de sus transiciones es ligeramente menor en energía que una del Fe, por lo que sus señales se traslapan, aumentando la intensidad del Cr, lo cual explica un recobro mayor (EPA, 2007). Por otra parte, también pueden presentarse efectos de absorción por parte de un elemento, como el Fe, que absorbe los rayos X del Cu, reduciendo la intensidad de Cu medida por el detector y resultando en un recobro menor para este elemento.

Otras interferencias de interés para este método son los traslapes K_{α}/K_{β} para V y Cr, y K/L para As y Pb. En el caso del V, su señal K_{β} es muy cercana en energía a la K_{α} del Cr, generalmente esta diferencia es menor a la resolución del instrumento, por lo que grandes concentraciones de V interfieren en la cuantificación de Cr. Por otra parte, a través de la señal L_{β} es posible medir Pb, en cambio As se mide por la señal K_{α} o K_{β} , siendo la primera la más intensa; sin embargo existe una interferencia por la cercanía en energía de K_{α} del As y L_{α} del Pb. Así, cuando la concentración de Pb exceda 10:1 o más la concentración de As, las concentraciones ya no pueden ser calculadas por los límites que tienen las correcciones matemáticas, y se refleja como As no detectado (ND), a pesar de que se encuentre presente (EPA, 2007; Kalnicky & Singhvi, 2001).

10. Control de calidad

Los sistemas de calidad aseguran que tanto el laboratorio y sus procedimientos, así como el personal, proporcionan una calidad global de servicio. Una parte importante de este sistema es el control de calidad, el cual, en el caso del método que se desarrolló mediante FP-RX, se estableció mediante el programa que se desarrolla a continuación.

Por otra parte, para conocer la precisión del método, se hacen réplicas de todo el análisis y se observa la variación en las lecturas. En este caso se evalúa la desviación estándar relativa (DER).

10.1 Calibración energética

La calibración energética determina si hay cambios en las líneas características de rayos X, lo cual indica si hay deriva instrumental, que son variaciones en la medición dada por el instrumento a lo largo del tiempo. La calibración energética se llevó a cabo en la estación de carga del instrumento. Se recuperaron 10 datos del índice y la resolución de febrero a agosto de 2018. El criterio de aceptación se establece mediante una gráfica control, en la que se indican las mediciones realizadas mediante puntos, la media de todas las lecturas y límites establecidos por s , $2s$ y $3s$. El índice se presenta en la Figura 30 y la resolución en la Figura 31.

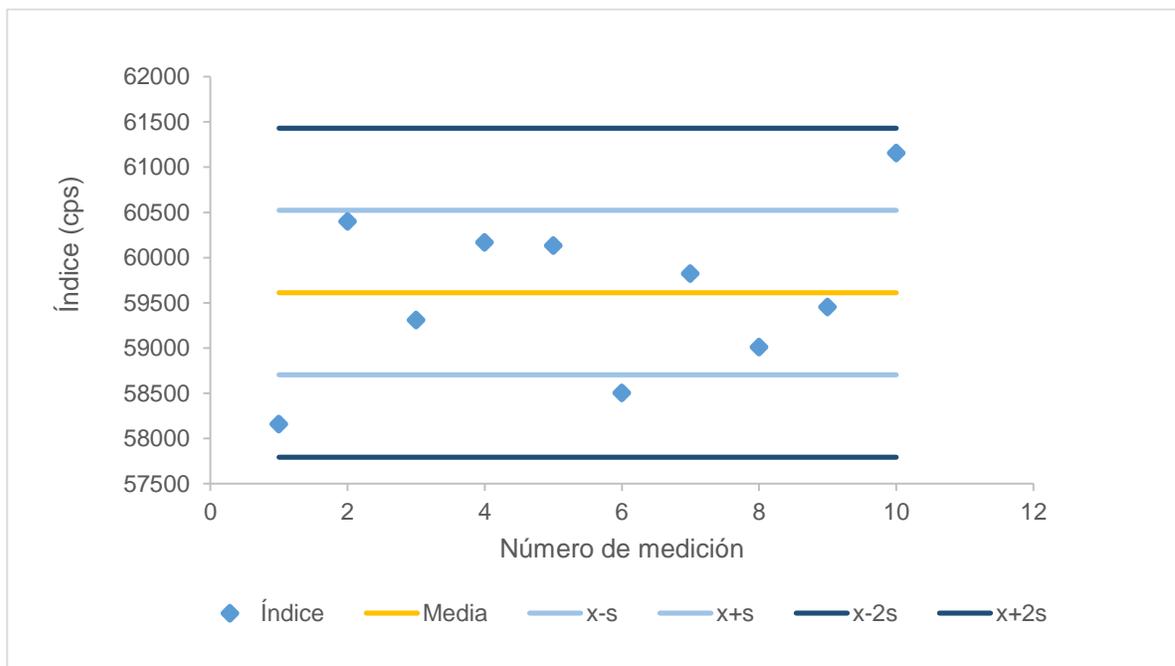


Figura 30. Gráfica control del índice para la estación de carga del instrumento

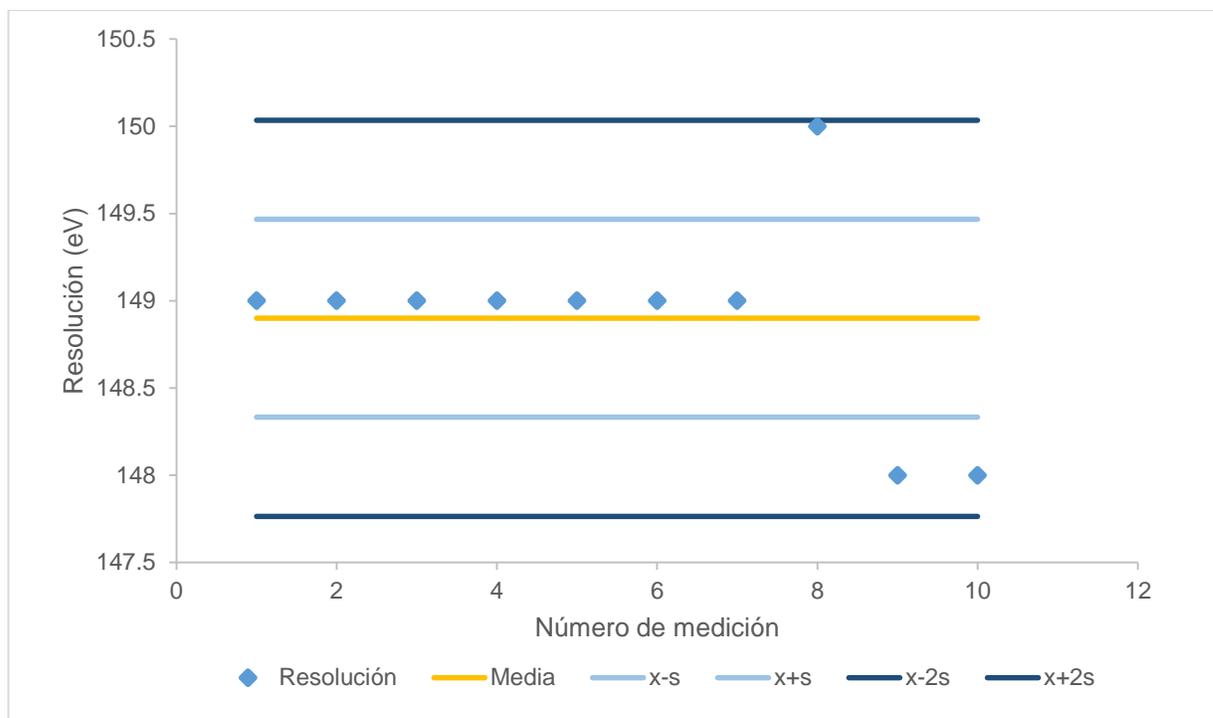


Figura 31. Gráfica control de la resolución para la estación de carga del instrumento

