

✓
MX 8800013

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



INIS-mf--11127

**PREPARACION DE MUESTRAS DE AGUA DE DESECHO PARA
DETERMINACION DE CONTAMINANTES METALICOS POR
ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.**

T E S I S

Que para obtener el título de:

QUIMICO

Presenta:

JAVIER GONZALEZ OLIVOS

Toluca, México

1987.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**PREPARACION DE MUESTRAS DE AGUA DE DESECHO PARA
DETERMINACION DE CONTAMINANTES METALICOS POR
ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.**

T E S I S

Que para obtener el título de:

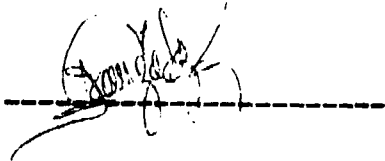
Q U I M I C O

Presenta:

JAVIER GONZALEZ OLIVOS

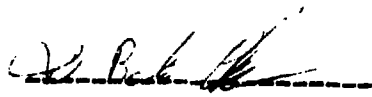
Sustentante:

Javier González Olivos



Directores:

Q. Vicente Bolaños Chombo



M. en C. Ana Ma. Pérez Novara



Con respeto y cariño a:

Mis padres

Por su apoyo y aliento a:

Familia Olivos Vargas

Por su valiosa asesoría a:

M. en C. Ana Ma. Pérez Novara

Quim. Vicente Bolaños Chombo

Quim. Eliud Moreno Benítez

Por su dedicación a mi formación a:

Mis maestros

La parte experimental de este trabajo se llevo
acabo en el laboratorio de rayos X de fluorescencia
de la Gerencia de Servicios Técnicos Nucleares
del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

PREPARACION DE MUESTRAS DE AGUA DE DESECHO PARA DETERMINACION DE CONTAMINANTES METALICOS POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

R e s u m e n

El análisis de contaminantes metálicos en muestras de agua por espectroscopía de fluorescencia de rayos X, debe ser precedido por un paso de concentración, el cual, comunmente consiste en la precipitación de los iones metálicos y su concentración en un filtro delgado de celulosa. La preparación de muestras de agua de desecho por este método no es eficiente debido a la gran cantidad de materia orgánica e insoluble que contienen estas muestras.

El objetivo de este trabajo fue determinar el p^H óptimo para adsorber con carbón activado la materia orgánica e insoluble que contienen las aguas de desecho, para que los iones contenidos en la muestra pudieran ser precipitados, concentrados en un filtro delgado y determinados por rayos X de fluorescencia. Se estudio la adsorción de los iones Cr^{+3} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Se^{+2} , Hg^{+2} y Pb^{+2} con carbón activado en función del p^H , y se observo que: A p^H de cero el Cu^{+2} y el Zn^{+2} son adsorbidos en una pequeña cantidad y el resto no son adsorbidos; a p^H de 14 los iones son adsorbidos a excepción del selenio, el cual, no es adsorbido a ningun valor de p^H .

Adsorbiendo a p^H de cero con carbón activado la materia orgánica e insoluble que contienen las muestras de agua de desecho, la mayor parte de los iones metálicos no son adsorbidos por el carbón y estos pueden ser precipitados con APDC y cocentrados en un filtro delgado. Determinando tanto los iones metálicos contenidos en el filtro y los adsorbidos en el carbón por espectroscopía de fluorescencia de Rayos X, se obtiene la cantidad total de iones metálicos contenidos en la muestra.

SAMPLE PREPARATION OF WASTE WATER TO DETERMINE METALLIC
CONTAMINANTS BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY.

A b s t r a c t

Trace X-ray fluorescence spectroscopy analysis in liquid samples is preceded by sample preparation, which usually consists in the precipitation of the metallic ions and concentration over a thin celulose filter. The samples preparation of waste water by this method is not efficient, due to the great ammount of organic and insoluble matter that they contain.

The purpose of this work was to determine the optimal value of p^H in order to adsorbe all the insoluble matter contained in a waste water sample in the activated coal, so that the metallic ions could be precipitated and concentrated on a thin filter and determinated by X-ray fluorescence spectroscopy.

A survy about the adsortion of some ions in activated coal in funtion the p^H was made for the followings: Cr^{+3} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Se^{+2} , Hg^{+2} and Pb^{+2} . It was observed that: at p^H 0, the ions are not adsorbed, but Cu and Zn are adsorbed in small ammount; at p^H 14, the ions are adsorbed, excluding Se, Which is not adsorbed at any value of p^H .

If a waste water sample is treated at p^H 0 with activated coal to adsorbe the organic and insoluble matter, most of the metallic ions are not adsorbed by the activated coal and could be precipitated with APDC (ammonium 1-pirrolidine dithio carbamate salt) and concentrated on a thin filter.

The analysis of the metallic ions contained on the filter and those adsorbed in the activated coal by X-ray fluorecence spectroscopy, gave the total ammount of the ions in the sample.

I N D I C E

Introducción -----	1
CONCENTRACION DE TRAZAS	
Introducción -----	3
Métodos de Concentración de Trazas -----	6
PRINCIPIOS DE FLUORESCENCIA	
Introducción -----	7
Interacción de la Radiación con la Materia ----	9
Coefficiente de Atenuación Másico -----	11
Emisión de Líneas -----	12
Configuración Electrónica de los Elementos ----	12
Excitación y Desexcitación -----	14
Potenciales de Ionización y de Excitación ----	16
Transiciones -----	16
Líneas Características de un Espectro -----	17
INSTRUMENTACION	
Sistema de Excitación -----	22
Sistema de Detección -----	25
Electrónica Asociada -----	25
PARTE EXPERIMENTAL -----	27
OBTENCION DE RESULTADOS -----	31
DISCUSION DE RESULTADOS -----	49
CONCLUSIONES -----	54
BIBLIOGRAFIA -----	55

INTRODUCCION

En los últimos años hemos tenido en el país un evidente incremento de la contaminación ambiental y de estos contaminantes un gran número son metales. Trazas de metales que se encuentran por lo general como contaminantes en todos los medios; aire, agua, suelo, alimentos, etc. Hasta hace pocos años, los problemas para su determinación había sido la falta de técnicas analíticas rápidas y procesos multielementales.

Un método que ha demostrado ser útil en este tipo de trabajos es el análisis por espectroscopia de fluorescencia de rayos X, este método consiste en excitar la muestra con una fuente radioactiva y determinar simultáneamente los rayos X característicos emitidos por los diversos elementos presentes en la muestra.(1) La combinación de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X con un paso de concentración, extiende su aplicación en la determinación de trazas metálicas en muestras de agua.

Muchas técnicas de concentración de trazas de metales en muestras líquidas que han sido desarrolladas, pueden ser muy atractivas para el análisis por espectroscopia de fluorescencia de rayos X.(2)

El método más sencillo y obvio para la concentración de iones en una muestra líquida, es la evaporación del disolvente, pero tiene sus desventajas; colecta solo elementos no volátiles, las muestras con alta salinidad y dureza no pueden ser concentradas eficientemente, una recuperación incompleta del residuo de la evaporación puede causar errores muy significativos.(2,3)

Como en otras técnicas analíticas, los materiales con propiedades de intercambio iónico (resinas), han sido utilizadas para concentrar trazas de metales en muestras líquidas y determinadas en combinación con espectroscopia de fluorescencia de rayos X. La desventaja de este método es su baja sensibilidad y los efectos de adsorción que pueden ser considerables.(4,5,6)

El uso de filtros de intercambio iónico para concentración de trazas en muestras líquidas en el análisis por espectroscopia de fluorescencia de rayos X, soluciona el problema que causan las resinas de intercambio iónico, pero su mayor desventaja es-

que no son comerciales y su síntesis requiere de algunas precauciones.(7,8)

Otro procedimiento para la concentración de trazas metálicas, consiste en la quelatación de los metales seguidos por su inmovilización con carbón activado. Pero la adsorción no es eficiente para un análisis multielemental.(9,10)

La técnica más común en la concentración de trazas metálicas en muestras líquidas para el análisis por espectroscopía de fluorescencia de rayos X, es la precipitación de los metales y su recolección en un filtro delgado (11,12,13). La desventaja de esta técnica es que la muestra debe de estar libre de partículas (13,14), por lo que las muestras de agua de desecho no pueden ser preparadas eficientemente.

El objetivo de este trabajo fue encontrar el p^H adecuado para adsorber con carbón activado la materia insoluble que contiene una muestra de agua de desecho para que los metales contenidos en esta pudieran ser precipitados con APDC, posteriormente concentrados en un filtro delgado y determinados por espectroscopía de fluorescencia de rayos X.

Como una aplicación a este objetivo se prepararon 30 muestras de agua residual industrial tratadas, recogidas del tratamiento primario dentro de la planta tratadora EPCCA, y se determino cromo, níquel, selenio, mercurio y plomo.

CONCENTRACION DE TRAZAS

Introducción.

Se sabe desde hace varias decadas que las trazas de ciertos elementos causan una influencia positiva o negativa en plantas, animales y en la vida humana.

La vida orgánica no puede desarrollarse y subsistir sin la participación de los iones metálicos, por lo que, algunos elementos son esenciales para la vida humana, por ejemplo un elemento es esencial cuando:

- a) Esta presente en todos los tejidos vivos dentro de una familia zoológica, la concentración de especie a especie no debe variar en un gran intervalo.
- b) Diversos síntomas son notados con la reducción o eliminación de estos elementos y desapareciendo estos cuando el elemento vuelve al tejido. (16)

Es bien conocido que los iones como sodio, potasio, magnesio y calcio son esenciales para sostener la vida humana, sin embargo es menos conocido que algunos metales de transición son esenciales para el crecimiento, desarrollo y reproducción humana. (26)

Los metales esenciales que requiere un cuerpo humano se enlistan en la tabla 1.

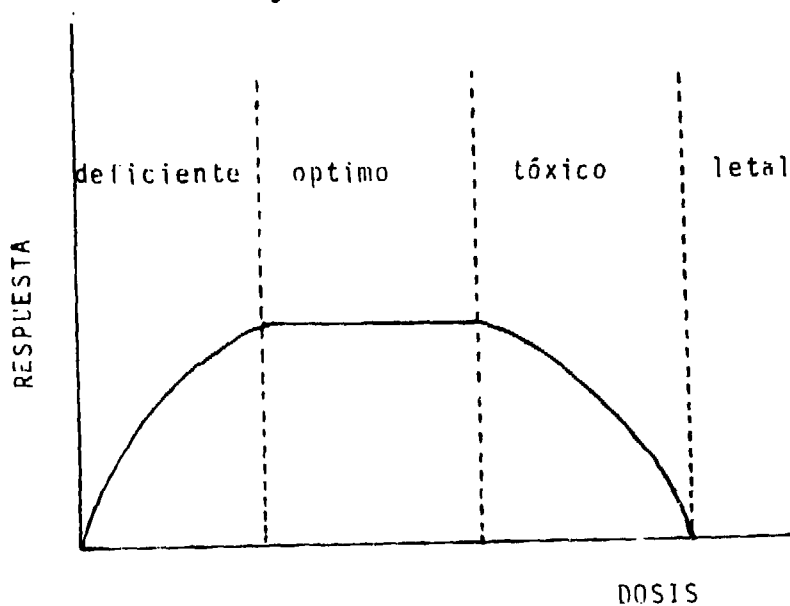
Los metales de transición, son capaces de formar enlaces de coordinación para fijar las moléculas de proteína, inducir o reducir la actividad enzimática, están asociados con las proteínas, a veces constituyen centros activos dentro de la célula, catalizan reacciones específicas. Por lo anterior se explica por que en algunos casos las concentraciones de trazas tienen influencia en las funciones biológicas de los organismos vivos. (27)

Las trazas de los metales esenciales llegan a ser tóxicos cuando el suministro nutricional llega a ser excesivo. Estudios relacionados con la toxicidad de las trazas metálicas han determinado una tendencia general, un bajo suministro lleva a la deficiencia de las funciones biológicas, una administración suficiente resulta en condiciones óptimas pero un exceso tiene un efecto tóxico y mortal. Estos hechos son graficados en la figura 1, la cual, ilustra la función esencial de las trazas como una curva dosis--

Tabla 1
 Concentraciones de metales esenciales para seres humanos
 (mg / 70 Kg de peso)

grupo / periodo	IA	IIA	VIA		VIIP		VIII		IB	IIB
3	Na 70000	Mg 40000								
4	K 250000	Ca 1700000		Mn 30	Fe 7000	Co 1			Cu 150	Zn 3000
5			Mo 5							

Figura 1



respuesta a la deficiencia y al exceso. La región plana refleja concentraciones para un óptimo crecimiento, desarrollo y salud, una deficiencia tiene un efecto perjudicial, una meseta ancha corresponde a una baja toxicidad del metal mientras que una meseta angosta revela un intervalo pequeño entre la dosis requerida y la nociva. Es interesante notar que todos los metales esenciales para la vida son tóxicos cuando superan una concentración, la cual, es superior a la óptima.

Desde la Revolución Industrial se ha tenido un incremento de los materiales de contaminación, esto tiene como resultado la transformación de ríos, lagos y costas donde desembocan las aguas de desecho, ocasionando una alteración del balance biológico natural. Las fuentes de contaminación más importantes son las aguas de desecho domésticas e industriales que alimentan directamente a un ecosistema acuático. Se estima que estas fuentes contribuyen con más de un millón de contaminantes diferentes en aguas naturales, algunas que no son consideradas peligrosas, las cuales, le dan un color y olor muy desagradable y otras que pueden causar graves daños a los organismos vivos, sustancias tales como plaguicidas, materia radioactiva y trazas de metales.(17)

Una de las técnicas utilizadas para la evaluación y control de contaminantes metálicos en muestras de agua es la espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

Métodos de Concentración de Trazas

El análisis de muestras líquidas por espectroscopia de fluorescencia de rayos X, requiere de una preparación que consiste en un paso de concentración.(27)

Los métodos de concentración de trazas en combinación con esta técnica, más atractivos son: Adsorción, precipitación e intercambio iónico.