A partir de las gráficas anteriores, se establece que el criterio de aceptación del índice y de la resolución se encuentra en el intervalo de la media $\pm 3s$. Para el índice, los valores deben encontrarse entre 57,000 y 62,000 cps; mientras que para la resolución entre 147 y 151 eV.

10.2 Materiales de referencia y blanco

En esta sección se establecen los criterios de aceptación para los parámetros de desempeño que se evalúan durante el análisis de los tres MRC y el blanco.

A partir del análisis del blanco instrumental se puede identificar la presencia de contaminantes en la ventana de la sonda, lo cual es de gran importancia en los análisis en campo. Para esto se evaluó la tasa de respuesta negativa (% TRN) en la determinación multielemental de un material de referencia (blanco instrumental con matriz SiO_2); esto es un parámetro cualitativo en donde el porcentaje indica las veces que el instrumento no detectó cierto elemento durante un periodo de tiempo. En la

Figura 32 se presentan los resultados de % TRN para un total de 90 datos, con la información recopilada durante el periodo de febrero a agosto de 2018.

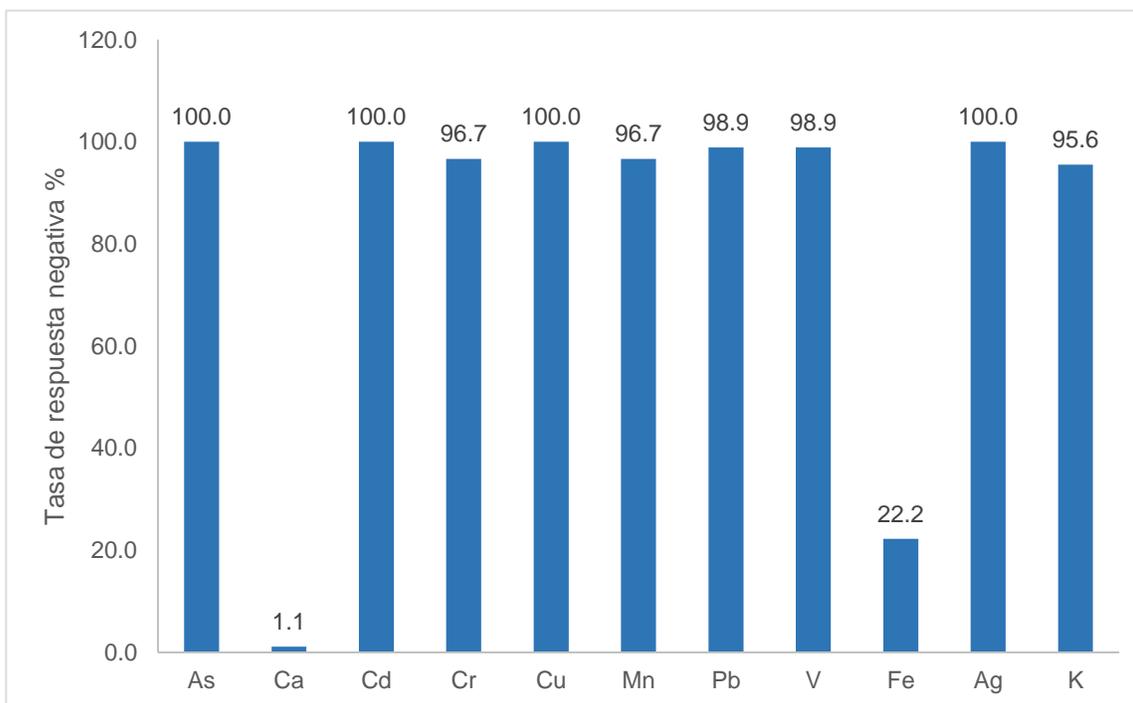


Figura 32. Tasa de respuesta negativa en el análisis del blanco

A partir de los resultados de la Figura 32 se observa que la mayoría de los elementos tienen un % TRN que indica que más del 95% de las veces no fueron detectados por el instrumento. Para los elementos Cr, Mn, Pb y V la concentración media cuando fueron detectados fue inferior a 5 mg/kg, para Fe y K se encontraban entre 15 y 25 mg/kg, y Ca por encima de 500 mg/kg. Respecto a los datos anteriores, cualquier variación significativa observada durante el análisis del blanco puede significar contaminación en la ventana del instrumento, es por esto que se debe realizar la medición del blanco al inicio y al final del día y por cada 20 mediciones, dependiendo de los objetivos del proyecto (EPA, 2007).

Por otra parte, con el fin de establecer el criterio de aceptación de la veracidad del método, se evaluó el recobro de cada elemento, obtenido a partir de una serie de mediciones a tres MRC a lo largo de varios meses, comparándolas con sus respectivos valores de referencia. Para esto, se realizó el análisis estadístico desde

la construcción de cartas control con información recopilada de febrero a agosto de 2018, al medir las concentraciones multielementales en los MRC, con los parámetros del instrumento (tiempo de análisis y número de repeticiones) que se establecieron durante el desarrollo del método *in situ*. Asimismo, para establecer el criterio de aceptación de la precisión se calculó la DER límite de cada elemento analizado en los MRC, durante el mismo lapso de tiempo. A continuación se presenta un ejemplo de los gráficos control realizado para el arsénico, determinado en NIST2710a.

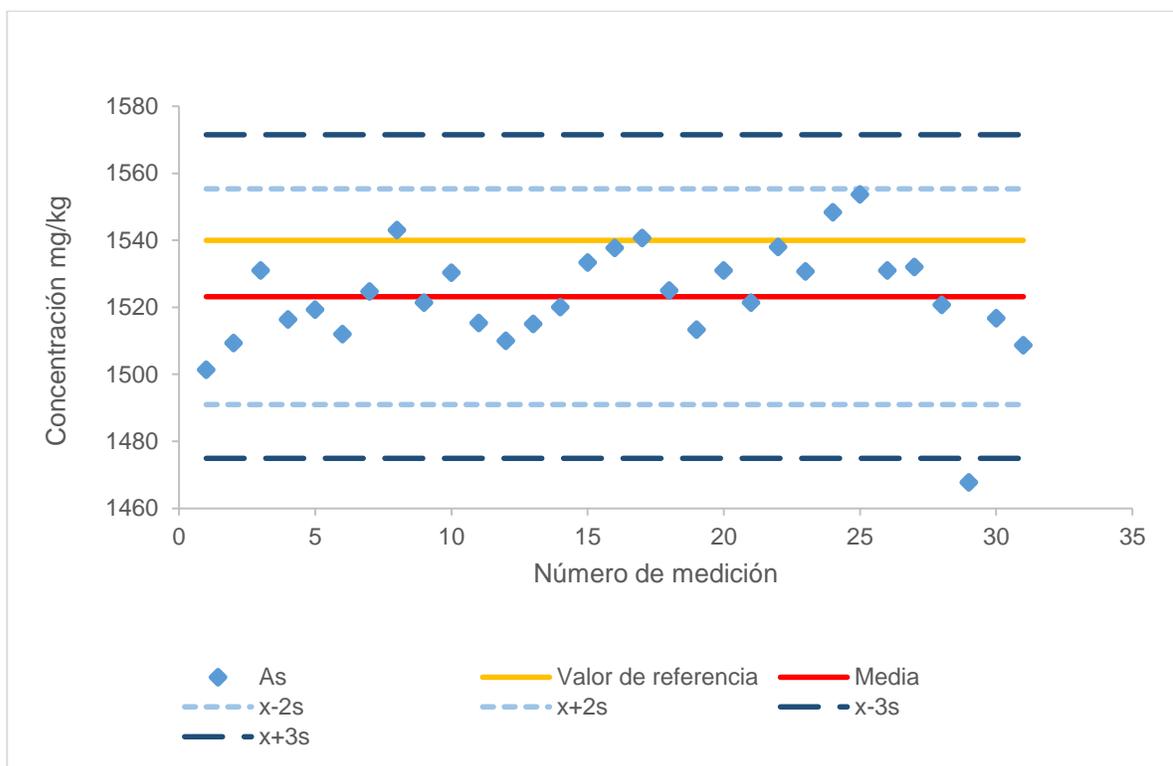


Figura 33. Gráfico control de Arsénico en NIST2710a

En la Tabla 16, se presenta un resumen de los datos recopilados, presentándose la concentración reportada en el MRC que corresponde a cada elemento, la media de todas las mediciones realizadas y la desviación estándar (s). El recobro se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Recobro} = \frac{\text{Media} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right)}{\text{MRC} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right)} \cdot 100$$

La precisión límite se calculó a partir de la desviación estándar de las mediciones:

$$\text{Precisión límite} = \sqrt{2} \cdot t \cdot s$$

donde el factor raíz de dos refleja la diferencia entre dos mediciones, t es la t de Student a dos colas para un determinado número de grados de libertad y en el nivel requerido de confianza (Morillas, 2016). En este caso, $t \approx 2$ a nivel de confianza del 95%, por se aproxima como:

$$\text{Precisión límite} = 2.8 \cdot s$$

A partir de la precisión límite se calcula la DER límite:

$$\text{DER límite} = \frac{\text{Precisión límite}}{\text{Media}} \cdot 100$$

Tabla 16. Resumen de los criterios de precisión

NIST2710a						
Elemento	MRC (mg/kg)	Media (mg/kg)	Recobro (%)	S	Precisión límite	DER límite
As	1540.0	1523.2	98.9	16.1	45.1	3.0
Cu	3420.0	3366.0	98.4	35.5	99.3	3.0
Mn	2140.0	2115.9	98.9	15.3	42.9	2.0
Pb	5520.0	5454.5	98.8	53.8	150.8	2.8
Fe	43200.0	47406.0	109.7	492.0	1377.7	2.9
Ag	40.0	37.1	92.8	2.4	6.8	18.5
K	21700.0	22748.7	104.8	195.3	546.8	2.4
NIST2711a						
Ca	24200.0	24688.9	102.0	1486.6	4162.48051	16.8
Cd	54.1	57.8	106.9	3.5	9.80462282	17.0
Cr	52.3	55.2	105.6	4.4	12.1948421	22.1
V	80.7	86.9	107.6	5.7	15.9580806	18.4

El recobro se ilustra en la Figura 34, para cada uno de los elementos que se analizaron.

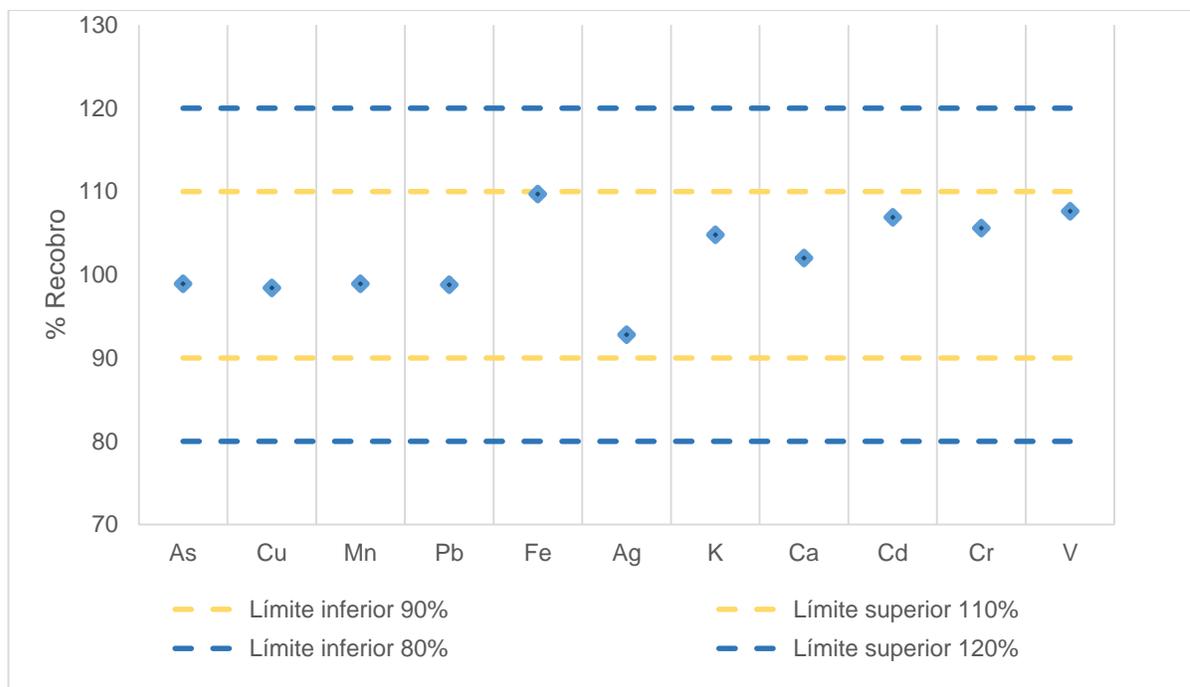


Figura 34. Recobro de los elementos analizados

La DER límite de la mayoría de los elementos oscila por debajo del 20%, por lo que se establece un criterio de aceptación para la precisión de $DER \leq 20\%$ para el análisis en campo. Este resultado es consistente con el método de la EPA (EPA, 2007) y algunos otros estudios (Brent, y otros, 2017; Kalnicky & Singhvi, 2001). Respecto al Cr, la precisión en su determinación por este método es aceptable hasta DER de 30% según el método de la EPA (EPA, 2007), por lo que se incluye dentro del alcance del método con un criterio de aceptación, únicamente para este elemento, de $DER \leq 30\%$.