Adsorción.

Este método consiste en quelatar los iones metálicos e inmovilizarlos en un adsorbente.

Los reactivos más atractivos para este método son los agentes quelatantes no específicos tales como los ditiocarbamatos, un adsorbente muy común en esta técnica es el carbón activado.(28)

Precipitación.

Este procedimiento es el más común para la concentración multi-elemental de iones en una muestra de agua. El método consiste, en la precipitación directa de los iones con un reactivo orgánico y la depositación de estos en un filtro delgado.

Los reactivos más atractivos son los ditiocarbamatos, principalmente el APDC (sal de amonio del 1-pirrolidin ditiocarbamato), debido a su baja solubilidad de sus quelatos y forma compuestos con más de 30 iones metálicos.(29)

Intercambio Iónico.

La concentración de metales por intercambio iónico, consiste en pasar la solución a través de una columna empacada con una resina que tenga la propiedad de intercambiar iones. (30)

PRINCIPIOS DE FLUORESCENCIA

Introducción.

La radiación, puede ser definida como energía en forma de ondas o de partículas emanadas por una fuente a través del espacio en todas direcciones, en línea recta, sin embargo la radiación en forma de partículas puede ser reflejada por campos eléctricos o magnéticos.

Todos los tipos de radiación tienen una naturaleza distinta, algunas exhiben propiedades mejor entendidas como partículas y otras propiedades mejor entendidas como ondas. Sin embargo la mayor parte de la radiación tiene propiedades predominantes, corpuscular o de onda, y es conveniente clasificar todos los tipos de radiación en 2 categorías:

1.- Radiación Corpuscular. Incluye rayos alfa (nucleos de helio); rayos beta (electrones); positrones (electrones cargados positivamente); neutrones y rayos cósmicos primarios (en su mayoría son protones de alta energía).

2.- Radiación en Ondas. La cual, abarca todo el espectro electromagnético. La región visible (400-750 nm), es definida por la respuesta a la visibilidad humana; Radiación gama, comprende radiación electromagnética de alta energía originándose en los nucleos de los átomos radioactivos en su decaimiento y otras regiones del espectro son definidas de acuerdo a su longitud de onda o a la aplicación que la región tenga.

Los rayos X pueden ser definidos como radiación electromagnética con una longitud de onda de 10^{-5} - 100 Å producida por la desaceleración de electrones de alta energía o por transiciones de los electrones en las órbitas internas de los átomos. (18)

La espectroscopía de rayos X se interesa por 4 cantidades en su medición, que son:

a) Frecuencia. Expresada en vibraciones por segundo o preferentemente en Hertz; $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$. Otras unidades utilizadas en espectroscopía óptica es el número de onda, el cual, es el número de vibraciones por centímetro.

b) Longitud de Onda. El Angstrom es una unidad no sistemática, -

y la longitud de onda puede ser expresada en nanómetros (nm), $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^3 \text{ \AA}$. Otra unidad comunmente utilizada en espectroscopía óptica es el milimicron, el cual, es igual a un nanómetro.

c) Energía. La energía de un fotón se expresa en ergios o más comunmente en electrón volts.

d) Intensidad. Esta definida como la energía por unidad de área por unidad de tiempo, usualmente en ergios por centimetro cuadrado por segundo. En el análisis espectrométrico la intensidad es dada en cuentas o fotones de rayos X por unidad de área por unidad de tiempo.

Interacción de la Radiación con la Materia

Existen tres procesos principales por los cuales un fotón de alta energía conocido como rayo X o gama, interacciona con la materia, estos son:

- Efecto Compton
- Efecto fotoeléctrico
- Producción de pares

La probabilidad para que se lleve a cabo uno de estos procesos está en función de la energía del fotón y del número atómico Z de la materia con la que interacciona. Otro proceso de menor importancia es la interacción elástica. (19)

-Efecto Compton.

En el efecto Compton, el fotón colisiona con un electrón del átomo, el fotón pierde algo de energía en la colisión, la cual, es adquirida por el electrón y además es dispersado en una dirección diferente.

La energía del fotón dispersado está en función del ángulo de dispersión, y está dada por la siguiente ecuación:

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{mC^2} (1 - \cos \theta)}$$

Donde:

E = Energía del fotón dispersado

E_0 = Energía del fotón incidente

m = Masa del electrón

C = Velocidad de la luz

θ = Ángulo de dispersión

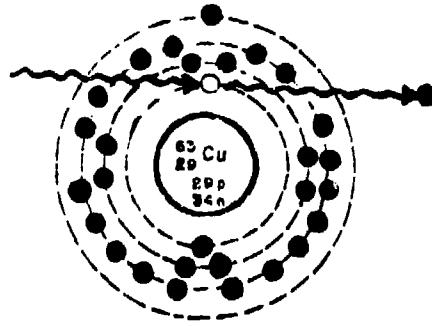
-Efecto fotoeléctrico.

Es un proceso en el cual el fotón es absorbido por el átomo y este emite electrones (o fotoelectrones).

La energía del electrón emitido es igual a la energía del fotón menos la energía de amarre del electrón en el átomo. (figura 2)

La probabilidad del efecto fotoeléctrico aumenta al aumentar el número atómico del material y disminuye con fotones de alta energía.(31)

Figura 2



-Producción de pares

Es el proceso por el cual se crea un positrón y un electrón, por la interacción de un rayo X o gama con el núcleo. Este proceso se lleva a cabo con fotones de alta energía.(32)

La energía mínima para producir un par es de 1.02 MeV.

-Dispersión Elástica.

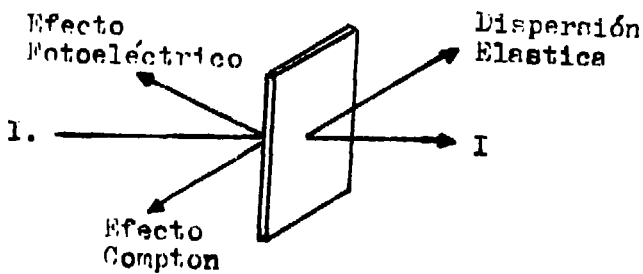
Es un proceso en donde los fotones son dispersados por los electrones que están fuertemente amarrados al átomo que no pueden ser ionizados ni excitados. En este proceso el fotón no pierde energía, solo cambia de dirección.

En resumen todos los procesos que producen movimiento de electrones en la materia pueden ser detectados directamente o pueden crear otro electrón para obtener un pulso eléctrico. A bajas energías, aproximadamente unos 100 KeV, el efecto fotoeléctrico es dominante. El efecto Compton varía de una mayor probabilidad a 10 KeV y disminuye al aumentar la energía. La producción de pares empieza en 1.02 MeV y aumenta su probabilidad al aumentar su energía.(20)

Coefficiente de Atenuación Másico

Cuando un haz de rayos X o gama pasa a través de un material, con una densidad ρ en gr/cm^3 y un espesor dx , algunos fotones sufren interacción con los átomos del material por cualquier proceso de los ya mencionado. La fracción de fotones que pasa a través del material sin interacciones se denomina coeficiente de atenuación másico. (figura 3) (21)

Figura 3



El cambio de intensidad esta dado por:

$$dI = -u dx I$$

Donde u es una constante de proporcionalidad conocida como coeficiente de atenuación lineal. Integrando la ecuación anterior se obtiene la intensidad transmitida.

$$I = I_0 e^{-u x}$$

Donde:

x = espesor en cm

I_0 = Intensidad incidente

I = Intensidad transmitida

Para un haz insidiendo en un material con una densidad ρ la intensidad transmitida esta dada por:

$$I = I_0 e^{-u/\rho(\rho x)}$$

Emisión de Líneas

Cuando un elemento es bombardeado con fotones primarios, los electrones de las capas atómicas internas pueden ser excitados a orbitales de las capas externas no llenas. Cada átomo regresa a su estado base por transferencia de electrones de las capas externas a capas internas y el exceso de energía en cada transferencia puede ser emitida como radiación característica. La energía del fotón emitido es igual a la diferencia de energía entre la capa inicial y la final de la transferencia del electrón. Así la energía del fotón depende de la distribución de los electrones en el átomo excitado.

Puesto que en ciertas circunstancias, muchas transferencias de electrones se llevan a cabo simultáneamente dentro de un átomo varias líneas características son emitidas al mismo tiempo, a esta emisión total, es la que llamamos "Espectro de Emisión Característico de un elemento".(22)

Configuración Electrónica de los Elementos

Los átomos están formados por un núcleo rodeado de electrones. El número de electrones en un átomo es igual al número atómico, la distribución de los electrones en el átomo sigue un patrón definido y reglas simples que pueden ser aplicadas para predecir los estados de cada electrón. Dentro de un átomo cada electrón representa una cantidad de energía, la cual, puede ser descrita por cuatro parámetros, que son: n , número cuántico principal, el cual, lleva los valores de 1, 2, 3, etc.; l , número cuántico angular, el cual, lleva valores de 0, 1, 2, 3, $n-1$; m , número cuántico magnético, tiene valores de -1, ... 0, ... 1 y s , número cuántico de spin, con valores de $\pm 1/2$.

El principio de exclusión de Pauli, establece: 2 electrones dentro de un átomo no pueden tener los mismos números cuánticos. Así el primer nivel donde n es igual a 1 solo puede haber dos electrones, similarmente hay 8 combinaciones para $n=2$, 18 para $n=3$ y en general existen $2n^2$ combinaciones posibles.(33)

Uno de los efectos sinérgicos más importantes esta formado por - el acoplamiento de los números cuánticos l y s. El resultado de la suma de los momentos de l y s es un vector denominado j.

$$l + s = j$$

Donde j es el momento total.

La combinación de estos 2 números cuánticos son llamados niveles de transición, la tabla 2 muestra estos niveles y los valores posibles de j.

Tabla 2

Nivel de transición	l	s	j
K	0	0	0
L ₁	0	1/2	1/2
L ₁₁	1	1/2	1/2
L ₁₁₁	1	3/2	3/2
M ₁	0	1/2	1/2
M ₁₁	1	1/2	1/2
M ₁₁₁	1	3/2	3/2
M _{1V}	2	3/2	3/2
M _V	2	5/2	5/2
N ₁	0	1/2	1/2
N ₁₁	1	1/2	1/2
N ₁₁₁	1	3/2	3/2
N _{1V}	2	3/2	3/2
N _V	2	5/2	5/2
N _{V1}	3	5/2	5/2
N _{V11}	3	7/2	7/2

Excitación y Desexcitación

El proceso de desplazamiento de un electrón de su estado normal, es llamado excitación, la figura 4 ilustra el desplazamiento de un electrón de la capa K por un fotón primario, teniendo una energía igual a $h\nu - QK$, donde; QK es la energía de amarre del electrón a la capa K y $h\nu$ es la energía del fotón primario. Quedando el átomo en un estado excitado.

Procesos de Excitación

Figura 4

Desplazamiento de un e^- de la capa K.

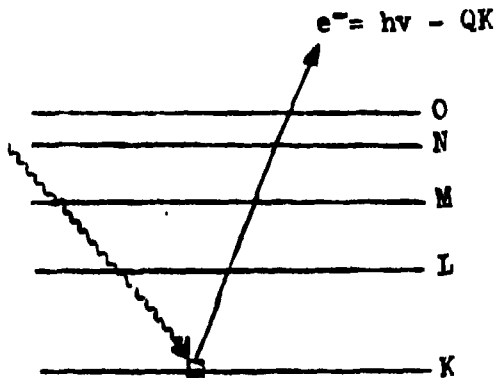
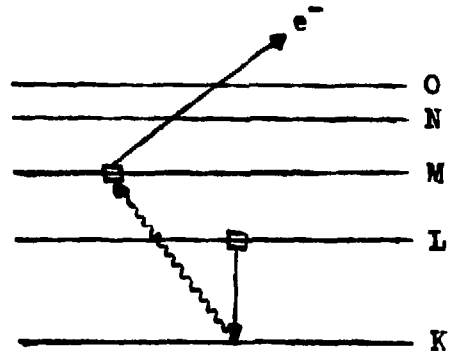


Figura 5

Efecto Auger



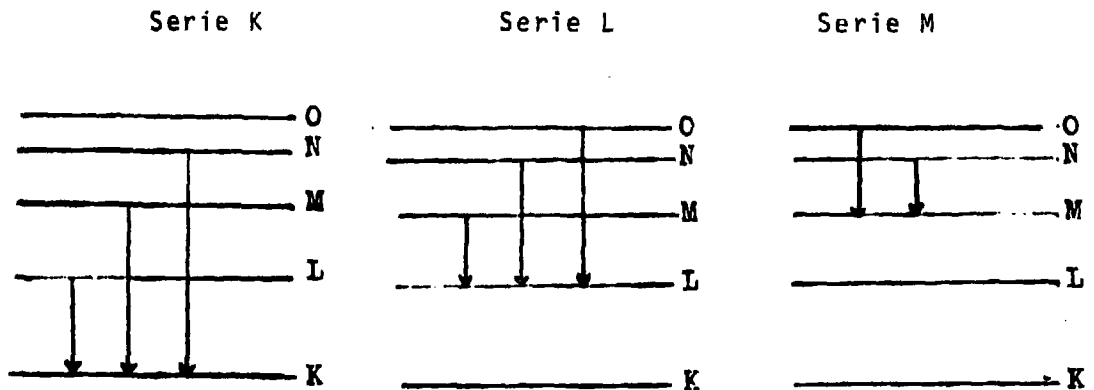
El átomo puede regresar a su estado base por varios procesos, de los cuales dos son predominantes. El primero de estos es donde un electrón de un nivel superior cae al lugar vacante, emitiendo un rayo X cuya energía es igual a la diferencia entre los dos niveles. El segundo proceso es similar al primero en su estado inicial, pero en este caso, la radiación no es emitida sino que es absorbida por un electrón de una capa superior para producir una ionización dentro del átomo. Este proceso es conocido como efecto Auger (figura 5). Aquí en el periodo inicial se produce una vacancia K, la cual, es llenada por la transferencia de un electrón de la capa L, tal transferencia va acompañada por la emisión de un fotón, pero este no abandona el átomo, sino que expulsa un electrón de la capa M, este proceso es conocido también como autoionización.