Por otra parte, se observó desde los gráficos control que todas las lecturas individuales se encuentran dentro del intervalo de recobro de $\pm 20\%$, por lo que se toma éste como el criterio de aceptación. En la Figura 34 se resumen los resultados de todos los elementos.

La medición de los MRC se debe realizar por triplicado, sin mover la ventana del instrumento de la muestra para evitar que interfiera la heterogeneidad de ésta, pues

se está evaluando únicamente la precisión del instrumento al realizar las mediciones (Shefsky, 1997).

10.3 Muestra duplicada

Realizar el análisis de una muestra duplicada permite evaluar la variación en la determinación de una misma muestra, y con esto la precisión en su preparación, aunque ésta sea mínima. Este análisis se realiza volviendo a homogeneizar la muestra y colocando la ventana del instrumento en una porción diferente. Se debe realizar un duplicado al menos por cada 5% de las muestras a analizar, es decir, una por cada 20 (Kalnicky & Singhvi, 2001).

El análisis de precisión de la muestra es diferente a evaluar la precisión de la medición, como se hizo en la sección anterior 10.2 con los MRC, ya que aquél evaluaba la precisión del instrumento al medir, para lo cual se debe mantener la ventana del instrumento en la misma posición y sin alterar nuevamente la muestra (Shefsky, 1997; Kalnicky & Singhvi, 2001).

En la Tabla 17 se presenta un ejemplo del análisis a una muestra duplicada (A1) durante la prueba de tiempo, a un tiempo total de medición de 135 s y 3 repeticiones automáticas, y el ejemplo para un MRC, NIST2710a, en el cual únicamente se cambió el punto de análisis moviendo la ventana del instrumento hacia otra porción de la muestra.

La medida de la diferencia porcentual relativa (DPR) permite establecer la variación entre la determinación de una muestra y su duplicado. El criterio de aceptación es de 20% (EPA, 2007). La DPR se calcula de la siguiente forma:

$$\% \text{ DPR} = \frac{2 | \text{Media}_1 - \text{Media}_2 |}{\text{Media}_1 + \text{Media}_2} \times 100$$

Tabla 17. Muestra duplicada

		Ca	Cr	Cu	Mn	Pb	V	Fe	K
Muestra A1 <i>in situ</i>									
R3-T45	MEDIA	20765.7	56.3	24.0	432.0	37.5	49.4	18575.3	4809.0
	DER	3.3	8.8	4.2	1.4	21.2	2.8	4.4	1.3
R3-T45-dup	MEDIA	22658.7	53.3	27.0	448.7	39.7	51.5	18826.7	5060.7
	DER	3.0	17.4	16.7	0.8	11.5	4.1	1.2	3.6
	DPR	8.7	5.5	11.9	3.8	5.7	4.1	1.3	5.1
MRC NIST2710a									
NIST2710a	MEDIA	8009.0	38.0	3336.3	2105.7	5400.7	35.3	115.2	198.0
	DER	1.3	7.0	0.8	0.1	0.2	16.6	1.4	3.1
NIST2710a-dup	MEDIA	7989.0	34.7	3374.3	2104.3	5466.0	38.7	115.3	207.3
	DER	0.6	10.1	0.9	0.2	0.4	10.8	1.9	7.5
	DPR	0.3	9.2	1.1	0.1	1.2	9.0	0.1	4.6

Para el MRC NIST2710a se observa una DPR menor para la mayoría de los elementos, incluso por debajo de 1% para algunos, respecto a la muestra A, analizada en campo y con una mínima preparación. Únicamente los elementos Cr y V en NIST2710a presentan una DPR mayor por la presencia de interferentes como se ha descrito anteriormente. A pesar de que se observa una mayor variación en la muestra que se analizó en campo, ésta cumple con el criterio de aceptación de DPR $\leq 20\%$, por lo que la preparación de la muestra en el método de análisis *in situ*, aunque es mínima, cumple con los requerimientos de precisión establecidos.

11. Alcance del método y resumen de las condiciones experimentales

Con el instrumento de FP-RX, mediante el modo suelos, se pueden analizar, en principio, los elementos K, Ca, S, P, Cl, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Hg, As, Pb, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, V, Co, W, Bi, Th, U y Ta (Olympus, Analizador Portátil de FRX Delta. Procedimientos y advertencias.).

Los siguientes elementos, con importancia ambiental o de interés para el laboratorio, se encuentran dentro del alcance del método desarrollado, con valores aceptables de precisión y veracidad: As, Ca, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, V, Fe, Ag y K.

Otros elementos que fueron detectados, para los cuales el instrumento presentó gran sensibilidad y con valores de precisión y veracidad aceptables, pero que no se incluyen dentro del alcance del método al no ser de interés ambiental fueron Se, Sb, Zn, Ti, Rb, Sr.

En este trabajo se dio prioridad a hacer un análisis multielemental. En caso de que el estudio lo requiera, se pueden realizar modificaciones al método con el fin de hacerlo más sensible a ciertos elementos, como se han hecho estudios para mejorar límites de detección y precisión en el análisis de arsénico (Parsons, y otros, 2013), mercurio (Brent, y otros, 2017) o plomo (Clark, Menrath, Chen, Roda, & Succop, 1999).

En el Anexo 1 se incluye una descripción de los elementos analizados, respecto a su importancia ambiental.

Esta técnica, dada su naturaleza de “screening”, tiene algunas limitaciones, como se describió en la Sección 2.4 y como se observó durante las pruebas realizadas a diferentes muestras en las Secciones 7 y 8. A pesar de que se establecieron condiciones instrumentales y características de la muestra específicas, estas se pueden ajustar dependiendo de los objetivos y necesidades del proyecto.

En la Figura 35 se resume el procedimiento a seguir para realizar el análisis multielemental por FP-RX, mientras que en el Anexo 3 se incluye el método para su uso en LABQA.