La cantidad de radiación emitida en un cierto nivel esta en función de la eficiencia relativa de los procesos que estan involucrados en la excitación y en la desexcitación. La eficiencia relativa usualmente se expresa en términos de rendimiento de fluorescencia.

El rendimiento de fluorescencia se define como el número de fotones emitidos dentro de una serie dividido por el número de vacancias producidas en el nivel relacionado.(23)

Una serie representa un grupo de líneas, que provienen de transiciones de un mismo nivel atómico. (figura 6)

Figura 6
Desexcitación



Potenciales de Ionización y de Excitación

Cuando un electrón de las capas internas es removido del átomo, - se dice que esta ionizado en la capa donde el electrón fue removido. Si uno de los electrones K fue removido , el átomo esta en un estado K^+ , si el electrón L fue removido esta en estado L^+ . La energía requerida para remover un electrón es llamada energía de excitación, la cual, es un poco mayor que la energía de amarre del electrón que se desea excitar.(34)

El valor de la energía de amarre de los electrones varia de átomo a átomo y de capa a capa dentro de un átomo.

Remover un electrón del orbital $1s$, nos lleva a un estado excitado K^+ , el atomo puede regresar a su estado base por una serie de transiciones de electrones, por ejemplo, la transferencia de un electrón de la capa L a la K involucra un cambio en el estado - del átomo de K^+ a L^+ , una similar transferencia de un electrón M a la L puede cambiar de L^+ a M^+ , este proceso puede continuar - hasta recobrar su estado basal. Examinando uno de los pasos de - desexcitación se verá que el cambio de energía es muy significativo. Por ejemplo, la energía de amarre de la capa K del cobre es de 8979 eV y para la capa L es de 933 eV, 8979 eV son requeridos para expulsar un electrón de la capa K y dar un estado K^+ , y 933 eV se requireren para expulsar un electrón de la capa L y dar un estado L^+ . El cambio total de energía para pasar de K^+ a L^+ - es de $8979 - 933 = 8046$ eV, esta energía es emitida durante la - transferencia del electrón en la desexcitación, como un fotón.

Transiciones

Las transiciones normales son definidas por tres simples reglas de selección atómica.

$$\begin{aligned}\Delta n &> 1 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 1 \text{ o } 0\end{aligned}$$

Estas reglas nos indicarán que transición se dió, por ejemplo la

la transición $2p \rightarrow 1s$ da más de una línea, puesto que el electrón $2p$ transferido tiene 2 estados dependiendo del signo del número cuántico spin. Cuando $s = -1/2$ el número cuántico $j = 1/2$ para un electrón p , $l = 1$. La nomenclatura en este caso es $^2P_{1/2}$, similarmente si $s = 1/2$ entonces $j = 3/2$ y la nomenclatura será $^2P_{3/2}$. Estas líneas se llevan acabo y son la $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$.

Puesto que l y j definen el estado de un electrón dentro de un átomo, es posible estructurar la denominación de los niveles en el átomo.

Para representar las transiciones de los electrones existen 3 formas de hacerlo, por ejemplo, las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, pueden ser representadas como:

$$K\alpha_1; \quad L_{111} \rightarrow K \quad \text{o} \quad 2p^{3/2} \rightarrow 1s \quad \text{o} \quad ^2P_{3/2} \rightarrow ^1S_0$$

$$K\alpha_2; \quad L_{11} \rightarrow K \quad \text{o} \quad 2p^{1/2} \rightarrow 1s \quad \text{o} \quad ^2P_{1/2} \rightarrow ^1S_0$$

La primera representación se estableció en los libros de texto y en las tablas con valores de longitud de onda, el segundo método se familiariza principalmente con la química y tiene el mérito de indicar exactamente los estados del electrón que está involucrado en una transición dada y el tercer mecanismo es la correcta nomenclatura espectroscópica e indica los estados del electrón.(24)

Lineas Características de un Espectro

Las transiciones que se llevan acabo dentro de un átomo son mejor ilustradas por medio de diagramas de transición.

-Espectro K.

Se forma por transferencia de electrones a la vacancia de la capa K, es relativamente simple y generalmente consiste en dos dobles y una línea extra para elementos de alto número atómico.

"Espectro K del Estaño"

El estaño con número atómico 50 tiene en su estado basal una configuración electrónica: $K L M N 5s^2 5p^2$.

La figura 7 muestra los niveles de transición y las energías de emarre aproximada de éstos. Por expulsión de un electrón de la capa K, se observan 7 líneas, pero de acuerdo a la selección de reglas solo 6 son permitidas, que son tres dobletes correspondientes a las transiciones de los orbitales 4p, 3p y 2p. Solo la α_1 y α_2 aparecen como un doblete, las líneas β_1 y β_2 están completamente sobrepuestas, esto es porque en el caso del estaño la diferencia entre los estados $2p^{3/2}$ y $2p^{1/2}$ es de 227 eV y entre los niveles $3p^{3/2}$ y $3p^{1/2}$ es de 42 eV. En el caso de la transición $4p \rightarrow 1s$ también es observado como una sola línea, pero de hecho existen las dos líneas. (35)

Las transiciones adicionales que ocurren en el espectro del estaño son : la $4d \rightarrow 1s$ y $3d \rightarrow 1s$, las cuales, son clasificadas como prohibidas, puesto que representan un Δl de 2 y se desajustan a la selección normal de reglas. Las líneas prohibidas son muy débiles y generalmente no se observan en un espectro.

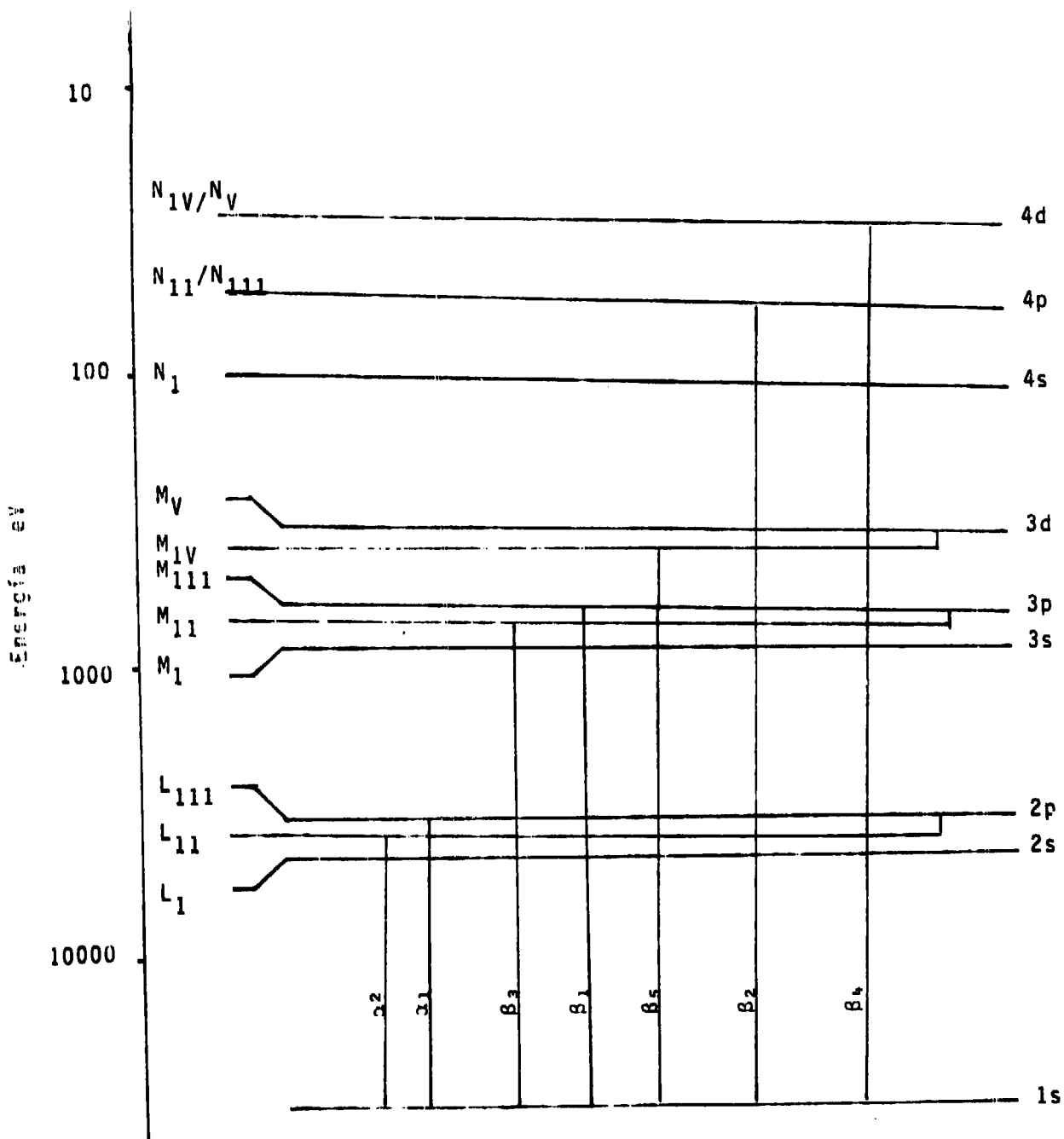
-Espectro L.

El espectro L se forma por transferencia de electrones para llenar las vacancias de la capa L. Puesto que hay 3 niveles L de transición, comparado con un solo nivel K, habrá un gran número de transiciones L posibles dentro de la selección de reglas. Así el espectro L es más complejo que el K, entre 20 y 30 líneas son observadas para elementos de alto número atómico.

Igual que en la serie K las transiciones prohibidas y las líneas satélite son observadas, pero a diferencia de la serie K donde las líneas satélite son producidas por la ionización directa del impacto del fotón primario y en la serie L son producidas por autoionización.

Figura 7

Diagrama de líneas de las transiciones electrónicas del espectro de emisión K del estaño.



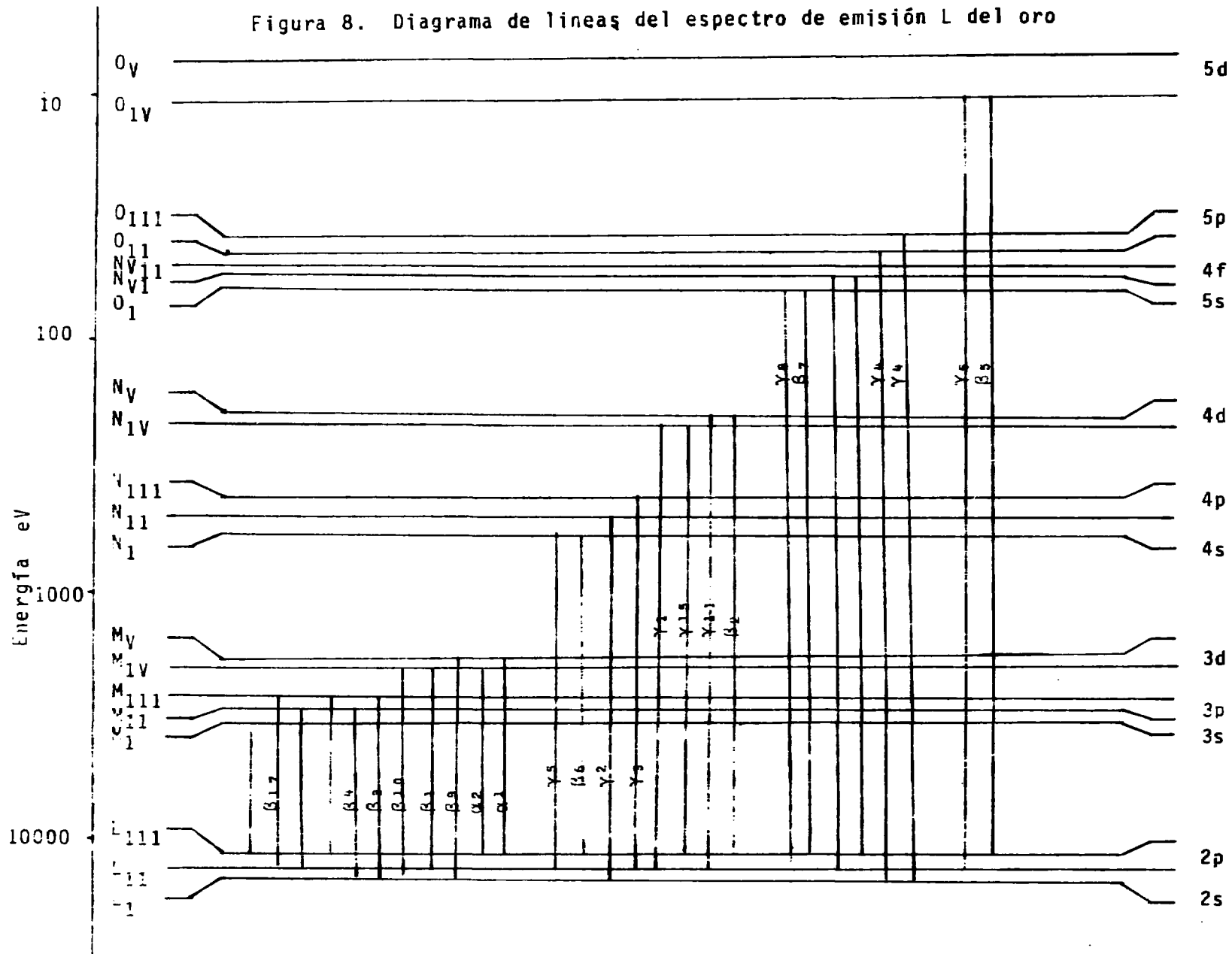
"Espectro L del Oro"

El oro tiene número atómico 79 en su configuración electrónica - tiene llenas las capas K L M N y los niveles 5s, 5p y 6d, tiene un electrón en el nivel 6s. La figura 8 muestra el diagrama de transiciones para el oro.

El espectro de emisión del oro consiste principalmente en tres grupos de líneas: Las α 's, las β 's y las γ 's. Las α 's y la mayoría de las β 's, se producen por las transiciones de la capa M, - mientras que las γ 's vienen de transiciones de la capa N y O. La excepción más importante a esta generalización es la línea β_2 , - la cual, esta asociada a una transición del orbital N_V .

En el espectro del oro se pueden observar 8 líneas prohibidas.

Figura 8. Diagrama de líneas del espectro de emisión L del oro



INSTRUMENTACION

La instrumentación utilizada en espectroscopía de fluorescencia de rayos X, consta principalmente de tres sistemas; Excitación, -detección y electrónica asociada. (figura I) (25)

-Sistema de Excitación.

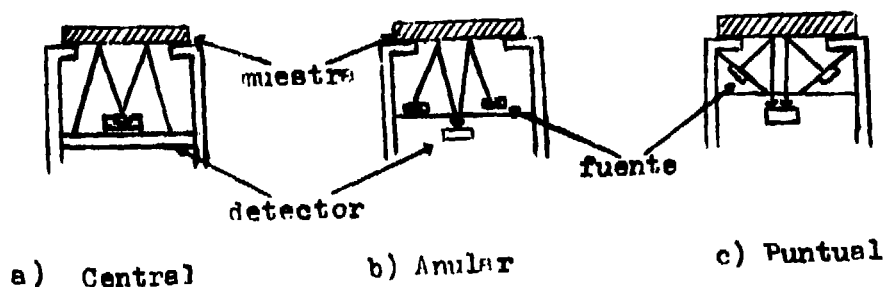
Para excitar los electrones de los átomos, en espectroscopía de fluorescencia de rayos X, se utiliza una fuente de rayos X o gamma, que puede ser un tubo de rayos X o un isótopo radioactivo. Lo más común utilizar un isótopo radioactivo como fuente de excitación debido a que sus ventajas son grandes; el flujo es constante, el tamaño de la fuente es pequeño y puede manejarse con gran facilidad. (36)

Para elegir un isótopo radioactivo como fuente de excitación, para tener una buena eficiencia de deben tomar algunas consideraciones, tales como: Elemento que se desea excitar, líneas que se desean observar, vida media de la fuente, etc.

Se obtiene una buena eficiencia si la fuente excitación emite rayos X o gamma con una energía un poco más alta que la energía de amarre de los electrones que se desean excitar. (tabla I)

Un parámetro muy importante en la eficiencia de excitación es la geometría en la que intervienen la fuente, la muestra y el detector. Comúnmente se utilizan tres geometrías, que son: Puntual, central y anular. (figura II)

Figura II



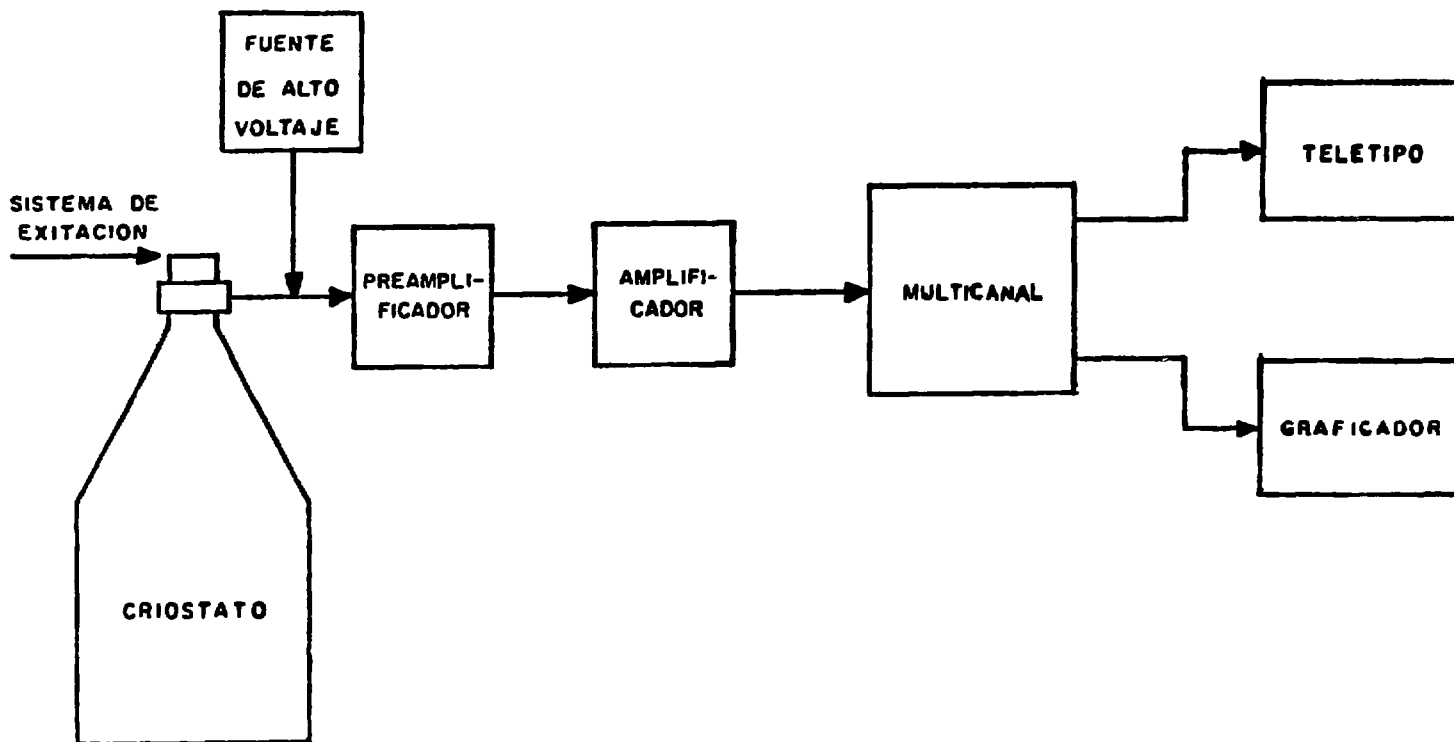


FIGURA No. I

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL SISTEMA ELECTRONICO
ASOCIADO DE UN SISTEMA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Radioisótopo y su vida media (años)	Radiación emitida y energía.	Elementos que pueden analizarse.	
		Rayos X K	Rayos X L
^{55}Fe (2.7 a)	Rayos X K, Mn:5.9 keV (26%)	Al a V	
^{238}Pu (86.4 a)	Rayos X L, U :13-17 keV (13%)	Ca a Br	W a Pb
^{109}Cd (1.3 a)	Rayos X K, Ag:22-25 keV (107%) γ : 88 keV	Ca a Mo	W a U
^{241}Am (458 a)	Rayos X L, Np:13-20 keV (38%) γ : 60 keV (36%)	Ca a Br Ag a Tm	W a Pb
^{153}Gd (0.7 a)	Rayos X K, Eu:41-48 keV (100%) γ : 97 y 103 keV (50%)	Mo a Ce Tm a Fr	
^{57}Co (0.74 a)	Rayos X K, Fe: 6.4 keV (51%) γ : 14.4 keV (9.7%) γ : 122 y 136 keV (96%)		Tm a Pu

Tabla I. Radioisótopos adecuados como fuente de excitación para el análisis de rayos X de fluorescencia.

- a) Geometría Central: Este tipo de arreglo es utilizado particularmente para detectores con una ventana grande, tales como contadores proporcionales.
- b) Geometría Anular y Puntual: Este tipo de geometría es muy útil para detectores de ventana pequeña, tales como Si(Li) y Ge(Li), para la excitación de una pequeña área y radioisótopos de baja actividad.

-Sistema de Detección.

Para detectar los rayos X característicos emitidos por una muestra, en espectroscopía de fluorescencia de rayos X se utiliza un material que es pobre conductor de la corriente eléctrica (semiconductor), su uso se basa en la absorción de la radiación y la consecuente ionización haciéndolo momentáneamente conductor. Esta ionización es descrita por la creación de un par "electrón-hueco", si se aplica una diferencia de potencial a través del material se genera un pulso de corriente eléctrica, la cual, es proporcional al número de pares formados por la absorción de la radiación.

Los detectores deben ser monocristales de un elemento puro o bien con impurezas de otro elemento para aumentar la conductividad. Los detectores más comunes para detectar rayos X son: Cristales de silicio con impurezas de litio y de germanio con impurezas de litio.

-Electrónica Asociada.

La función principal de este sistema es tratar los pulsos colectados por el detector, analizarlos y presentarlos como información. Este sistema está formado por: Preamplificador, amplificador, multicanal, computadora, gráfico y teletipo.

Preamplificador: La función básica del preamplificador es convertir el pulso colectado en la terminal del detector, producido por la radiación en una señal de voltaje que retenga la proporcionalidad de la energía de la radiación.

Amplificador: Su función es amplificar los pulsos producidos por el sistema detector-preamplificador a potenciales bastante altos para que puedan ser seleccionados por el multicanal.

Multicanal: Su función principal es seleccionar el pulso proveniente del amplificador. En el multicanal analizador, las líneas base están divididas en 200, 400, 800, 1200 o más ventanas individuales iguales conectadas a su propio acumulador o memoria. El multicanal analizador recibe la señal del detector amplificada y selecciona al pulso por su tamaño, acumulando a cada uno en su propia caja a lo largo de la base de líneas.

Computadora: Su función principal es procesar por medio de programas el número de cuentas acumuladas en cada memoria del multicanal y presentarlas en un cinescopio como un registro X-Y de manera momentánea.

Teletipo y Graficador: Nos presenta en forma de enlistado (teletipo) o como un registro X-Y (graficador) la información procesada por la computadora de manera permanente.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Material.

- vasos de precipitado de 250 y 500 ml
- agitador
- equipo de filtración millipore
- filtros millipore con poro de 5 y 0.45 μm de diámetro

Reactivos.

- ácido nítrico
- hidróxido de sodio
- solución al 1% de sal de amonio del 1-pirrolidin ditiocarbamato (APDC)
- titrisoles de cromo, níquel, selenio, plomo, mercurio, cobre, zinc y fierro.

Equipo.

- sistema de espectroscopía de fluorescencia de rayos X
Detector: Cristal de Si(Li); Kevex-ray, modelo 3000, con una
resolución de 200 eV a 1000 Hz
Fuente de excitación: Plutonio-238, Actividad = 30 mCi
Preamplificador: Kevex-ray, modelo 2000
Amplificador: Ortec 512
Multicanal: TN 1242
Computadora: TN 4000
Graficador: Rikadenki
Teletipo: Teletipe corp, modelo 43

Determinación del p^H de adsorción

Para observar la adsorción de algunos iones metálicos en función del p^H con carbón activado, se preparó una solución patrón que contenía: 0.3 ppm de Cr, 0.8 ppm de Fe, 0.1 ppm de Ni, 0.1 ppm de Cu, 0.1 ppm de Zn, 0.1 ppm de Pb, 0.05 ppm de Hg y 0.05 ppm de Sn.

De la solución se tomarón 10 alícuotas y se les ajustó el p^H por adición de ácido nítrico o hidróxido de sodio a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 y 14, después se adicionó 1 gramo de carbón activado, la solución se agitó y se paso por un filtro millipore con un tamaño de poro de 5 μm de diámetro. El carbón fue secado a temperatura ambiente y las aguas madres fueron recuperadas, se les ajustó el p^H a 3, después se les adicionó 3 ml de una solución al 1% de APDC, la solución fue homogenizada con un agitador magnético durante 20 minutos y luego pasada por un filtro millipore con un tamaño de poro de 0.45 μm de diámetro. El filtro fue secado a temperatura ambiente.

Los metales retenidos en el carbón activado y los depositados en el filtro fueron determinados por espectroscopia de fluorescencia de rayos X, utilizando Pu-238 como fuente de excitación.

Determinación de cromo, níquel, selenio, mercurio y plomo en muestras de agua residual tratadas.

Se determino Cr, Ni, Se, Hg y Pb en muestras de agua residual - tratadas provenientes del tratamiento primario de la planta tratadora EPCCA. El procedimiento en la determinación fue:

- a) Preparación de la muestra
- b) Análisis cualitativo
- c) Análisis cuantitativo

a) Preparación de la muestra.