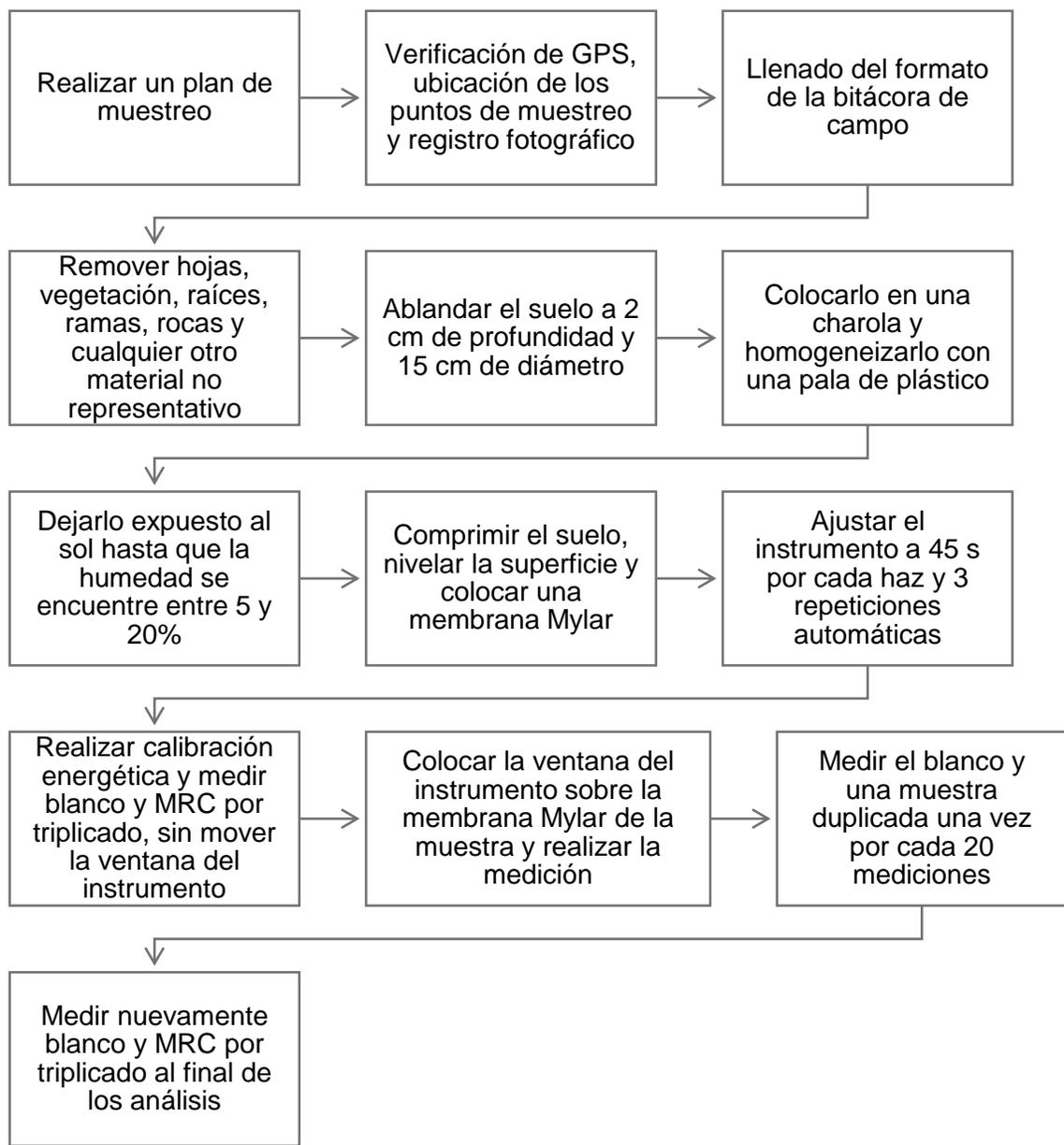


Figura 35. Procedimiento de análisis por FP-RX

Los controles de calidad que se incluyeron en el método junto con sus respectivos criterios de aceptación se resumen en la Tabla 18.

Tabla 18. Programa de control de calidad

Control de calidad	Función	Parámetro	Criterio de aceptación
Calibración energética	Permite monitorear la estabilidad del instrumento	Exactitud	Índice 57,000- 62,000 cps Resolución 147-151 eV
Blanco	Permite identificar contaminantes en la ventana del instrumento, especialmente importante en análisis de campo	Exactitud	Tasa de respuesta negativa (% TRN) $\geq 95\%$ para todos los elementos, excepto para Ca y Fe, que sí son detectados
MRC	El análisis de MRC establece la precisión y la veracidad de las mediciones realizadas por el instrumento	Veracidad	Recobro $\pm 20\%$
		Precisión	DER $\leq 20\%$ (Cr $\leq 30\%$)
Muestra duplicada	El análisis de un duplicado permite determinar la precisión de la preparación de la muestra	Precisión	DPR $\leq 20\%$

En la Tabla 19 se describen las principales consideraciones prácticas que conllevan a diferentes riesgos durante los análisis tanto *in situ* como intrusivo, y los riesgos en común para ambos.

Tabla 19. Consideraciones prácticas

Método <i>in situ</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Durante el análisis <i>in situ</i> no se emplea la caja de protección para la sonda, por lo que hay mayor contacto entre el instrumento y el analista. - Un registro fotográfico deficiente es información incompleta. Como no se requiere manejo y transporte de todas las muestras, el registro fotográfico de los puntos de análisis se vuelve esencial. - Existen interferencias físicas en el análisis por realizar mediciones sobre superficies sin preparar correctamente (con presencia de material no representativo: vegetación, rocas, etc.; superficie heterogénea y húmeda).
Método intrusivo
<ul style="list-style-type: none"> - Conservación y transporte de la muestra en malas condiciones. - Limpieza deficiente de los contenedores. - Preparación deficiente de la muestra.
Ambos métodos
<ul style="list-style-type: none"> - Errores en el muestreo: que la muestra no sea representativa. - Que el tamaño de la muestra no sea adecuado. Es importante que sea lo suficientemente profunda, de lo contrario la distancia a la que los rayos X permean se vuelve una interferencia. - Posicionamiento inadecuado de la muestra en la ventana del instrumento puede ser una potencial causa de error por el decrecimiento de la señal de rayos X al aumentar la distancia entre el instrumento y la muestra. - Limpieza deficiente del material de muestreo. - Homogeneización deficiente de la muestra. Los analitos y los posibles contaminantes no se distribuyen uniformemente. - Presencia de interferentes químicos que modifica las señales de los elementos de interés. - La calibración energética no cumple con los criterios de aceptación. - Controles de calidad llevados a cabo de forma incompleta puede derivar en errores sistemáticos no corregidos o errores aleatorios no detectados.