A 250 ml de agua de desecho se le ajusto el p^H optimo de adsorción establecido anteriormente, se adicionó 1 gramo de carbón - activado, la solución fue agitada y pasada por un filtro millipore con un poro de $5\mu m$ de diámetro. Los metales que no fuerón - adsorbidos por el carbón activado se concentrarón en forma de - precipitado en un filtro delgado de acuerdo a los siguientes - pasos:

- ajustar el p^H a 3
- adicionar 7 ml de una solución al 1% de APDC
- homogenizar la solución por 20 minutos con un agitador magnético
- pasar la solución a través de un filtro millipore con un poro de $0.45\mu m$ de diámetro
- secar el filtro a temperatura ambiente

b) Análisis cualitativo

Las intensidades de los metales retenidos en el carbón activado y los depositados en el filtro fueron determinados por espectros copfa de fluorescencia de rayos X, utilizando como fuente de - excitación plutonio-238. Las líneas que se observarón son: K del cromo, K del níquel, K del selenio, L del mercurio y L del plomo. El tiempo de excitación fue de 1000 segundos.

c) Análisis cuantitativo.

para este tipo de análisis se prepararon soluciones patrón para muestras en polvo y filtros de los siguientes metales: Cromo, - níquel, selenio, mercurio y plomo, los cuales, fueron excitados por 1000 segundos para determinar sus intensidades.

La cantidad de metales retenidos en el filtro fueron cuantificados relacionando las intensidades netas de los filtros patrón con los problemas. Los metales adsorbidos por el carbón activado se cuantificaron en base a su relación intensidad neta/ efecto Compton.

Los filtros patrón se prepararon con 100 ml de una solución de - concentración conocida y siguiendo el mismo procedimiento que en la preparación de las aguas madres.

Los patrones para muestras en polvo se prepararon por adición de una cantidad conocida del metal deseado en un gramo de cuarzo y la homogenización de la mezcla en un agitador mecánico.

OBTENCION DE RESULTADOS

Los metales retenidos en el carbón activado y los depositados en el filtro, fueron determinados por espectroscopía de fluorescencia de rayos X, excitándolos durante 1000 segundos los resultados son obtenidos como una gráfica de energía contra número de cuentas. Las intensidades de cada región de interés fueron obtenidas por medio de un teletipo.

Las líneas que se observaron y la energía de estas son:

Metal	Línea	Energía (KeV)
Cr	K α	5.40
Fe	K α y K β	6.40 y 7.05
Ni	K α	7.47
Cu	K α	8.03
Zn	K α	8.62
Hg	L α	9.89
Pb	L α	10.50
Se	K α	11.20
U (fuente)	L α , L β , L γ	13.47, 17.21, 20.16
Efecto Compton		12.92, 16.32, 18.95

Calculo de Intensidad Neta

Las intensidades netas (I_n) para los metales contenidos en el filtro, estan dadas por la siguiente ecuación;

$$I_n = I_{pi} - F \text{ -----(1)}$$

Donde

$$F = \frac{F_1 + F_2}{2}$$

I_n = Intensidad neta

I_{pi} = Intensidad del pico de interés

F = Fondo

F_1 = Fondo antes del pico de interés

F_2 = Fondo después del pico de interés

Las intensidades netas para los metales contenidos en el carbón activado estan dadas por;

$$I_n = I_{pi} - F - \text{Blanco}$$

I_{pi} , F_1 y F_2 son medidos directamente del espectro por integración de 13 canales.

Cuando se determinan elementos contenidos en un sólido, la intensidad neta se divide entre la intensidad del efecto Compton para corregir los efectos de matriz (I_n/Co)

Condiciones de Adsorción

Las figuras A, B, C y D muestran los espectros de los metales contenidos en un blanco de carbón activado y los adsorbidos por este a diferentes valores de p^H . Las figuras E, F y G muestran los espectros de los metales depositados en los filtros a diferentes valores de p^H (metales que no fueron adsorbidos por el carbón activado).

La tabla A muestra las intensidades netas de los metales contenidos en los filtros, cuando la solución patrón es tratada con carbón activado a diferentes valores de p^H .

La tabla B muestra las intensidades netas de los metales adsorbidos por el carbón activado en función del p^H .

Determinación de cromo, níquel, selenio, mercurio y plomo en muestras de agua residual tratada.

La tabla C muestra las intensidades netas de los metales depositados en el filtro y la relación In/Co para los metales adsorbidos por el carbón activado. Co es la intensidad del efecto Compton, la cual, es medida directamente del espectro por integración de 13 canales.

La tabla D muestra las intensidades netas para los filtros patrón y sus gráficas correspondientes.

La tabla E muestra la relación In/Co de los patrones para muestras en polvo y sus gráficas correspondientes.

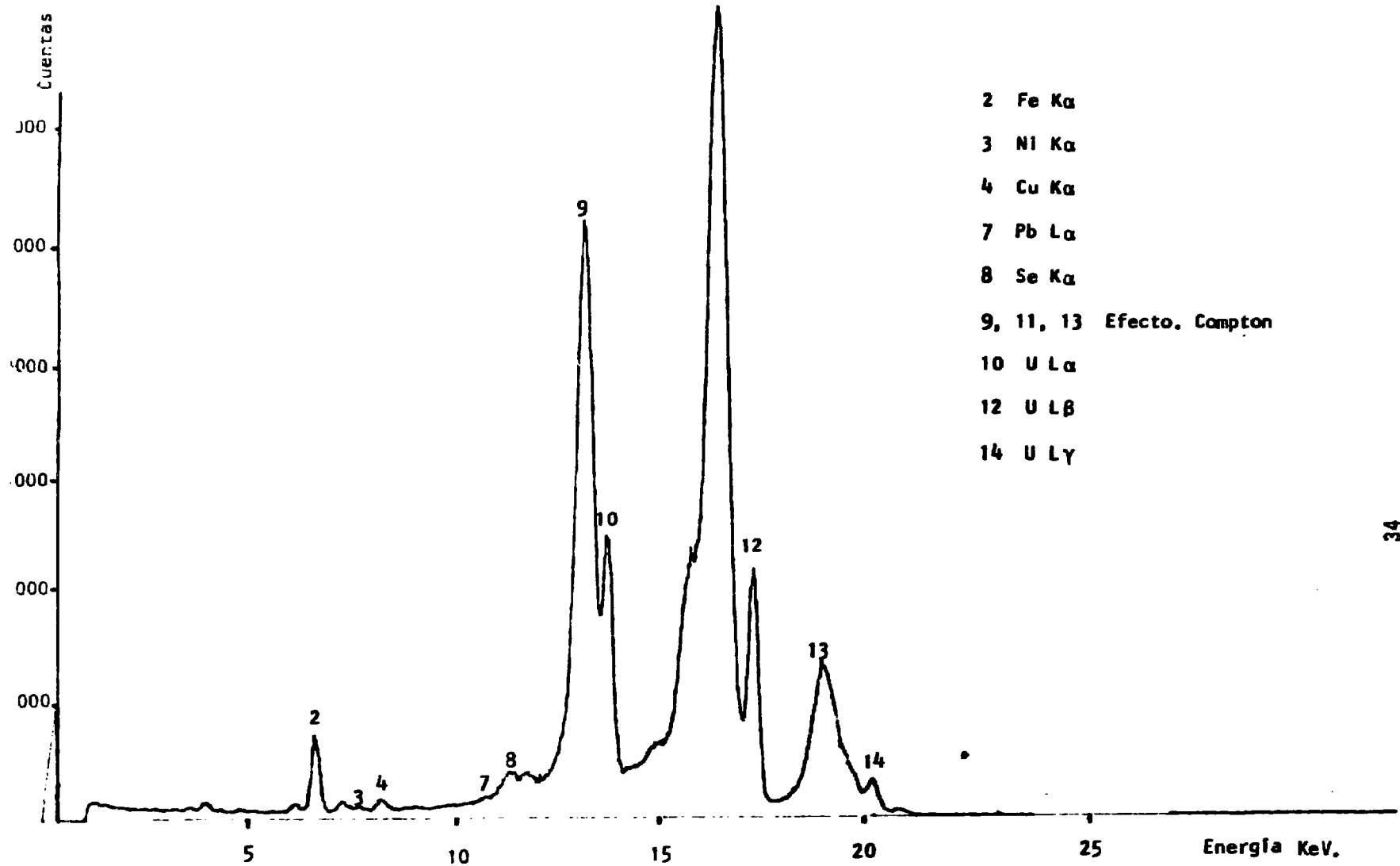


FIGURA A. Metales contenidos en un blanco de carbón activado

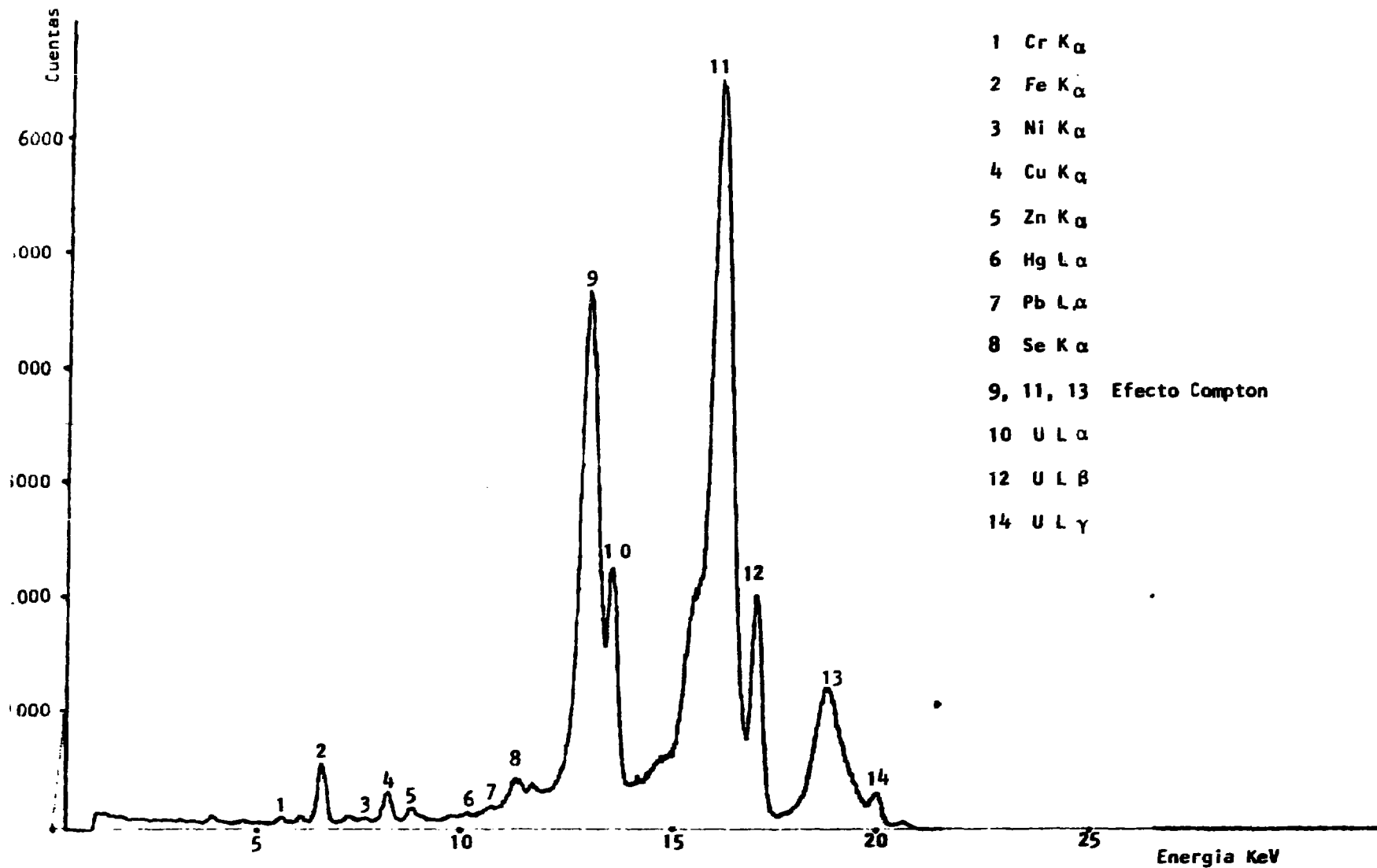


FIGURA B. Metales adsorbidos por el carbón activado a p^H de cero

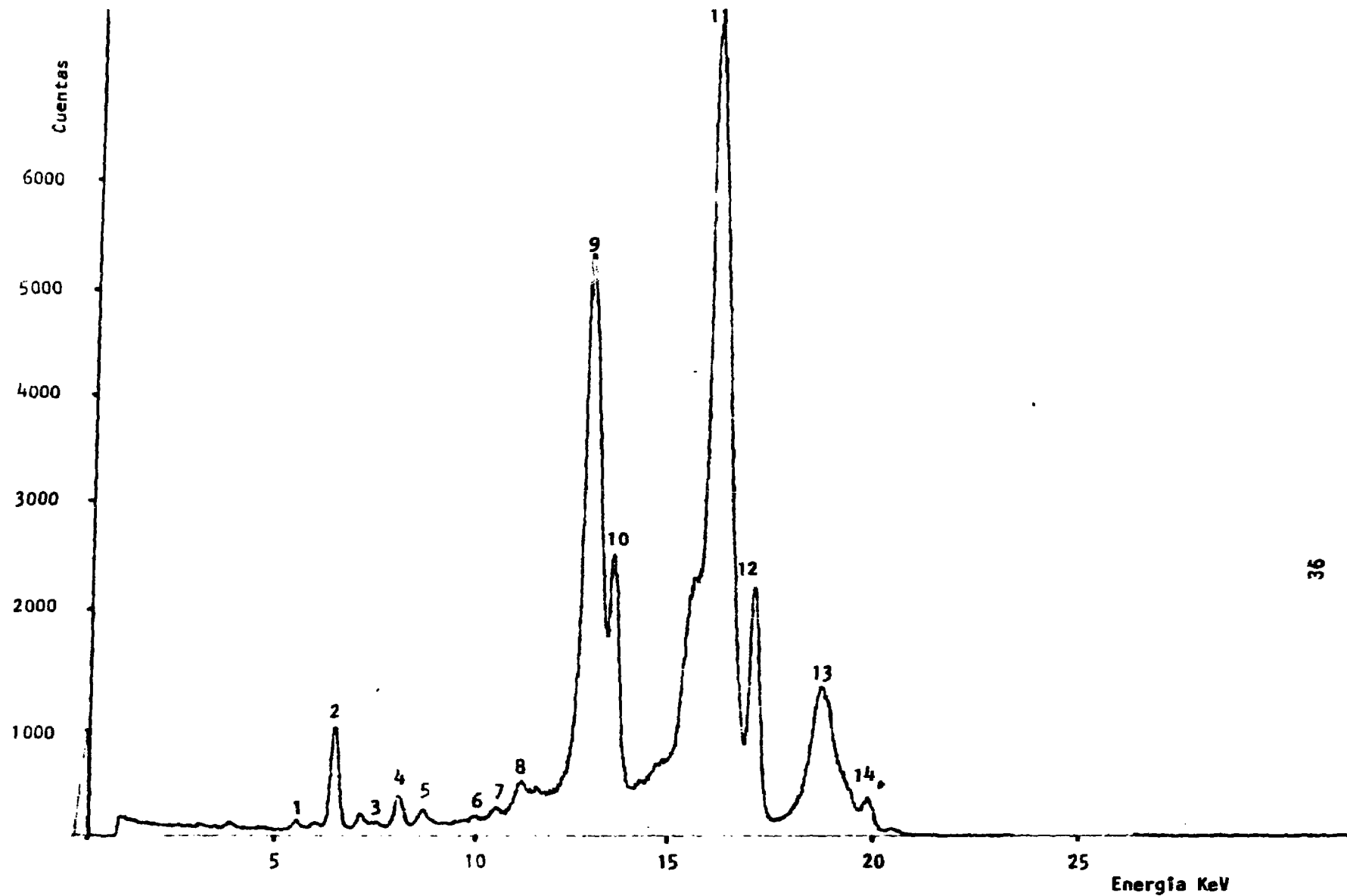


FIGURA C. Intensidad de los metales adsorbidos por carbón activado a p^H de 4

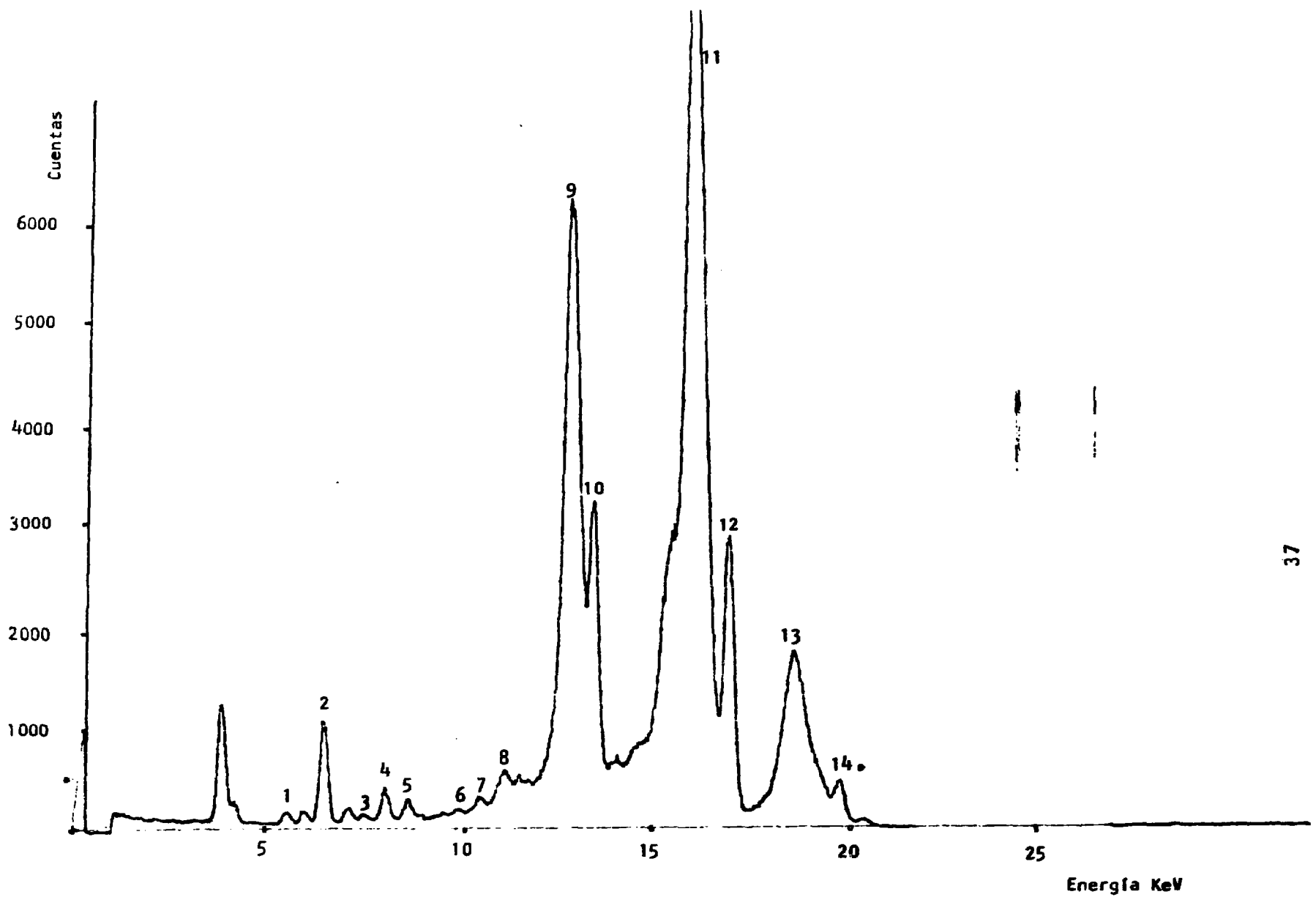
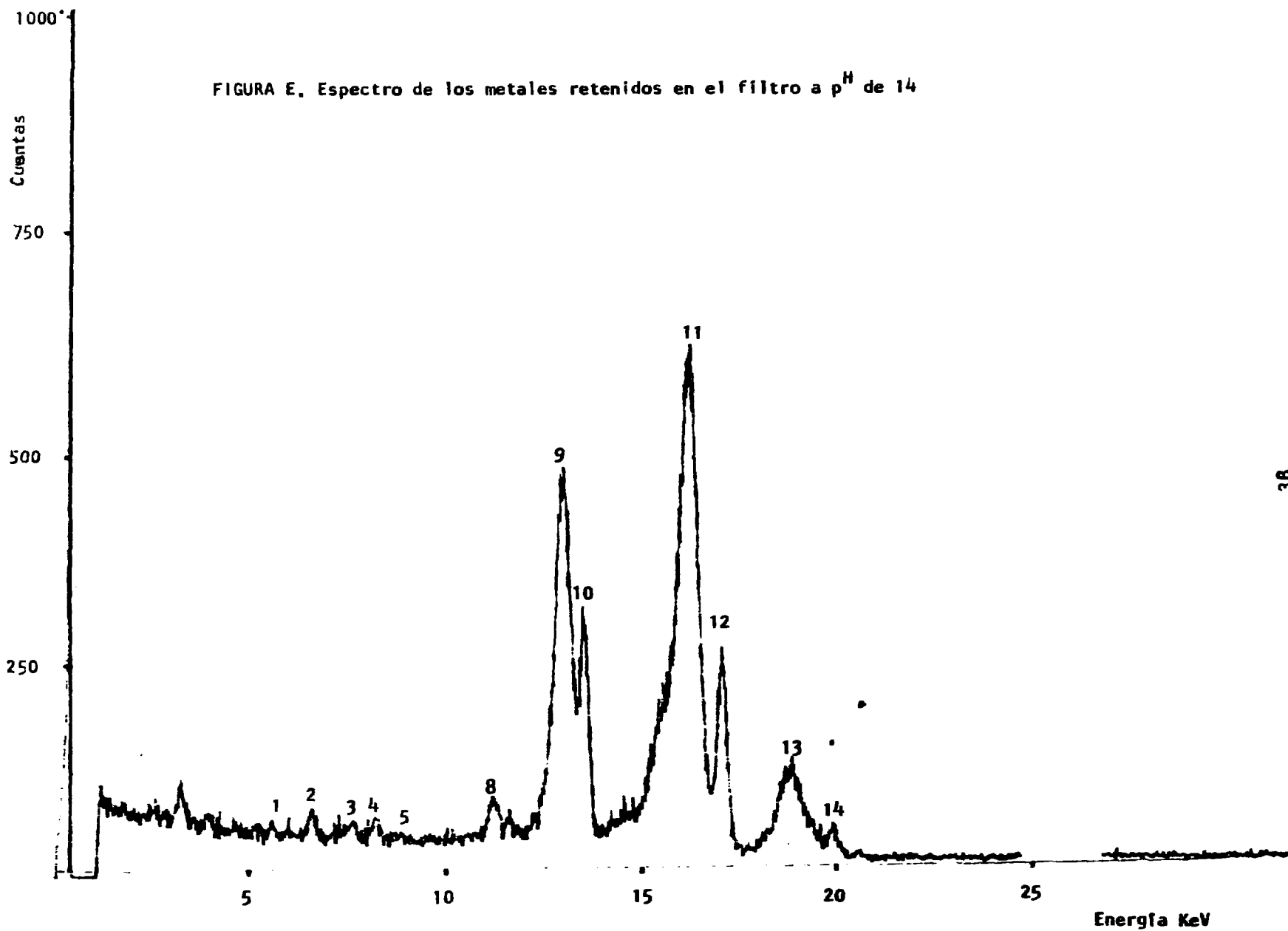