Fuentes: (EPA, 2007; Kalnicky & Singhvi, 2001; Olympus, Analizador Portátil de FRX Delta. Procedimientos y advertencias.; Secretaría de Economía, 2017)

IV. Conclusiones

El método *in situ* de FP-RX desarrollado y validado es un método de “screening” adecuado para esta aplicación y del trabajo experimental realizado derivan las siguientes conclusiones:

- Los elementos dentro del alcance del método son As, Ca, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, V, Fe, Ag y K.
- Mientras más homogénea sea una muestra y los elementos se encuentren en mayor concentración la precisión será mayor.
- Al aumentar el tiempo de análisis mejora la precisión y se pueden cuantificar elementos que se encuentran cerca del límite de detección.
- La humedad es una de las principales fuentes de error durante el análisis *in situ*, provoca un efecto de dilución en la medición de las concentraciones de los metales, el contenido de humedad recomendado para reducir este error es entre 5 y 20%.
- El análisis *in situ* permite hacer determinaciones directas en el suelo, sin embargo no se debe perder de vista que el nivel de preparación de la muestra mejora significativamente la calidad de los resultados.
- El programa de control de calidad establecido permite reconocer y controlar, si es posible, dichos errores que puedan ocurrir durante el análisis rutinario.
- El método de análisis mediante FP-RX *in situ* presenta ventajas frente al análisis intrusivo y respecto a otras técnicas analíticas, como una menor preparación de la muestra, con lo cual se ahorran tiempo y recursos, y la cantidad de muestras que se transporta y analiza en el laboratorio disminuye.
- Este método de FP-RX puede ser usado como complemento de otras técnicas analíticas, para realizar estudios más amplios de forma rápida que asistan la toma de decisiones en problemáticas ambientales.

V. Referencias

- Alloway, B. J. (1995). *Heavy metals in soils* (2a ed.). Glasgow, UK: Chapman & Hall.
- Barwick, V., Ellison, S., Gjengedal, E., Magnusson, B., Molinier, O., Patriarca, M., Vercruyse, I. (2017). Method validation in analytical sciences: discussions on current practice and future challenges. *Accreditation and Quality Assurance*, 22(5), 253-263.
- Bosco, G. L. (2013). Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 45, 121-134.
- Brent, R. N., Wines, H., Luther, J., Irving, N., Collins, J., & Drake, B. L. (2017). Validation of handheld X-ray fluorescence for *in situ* measurement of mercury in soils. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 768-776.
- Burlakovs, J., & y otros. (2015). Field-portable X-ray fluorescence spectrometry as rapid measurement tool for landfill mining operations: comparison of field data vs. laboratory analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(7), 609-617.
- Cámara, C. (1992). Calidad en la toma y tratamiento de la muestra. En M. Valcárcel, & A. Ríos, *La calidad en los laboratorios analíticos* (pp. 107-146). Barcelona: Reverté.
- Clark, S., Menrath, W., Chen, M., Roda, S., & Succop, P. (1999). Use of a field portable X-ray fluorescence analyzer to determine the concentration of lead and other metals in soil samples. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 6(1), 27-32.
- Covarrubias, S. A., & Peña Cabriales, J. J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*(33), 7-21.

- Domènech, X. (1995). *Química del suelo. El impacto de los contaminantes*. Madrid: Miraguano.
- EPA, U. S. (2007). Method 6200: Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. Springfield, Virginia, USA: U.S Environmental Protection Agency.
- Faithfull, N. T. (2004). *Métodos de análisis químico agrícola*. Zaragoza, España: Acribia.
- Gavilán-García, I., Gavilán-García, A., & Castro-Díaz, J. (2004). Capítulo 6. Organometales. En *Las sustancias tóxicas persistentes en México* (pp. 201-230). Ciudad de México: SEMARNAT-INE.
- Kalnicky, D. J., & Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of hazardous materials*, 1-2(83), 93-122.
- Mackey, E. A., Christopher, S. J., Lindstrom, R. M., Long, S. E., Marlow, A. F., Murphy, K. E., & Spatz, R. O. (2010). Certification of three NIST renewal soil standard reference materials for element content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. *260*(172), 1-39.
- Morillas, P. P. (2016). Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. *1a Edición*. Eurolab España.
- Olympus. (2014). DELTA Handheld XRF. Limits of Detection (LODs) for Geochemical Analyzers.
- Olympus. (2014). Analizador Portátil de FRX Delta. Procedimientos y advertencias.
- Parsons, C., Grabulosa, E. M., Pili, E., Floor, G. H., Roman Ross, G., & Charlet, L. (2013). Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: considerations for sample preparation and measurement conditions. *Journal of hazardous materials*(262), 1213-1222.

Rouillon, M., & Taylor, M. P. (2016). Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? *Environmental Pollution*(214), 255-264.

Secretaría de Economía. (2017). NMX-AA-132-SCFI-2016 Muestreo de suelos para la identificación y cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. Diario Oficial de la Federación. 6 de Marzo de 2017.

SEMARNAT. (2004). *NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario de la Federación. 13 de septiembre de 2004.

SEMARNAT. (2007). *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario de la Federación. 2 de marzo de 2007.

Shelsky, S. (1997). Comparing Field Portable X-Ray Fluorescence (XRF) To Laboratory Analysis Of Heavy Metals In Soil. *International Symposium of Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*. Las Vegas, Nevada, Estados Unidos.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Capítulo 12: Espectrometría atómica de rayos X. En *Principios de análisis instrumental* (pp. 291-317). McGraw-Hill Interamericana de España.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Capítulo 6: Introducción a los métodos espectrométricos. En *Principios de análisis instrumental* (pp. 122-149). McGraw-Hill Interamericana de España.

Slonecker, E. T. (2009). Research Implementation and Quality Assurance Project Plan: An Evaluation of Hyperspectral Remote Sensing Technologies for the

- Detection of Fugitive Contamination at Selected Superfund Hazardous Waste Sites. (2009-1048). US Geological Survey.
- Sposito, G. (2008). The Chemical Composition of Soils. In *The Chemistry of Soils* (pp. 3-27). Nueva York: Oxford University Press.
- Taverniers, I., De Loose, M., & Van Bockstaele, E. (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Analytical Chemistry*, 23(8), 535-552.
- Thompson, M., Ellison, S., & Wood, R. (2002). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 835-855.
- Valcárcel, M., & Ríos, A. (1992). Capítulo: Materiales de referencia. En M. Valcárcel, & A. Ríos, *La calidad en los laboratorios analíticos* (pp. 177-220). Barcelona: Reverté.
- Valcárcel, M., & Ríos, A. (1992). Capítulo: Metodologías analíticas y calidad. En M. Valcárcel, & A. Ríos, *La calidad en los laboratorios analíticos* (pp. 147-176). Barcelona: Reverté.
- Valcárcel, M., & Ríos, A. (1992). Capítulo: Principios básicos de la calidad de los laboratorios. En M. Valcárcel, & A. Ríos, *La calidad en los laboratorios analíticos*. (pp. 1-38). Barcelona: Reverté.
- Verma, H. R. (2007). X-ray Fluorescence (XRF) and Particle-Induced X-ray Emission (PIXE). Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- Volke Sepúlveda, T., Velasco Trejo, J., & de la Rosa Pérez, D. A. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación*. Ciudad de México, México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología.

- Weindorf, D. C. (2013). In-situ assessment of metal contamination via portable X-ray fluorescence spectroscopy: Zlatna, Romania. *Environmental pollution*, 182, 92-100.
- Wuddivira, M. N., & Camps-Roach, G. (2007). Effects of organic matter and calcium on soil structural stability. *European Journal of Soil Science*, 58(3), 722-727.
- Young, K. E., Evans, C. A., Hodges, K. V., Bleacher, J. E., & Graff, T. G. (2016). A review of the handheld X-ray fluorescence spectrometer as a tool for field geologic investigations on Earth and in planetary surface exploration. *Applied Geochemistry*(72), 77-87.
- Zhu, Y., Weindorf, D. C., & Zhang, W. (2011). Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. *Geoderma*, 167, 167-177.