FIGURA D. Metales adsorbidos por el carbón activado a p^H de 14

FIGURA E. Espectro de los metales retenidos en el filtro a p^H de 14



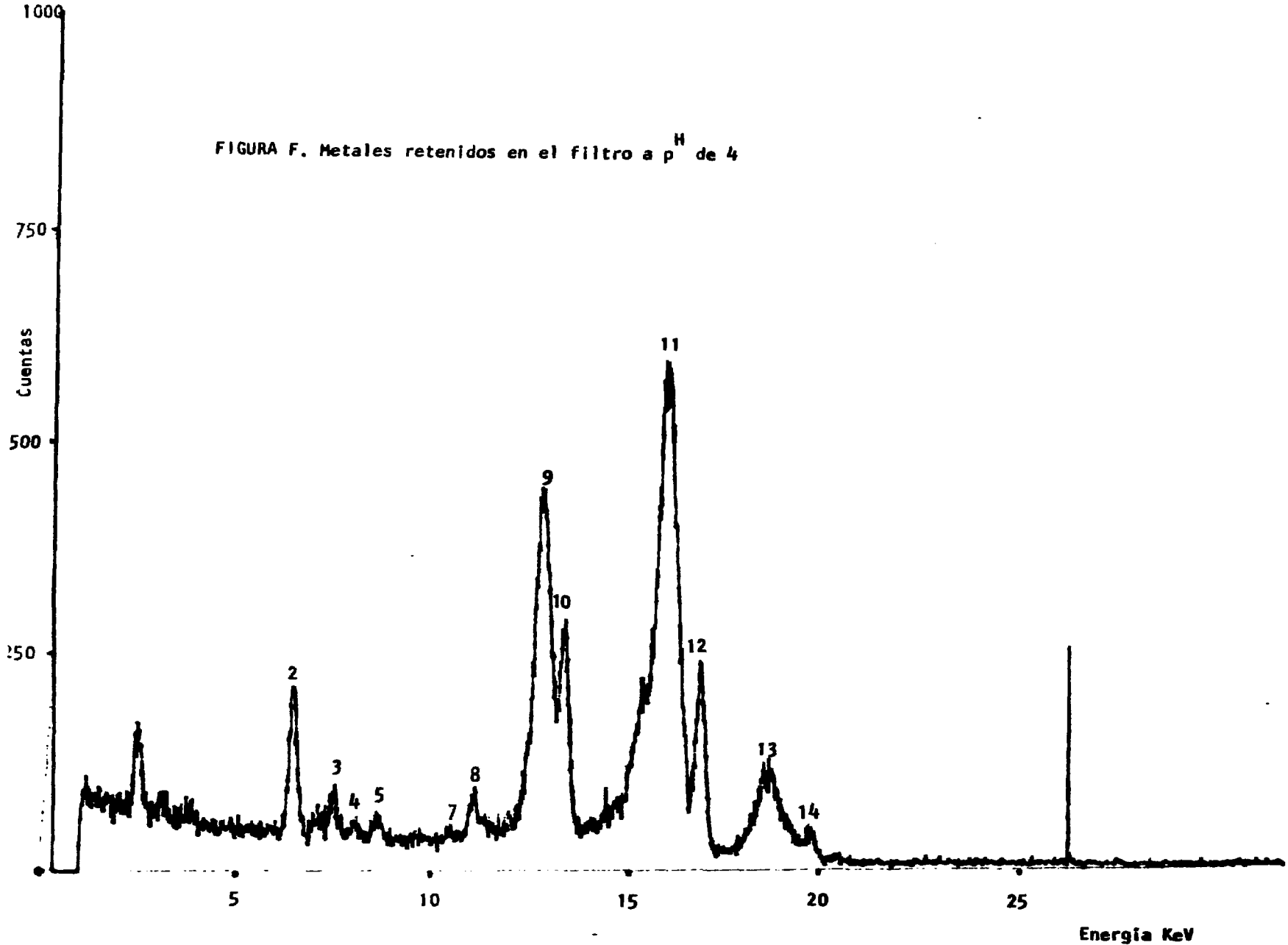


FIGURA F. Metales retenidos en el filtro a p^H de 4

FIGURA G. Metales retenidos en el filtro a p^H de cero

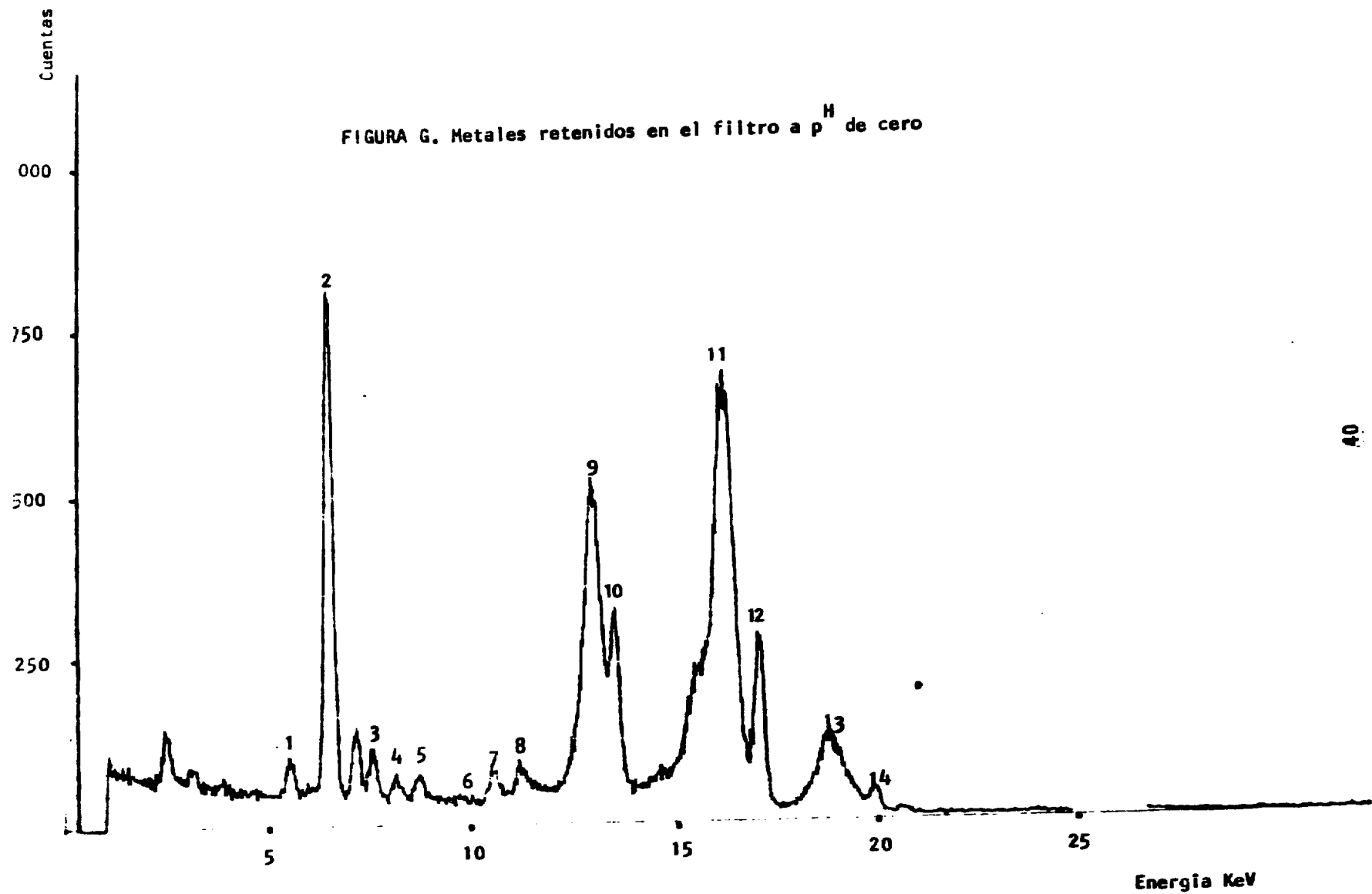


Tabla A

pH	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Hg	Pb
0	340	8365	844	437	553	658	80	568
1	336	7731	842	411	561	510	60	531
2	280	7218	825	388	439	520	58	402
3	120	5660	799	290	394	520	40	241
4	88	1960	651	240	267	510	19	110
5	120	702	430	135	126	510	17	71
6	110	705	320	152	80	502	3	134
8	110	420	305	170	107	500	3	210
10	80	600	240	167	90	530	0	100
12	50	298	261	140	90	530	0	66
14	60	205	220	140	92	530	0	63

Tabla B

pH	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Hg	Pb
0	200	0	50	1756	1385	226	60	314
1	226	388	88	2041	1625	185	157	448
2	470	534	109	2826	2095	169	490	591
3	341	995	191	2344	1848	210	405	829
4	405	4081	242	3068	1971	111	454	839
5	315	3471	285	2053	1725	139	456	847
6	485	4111	444	3781	1369	246	731	1155
8	574	3942	563	4197	2498	188	820	1268
10	936	4035	591	3850	2479	199	883	1339
12	1025	4580	744	4123	2697	231	1057	1633
14	986	4225	694	3960	2784	223	967	1350

Tabla C

Muestra	Cr		Ni		Se	
	Filtro-Carbón		Filtro-Carbón		Filtro-Carbón	
	In	In/Co	In	In/Co	In	In/Co
1	0	0	4407	0	0	0
2	0	0	3400	0	6	0
3	0	0	870	0	58	0
4	0	0	3125	0	46	0
5	0	0	4170	0	33	0
6	0	0	2880	0	31	0
7	0	0	2638	0	39	0
8	0	0	5150	0	16	0
9	0	0	4284	0	20	0
10	0	0	441	0	0	0
11	0	0	274	0	10	0
12	0	0	4435	0	0	0
13	0	0	6613	0	21	0
14	0	0	4051	0	25	0
15	0	0	3215	0	67	0
16	0	0	1025	0	23	0
17	93	0	4552	0	23	0
18	102	0	764	0	53	0
19	113	0	3048	0	0	0
20	0	0	3494	0	0	0
21	136	0	3661	0	0	0
22	0	0	3048	0	15	0
23	0	0	4051	0	0	0
24	243	0	4287	0	144	0
25	0	0	3242	0	24	0
26	0	0	2740	0	31	0
27	0	0	2797	0	27	0
28	0	0	2937	0	49	0
29	60	0	4167	0	52	0
30	94	0	3549	0	67	0

Muestra	Hg		Pb	
	Filtro-Carbón		Filtro-Carbón	
	In	In/Co	In	In/Co
1	0	0	49	0.0016
2	0	0	85	0.0018
3	0	0	0	0.0000
4	0	0	77	0.00002
5	0	0	0	0.0000
6	0	0	135	0.0014
7	0	0	165	0.0000
8	0	0	78	0.0020
9	0	0	166	0.0018
10	0	0	108	0.0016
11	0	0	583	0.0021
12	0	0	30	0.0000
13	0	0	448	0.0018
14	0	0	241	0.0000
15	0	0	0	0.0000
16	0	0	163	0.0023
17	0	0	335	0.0021
18	0	0	192	0.0000
19	0	0	175	0.0000
20	0	0	200	0.0000
21	0	0	942	0.0050
22	0	0	1157	0.0045
23	0	0	147	0.0000
24	0	0	865	0.0054
25	0	0	135	0.0000
26	0	0	162	0.0000
27	0	0	203	0.0000
28	0	0	0	0.0000
29	0	0	184	0.0017
30	0	0	78	0.0000

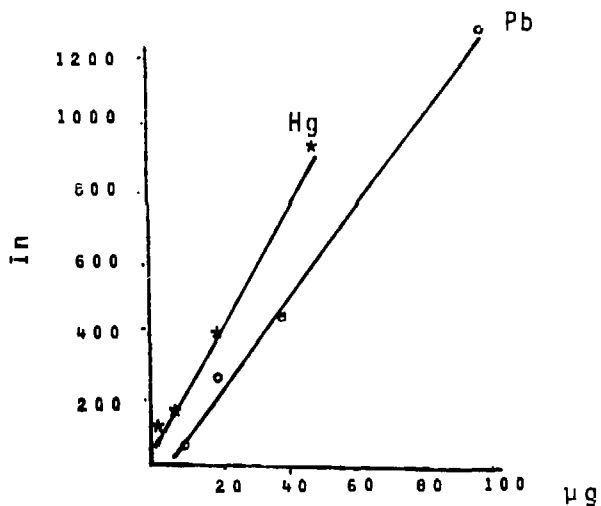
Tabla D

Mercurio

µg	In
5	90
10	166
20	369
50	902

Plomo

µg	In
10	135
20	292
40	498
100	1240

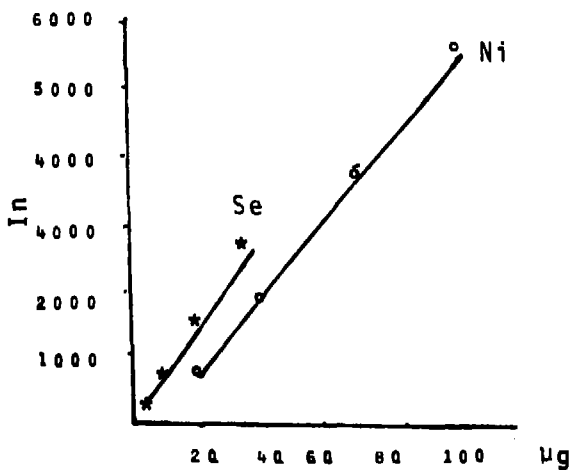


Niquel

µg	In
20	830
40	1747
70	3431
100	5488

Selenio

µg	In
5	322
10	690
20	1401
40	2831



Cromo

µg	In
100	120
125	225
150	330
200	450

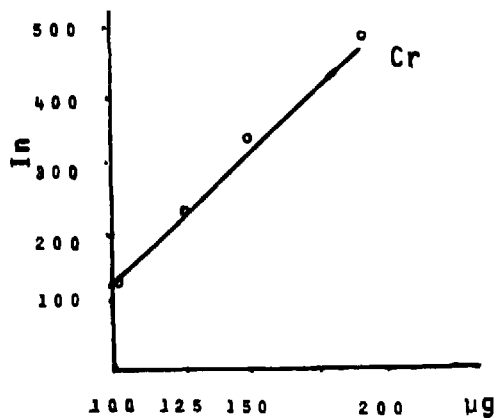


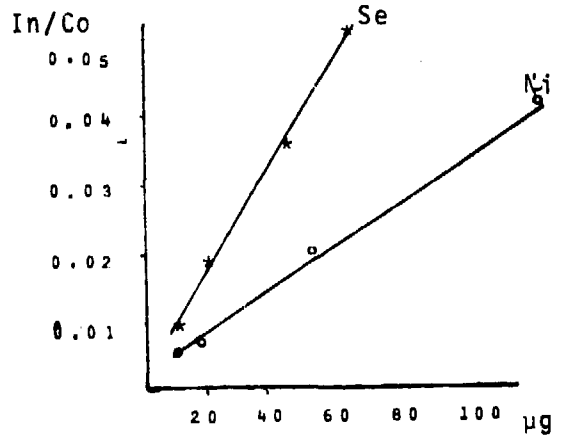
Tabla E

Niquel

µg	In/Co
10	0.0055
20	0.0091
50	0.0197
120	0.0439

Selenio

µg	In/Co
10	0.0091
20	0.0175
40	0.0322
60	0.0509

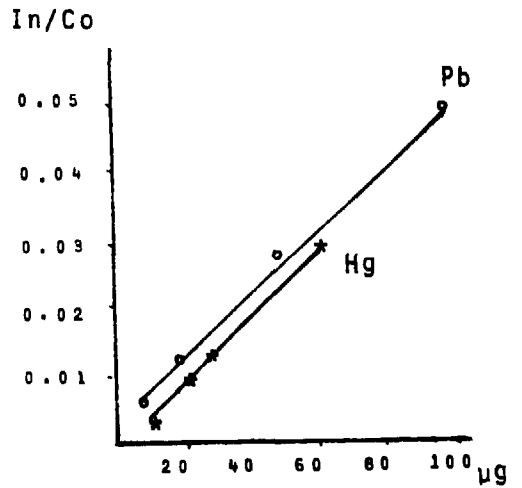


Plomo

µg	In/Co
10	0.0063
20	0.0126
50	0.0253
100	0.0491

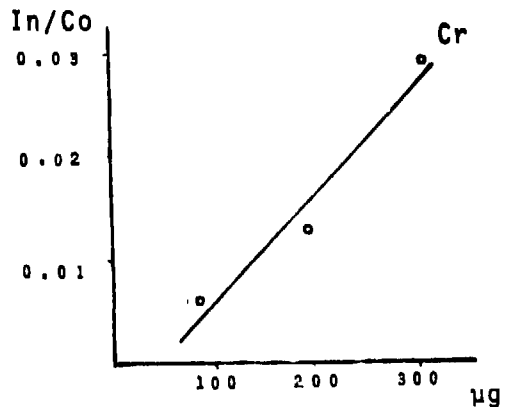
Mercurio

µg	In/Co
10	0.0027
20	0.0080
30	0.0132
60	0.0298



Cromo

µg	In/Co
100	0.0048
200	0.0129
300	0.0305



Ecuaciones de las curvas patrón

Filtros;

$$\text{Cromo} \quad \mu\text{g} = \frac{\text{In} + 210}{3.3}$$

$$\text{Niquel} \quad \mu\text{g} = \frac{\text{In} + 334}{58}$$

$$\text{Selenio} \quad \mu\text{g} = \frac{\text{In} + 36}{71.5}$$

$$\text{Mercurio} \quad \mu\text{g} = \frac{\text{In} + 14}{18}$$

$$\text{Plomo} \quad \mu\text{g} = \frac{\text{In} - 12.2}{12.27}$$

Para muestras en polvo;

$$\text{Cromo} \quad \mu\text{g} = \frac{\text{In/Co} + 0.00805}{0.00013}$$

$$\text{Niquel} \quad \mu\text{g} = \frac{\text{In/Co} - 0.0020}{0.00035}$$

$$\text{Selenio} \quad \mu\text{g} = \frac{\text{In/Co} - 0.0007}{0.00084}$$

$$\text{Mercurio} \quad \mu\text{g} = \frac{\text{In/Co} + 0.0027}{0.00054}$$

$$\text{Plomo} \quad \mu\text{g} = \frac{\text{In/Co} - 0.0037}{0.00047}$$

Determinación de cromo, níquel, selenio, mercurio y plomo en muestras de agua residual tratadas.