Anexo 1. Importancia ambiental de los elementos incluidos en el método

En la Sección 11 se mencionan los elementos que se analizaron y los que se incluyen en el método, de acuerdo a su importancia ambiental y a la sensibilidad del instrumento para su detección. En la Tabla 1A se presenta una breve descripción de los elementos dentro del alcance del método.

Tabla 1A. Elementos analizados y su importancia ambiental

Elemento	Descripción
Arsénico (As)	La toxicidad de este elemento varía de acuerdo al compuesto en el cual está presente. Los usos actuales más comunes para el arsénico son los pesticidas, preservantes para madera. La mayoría de los órgano-compuestos de arsénico son menos tóxicos que los compuestos inorgánicos del mismo elemento.
Calcio (Ca)	En su forma catiónica tiene un efecto de “puente” con la capacidad de floculación de arcillas y la materia orgánica, que es crucial en la formación y estabilidad de los agregados del suelo.
Cadmio (Cd)	No tiene función biológica esencial y es altamente tóxico para plantas y animales a concentraciones elevadas. En el ser humano, se acumula crónicamente en los riñones, donde puede causar disfunción a concentraciones por encima de 200 mg/kg en la corteza renal. La comida es la principal vía por la cual este elemento ingresa al organismo.
Cromo (Cr)	Puede encontrarse en distintos estados de oxidación, sin embargo, el cromo hexavalente (normado) es el más tóxico y fuertemente oxidante. Sus reacciones de óxido-reducción están muy influidas por cambios en el pH del suelo. Es cancerígeno.
Cobre (Cu)	Es un elemento esencial para plantas y animales. Sus principales usos están en la producción de cable y de sus aleaciones. Este elemento se adsorbe en el suelo, siendo uno de los metales de menor movilidad. Las altas concentraciones de cobre en la superficie del suelo indican la adición de fertilizantes, lodos de aguas residuales y otros desperdicios, y fungicidas o bactericidas.
Manganeso (Mn)	La contaminación producida por este elemento es relativamente insignificante comparada con la de otros elementos pesados. Los efectos biológicos más significativos de un exceso de este elemento se dan en las plantas, particularmente durante inundaciones.

Plomo (Pb)	Cuando este elemento se libera al ambiente, su tiempo de permanencia supera el de muchos otros contaminantes, por lo que tiende a acumularse en suelos y sedimentos. Su baja solubilidad lo deja accesible para el metabolismo del ser humano y disponible en la cadena trófica. Este elemento es empleado en aleaciones durante la producción de baterías, y otros de sus compuestos orgánicos funcionan como pigmentos.
Vanadio (V)	Se encuentra naturalmente en agua, aire y suelos, principalmente como óxido, y se emplea en la producción de acero. Tiende a acumularse en suelos y sedimentos por no ser muy soluble.
Hierro (Fe)	Sin importancia ambiental
Plata (Ag)	La mayoría de sus sales son venenosas y pueden ser carcinógenas. Los compuestos que contienen plata pueden ser absorbidos por el sistema circulatorio y depositarse en diversos tejidos.
Potasio (K)	Sin importancia ambiental

Fuentes: (Alloway, 1995; Domènech, 1995; Wuddivira & Camps-Roach, 2007; Volke Sepúlveda, Velasco Trejo, & de la Rosa Pérez, 2005; SEMARNAT, NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio., 2007)

Anexo 2. Materiales de referencia certificados NIST2710a y NIST2711a

Para la preparación, por separado, de los MRC NIST2710a (Montana Soil I) y NIST2711a (Montana Soil II), de acuerdo a su certificado (Mackey, y otros, 2010), cada suelo se secó en lotes de 80 kg a temperatura ambiente, se desagregó en lotes de 1 kg, y luego se tamizó para eliminar el material grueso (≥ 2 mm). Los suelos resultantes se llevaron a un molino con bolas en porciones de 50 kg, y luego todo el lote de suelo se transfirió a un mezclador V de flujo cruzado. Únicamente para NIST2710a, el suelo resultante se molió con bolas en porciones de 50 kg junto con una cantidad de óxido de plomo suficiente para lograr una fracción de masa de 0.55% de plomo en el producto final. Para cada MRC, los suelos mezclados se esterilizaron con radiación antes del embotellado. En la etapa de preparación final, el material mezclado se dividió en lotes más pequeños, y luego se repartieron aproximadamente 50 g en cada botella de vidrio previamente limpiada. Los análisis preliminares para evaluar la homogeneidad del material indicaron que se necesitaba una molienda adicional para mejorar la homogeneidad del material y para lograr una mejor distribución final del tamaño de partícula. De nuevo, cada MRC se procesó por separado para evitar la contaminación cruzada. El material de todas las botellas de un MRC se combinó y luego se trituroó en lotes utilizando un molinillo horizontal con placas de cerámica de 20 cm x 20 cm durante un tiempo suficiente para producir un polvo del cual el 95% o más, en masa, pasara a través de una malla 200 (74 μ m). El polvo resultante se mezcló, y se repartieron porciones de 50 g en botellas usando. Estos procedimientos dieron como resultado la preparación de 2018 botellas de NIST2710a y 2510 botellas de NIST2711a.

Tabla 2A. Concentraciones de los elementos en los MRC NIST2710a y NIST2711a

Elemento	NIST2710a (mg/kg)	NIST2711a (mg/kg)
Arsénico (As)	1540	107
Calcio (Ca)	9640	24200
Cadmio (Cd)	12.3	54.1
Cromo (Cr)*	23	52.3
Cobre (Cu)	3420	140
Manganeso (Mn)	2140	675
Plomo (Pb)	5520	1400
Selenio (Se)	1	2
Antimonio (Sb)	52.5	23.8
Vanadio (V)*	82	80.7
Zinc (Zn)	4180	414
Níquel (Ni)	8	21.7
Hierro (Fe)	43200	28200
Titanio (Ti)	3110	3170
Plata (Ag)**	40	6
Fósforo (P)	1050	842
Azufre (S)	S/l	S/l
Potasio (K)	21700	25300
Rubidio (Rb)	117	120
Estroncio (Sr)	255	242
Itrio (Y)	S/l	S/l
Estaño (Sn)	S/l	S/l
Molibdeno (Mo)	S/l	S/l
Mercurio (Hg)	9.88	7.42
Tungsteno (W)	90	S/l
Torio (Th)	18.1	15
Uranio (U)	9.11	3.01

Fuente: (Mackey, y otros, 2010).

Sin asterico concentraciones certificadas(*) Concentraciones de referencia (**)
Concentraciones informativas.

Anexo 3. Procedimiento desarrollado para su aplicación en LABQA

1 Propósito

Determinación de concentraciones por FP-RX en matrices sólidas mediante un análisis *in situ* para As, Ca, Cr, Cu, Mn, Pb, V, Fe, Ag y K.

2 Alcance

El procedimiento es aplicable en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental para la determinación de concentraciones elementales por FP-RX en matrices sólidas mediante un análisis *in situ*.

3 Documentos de referencia

EPA, U. (2007). Method 6200: Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. Springfield, Virginia, USA: U.S Environmental Protection Agency.

SEMARNAT. (2007). NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario de la Federación. 2 de marzo de 2007.

4 Definiciones y abreviaturas

Análisis *in situ*: El análisis se realiza directamente en el sitio.

FP-RX: Espectrómetro portátil de fluorescencia de Rayos X.

MRC: Material de referencia certificado.

5 Descripción

5.1 Generalidades

5.1.1 Principio

Los átomos de la muestra son irradiados con rayos X, de manera que los electrones en niveles bajos de energía son desalojados, creando vacancias que son ocupadas por electrones en niveles de mayor energía. Los electrones que caen en las vacancias ceden energía que es característica para cada elemento, lo que resulta en la emisión de rayos X característicos. A partir del número de cuentas electrón voltio, se determina la concentración de cada elemento dentro del alcance del método.

5.1.2 Interferencias

Las principales interferencias son:

- ♦ Efectos físicos de la matriz en la que se encuentra el analito. Son variaciones que incluyen el tamaño de partícula, la homogeneidad de la muestra y las condiciones de la superficie.
- ♦ La humedad de la muestra. Es por esto que se recomienda que el porcentaje de humedad se encuentre entre 5 y 20% para que el error sea mínimo.
- ♦ Un mal posicionamiento de la muestra frente a la ventana de análisis. La muestra siempre debe estar en contacto.
- ♦ Efectos químicos de la matriz en la que se encuentra el analito. Puede haber un traslape de picos por la presencia, en diferentes concentraciones, de elementos que interfieran entre sí. En el caso del Cr, una de sus transiciones es ligeramente menor en energía que una del Fe, por lo que sus señales se traslapan, aumentando la intensidad del Cr. Por otra parte, también pueden presentarse efectos de absorción por parte de un elemento, como el Fe, que absorbe los rayos X del Cu, reduciendo la

intensidad de Cu medida por el detector. Otras interferencias de interés para este método son los traslapes K/L para As y Pb.

5.2 Descripción del equipo

Analizador FRX Olympus Delta Premium. Modelo DP-6000-CC. Su fuente de excitación es un tubo de rayos X de Rh de 40 KeV. Posee tres haces de diferente energía: dos de 40 keV y uno de 15 keV; cada uno detecta diferentes elementos, además de que poseen diferentes filtros que sirven para eliminar el ruido durante la adquisición de los espectros.

6 Procedimiento

6.1 Material

Accesorios del instrumento FP-RX: Baterías recargables de Li-ion y estación de carga, estuche de transporte, ficha para la verificación de la calibración de acero inoxidable, estación de carga, adaptador de corriente alterna para el analizador, protección de seguridad para la sonda (ésta se coloca sobre la ventana del analizador).

Kit de muestreo: Estuche de papelería, pilas, pizarrón, etiquetas, bandeja de plástico, espátula, pica, pala de acero, cepillo.

Consumibles: Bolsas de polietileno de diferentes tamaños para colecta de muestras, contenedores, membranas Mylar, detergente neutro HYCLIN.

Higrómetro para la determinación de la humedad disponible

Sistema de Posicionamiento Global

MRC NIST2710a y NIST2711a

Blanco matriz SiO₂

6.2 Muestreo

Se debe contar con un plan de muestreo que indique cuántos y cuáles son los puntos a analizar. Realizar una verificación del GPS desde un punto reconocido previamente establecido, ubicar los puntos de análisis designados en el plan de muestreo y registrar las coordenadas. Realizar un registro fotográfico del lugar. Documentar el sitio y las condiciones de análisis en la bitácora de campo de FP-RX.

6.3 Medición de humedad

Medir el contenido de humedad disponible en % con un higrómetro. La humedad debe encontrarse dentro de un intervalo de 5 a 20%. Si el suelo a analizar tiene una humedad mayor, se procede a homogeneizar la muestra sobre una charola de plástico y se deja secar por unas horas al sol, antes de llevar a cabo el análisis.

6.4 Preparación de la superficie

Retirar del punto de análisis rocas, hojas, vegetación, raíces, ramas, concreto y cualquier otro material no representativo.

Trazar un diagrama de tresbolillo de 15x15 cm con cinco puntos equivalentes (A, B, C, D, E). Tomar una porción similar de suelo de cada punto hasta obtener aproximadamente 500 g en total, colocarla en una bandeja y homogeneizar con una pala de plástico.

Nivelar la superficie a analizar para que pueda estar en contacto directo con la ventana del instrumento y comprimir el suelo para aumentar la compactación.

6.5 Ajustes en el equipo

Seleccionar el modo suelos. Para ensayos de rutina y primeros estudios multielementales de un suelo, ajustar el tiempo de análisis en 45 s por cada uno de los tres haces en el instrumento. Si alguno de los elementos dentro del alcance de este método y de interés para el proyecto no es detectado, se

recomienda aumentar el tiempo de irradiación. Asimismo, ajustar a 3 el número de repeticiones automáticas que realiza el instrumento por cada medición.

6.6 Forma de medición

Colocar una membrana Mylar en contacto con la superficie del suelo para proteger la ventana del instrumento y comenzar la medición presionando el disparador. No debe existir mayor distancia entre la muestra y la ventana.

7 Control de calidad

7.1 Verificación de la calibración energética

Se realiza para determinar que el instrumento opera dentro de las tolerancias de resolución y estabilidad, y se evalúa al inicio de cada día laboral. Para este fin, el equipo portátil de fluorescencia de rayos X se coloca en la estación de carga, y se analiza la ficha “Cal Check” de acero inoxidable 316. Para el índice, los valores deben encontrarse entre 57,000 y 62,000 cps; mientras que para la resolución entre 147 y 151 eV.

7.2 Blanco

Se realiza la lectura del blanco de SiO_2 . El blanco es especialmente importante en el análisis en campo, ya que permite identificar la presencia de contaminación en la ventana de sonda. El blanco se debe analizar cada día laboral, antes y después de que se realicen los análisis y por cada 20 mediciones.

7.3 Materiales de referencia certificados (MRC)

Se hace una lectura por triplicado de cada MRC (NIST2710a y NIST2711a) sin mover la ventana del instrumento del punto de análisis. Los materiales de referencia se analizan cada día laboral antes y después de que se llevan a cabo los análisis. El recobro debe encontrarse entre 80 y 120% y la DER debe ser igual o menor a 20%, e igual o menor a 30% para el Cr.

7.4 Muestra duplicada

Se elige al azar una muestra y se analiza por duplicado, volviendo a homogeneizar para la medición del duplicado. La diferencia porcentual relativa entre la media de cada muestra debe ser igual o menor a 20%.