La intensidad neta de los metales contenidos en el filtro y la relación In/Co de los metales adsorbidos por el carbón activado son sustituidas en las ecuaciones de las curvas patrón, para determinar la cantidad en microgramos de los metales contenidos en el carbón y en el filtro.

La cantidad total de un metal contenido en una muestra es igual a la cantidad del metal depositado en el filtro más la cantidad adsorbida por el carbón.

La cantidad total obtenida de un metal se multiplica por cuatro para expresar el resultado en $\mu\text{g/l}$, ya que la alícuota que se tomó fue de 250 ml.

Concentración de Cr, Ni, Se, Hg y Pb en µg/l de las muestras de agua residual tratadas.

Muestra	Cr	Ni	Se	Hg	Pb
1	< 240	350	< 2	< 1	16
2	< 240	281	2.3	< 1	34
3	< 240	95	5.2	< 1	< 5
4	< 240	260	4.5	< 1	21
5	< 240	335	3.8	< 1	< 5
6	< 240	184	3.7	< 1	42
7	< 240	205	4.2	< 1	58
8	< 240	405	2.9	< 1	35
9	< 240	241	3.1	< 1	56
10	< 240	65	< 2	< 1	35
11	< 240	53	2.5	< 1	194
12	< 240	350	< 2	< 1	16
13	< 240	495	3.1	< 1	146
14	< 240	317	3.3	< 1	75
15	< 240	260	5.7	< 1	< 5
16	< 240	95	3.2	< 1	60
17	368	357	3.2	< 1	110
18	379	83	5.2	< 1	59
19	392	248	< 2	< 1	53
20	< 240	280	< 2	< 1	61
21	< 240	292	< 2	< 1	335
22	< 240	249	2.8	< 1	383
23	< 240	321	< 2	< 1	44
24	544	337	10	< 1	282
25	< 240	262	3.2	< 1	41
26	< 240	212	3.8	< 1	51
27	< 240	230	3.5	< 1	62
28	< 240	241	4.7	< 1	< 5
29	335	329	4.9	< 1	61
30	365	283	5.7	< 1	28

DISCUSION DE RESULTADOS

Determinación del p^H de adsorción

Cuando se determinan elementos contenidos en una matriz las intensidades de estos son proporcionales a la intensidad del efecto Compton, por lo cual, se debe hacer una corrección.

La tabla F muestra las intensidades netas corregidas de los metales adsorbidos por el carbón activado en función del p^H , las cuales están referidas a un Compton de 69700 cuentas. Las intensidades corregidas se calcularon con la siguiente ecuación:

$$I_n/Co_1 = I_{n_c}/Co_2$$

Donde;

I_n = Intensidad neta observada (calculada por la ecuación 1)

Co_1 = Intensidad de efecto Compton

I_{n_c} = Intensidad neta corregida

Co_2 = Compton de referencia

Tabla F

p^H	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Hg	Se	Pb
0	200	0	50	1756	1385	60	226	112
1	200	372	85	1954	1556	151	178	295
2	251	400	82	2124	1564	367	126	342
3	273	900	173	2419	1670	366	190	750
4	295	3519	209	2646	1700	391	95	810
5	324	3514	289	2990	1747	462	140	858
6	365	3553	384	3269	2048	632	212	999
8	488	3571	510	3802	2103	743	170	1149
10	820	3683	540	3514	2263	806	181	1232
12	811	3890	632	3505	2291	898	196	1387
14	854	3821	628	3582	2518	875	201	1402

Puesto que la intensidad es proporcional a la concentración, -
graficando la intensidad neta de los metales adsorbidos contra-
el p^H , se observa el grado de adsorción.

En la figura H se gráfico la intensidad neta corregida de los -
metales adsorbidos por el carbón activado contra el p^H . En la -
figura I están gráficas las intensidades netas de los metales-
retenidos en el filtro contra el p^H .

Figura H. Adsorción de algunos metales en carbón activado en función del p^H .

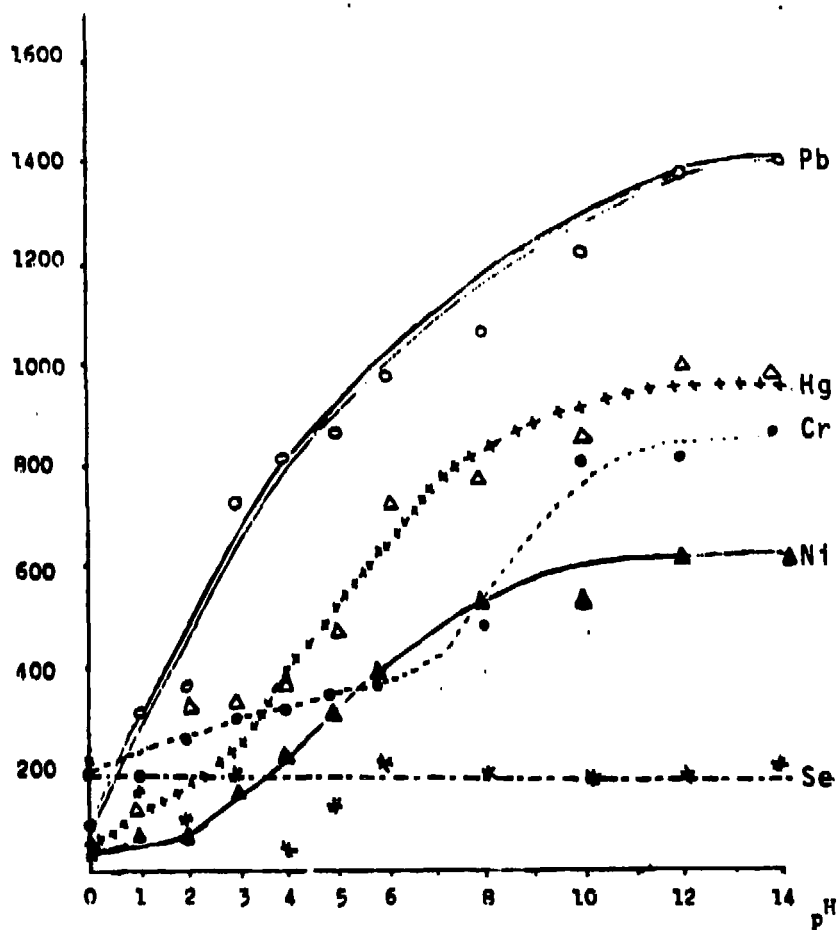
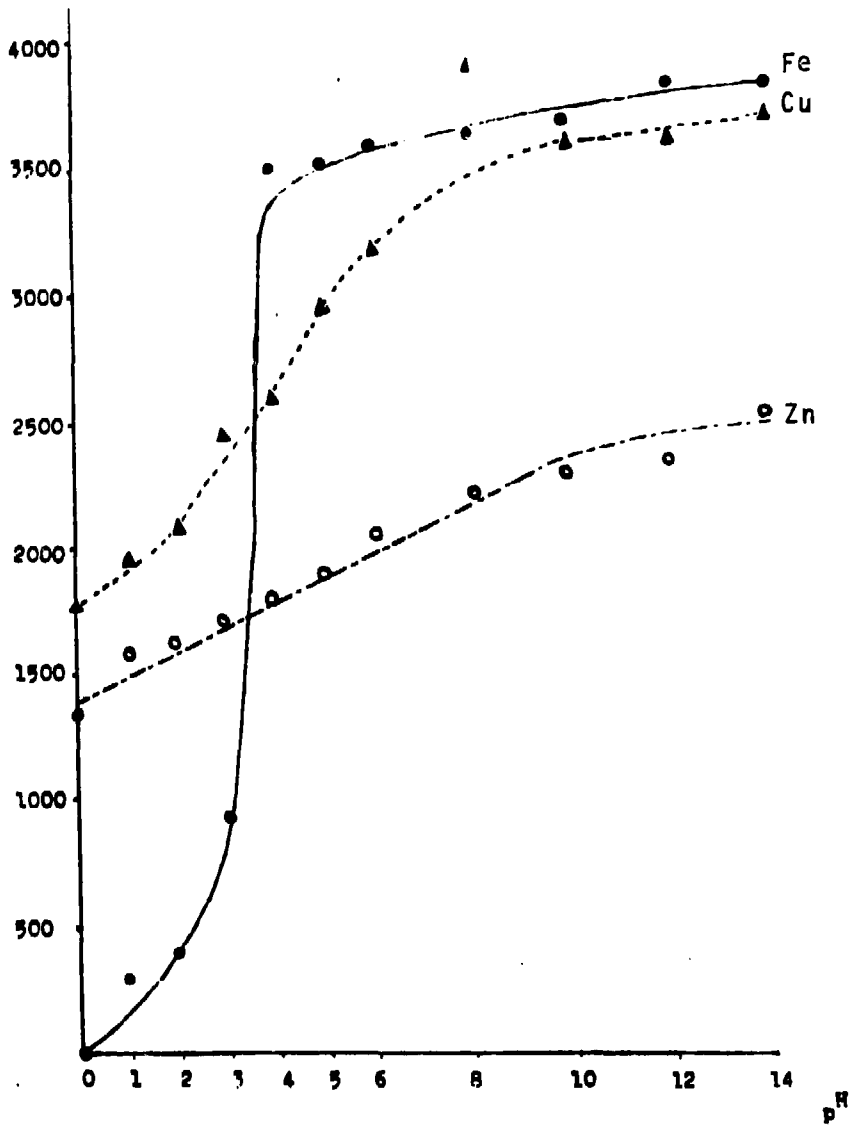


Figura I. Adsorción de fierro, cobre y zinc con carbón activado en función del p^H .



De las figuras H e I se observa que a p^H de cero se adsorbe la menor cantidad de metales y a valores de p^H altos se obtiene una mayor adsorción de estos.

Debido a que es más fácil determinar trazas metálicas en una muestra de agua, cuando estos son concentrados en un filtro delgado en forma de precipitados ya que no existen efectos de matriz en la determinación. Adsorbiendo la materia insoluble que contienen las muestras de agua de desecho con carbón activado a p^H de cero, la mayor parte de los iones metálicos no son adsorbidos, los cuales, son precipitados con un reactivo no específico (APDC) y concentrados en un filtro delgado.

Determinando por espectroscopía de fluorescencia de rayos X tanto los metales adsorbidos por el carbón activado y los no adsorbidos (los cuales, son determinados en el filtro delgado) se obtiene la cantidad total de metales presentes en la muestra.

C O N C L U S I O N E S

Los iones Cr^{+3} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Se^{+2} , Hg^{+2} y Pb^{+2} no son adsorbidos por el carbón activado a p^{H} de cero, el Cu^{+2} y el Zn^{+2} son adsorbidos en pequeñas cantidades. A p^{H} de 14 todos los iones - son adsorbidos a excepción del selenio que no es adsorbido a - ningún valor de p^{H} .

Las ventajas que se obtienen al utilizar carbón activado para - adsorber la materia insoluble que contiene una muestra de agua - de desecho, a p^{H} de cero en su preparación por el método de - precipitación para su análisis multielemental por espectroscopía de fluorescencia de rayos X, son:

- a) La técnica de concentración de trazas establecida por el laboratorio de rayos X del ININ, puede ser utilizada.
- b) El tamaño de la muestra a tratar puede ser aumentado y con esto la obtención de una mayor precisión de los resultados.
- c) Se reduce el tiempo en la preparación de la muestra.
- d) Se obtiene una mejor superficie del filtro de la muestra - preparada.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Pérez N. A. M., Análisis de contaminantes metálicos por el método de rayos X de fluorescencia, Trabajo presentado en el congreso sobre problemas ambientales de México, México D. F., - Dic. 1980. .
- 2.- Van G. R., Preconcentration methods for the analysis of water- by X-ray spectrometry, Anal. Chim. Acta., Vol. 43, p. 3-34, - 1982.
- 3.- Simms P. C. and Rickey F. A., The multielemental analysis of - drinking water using proton-induced X-ray emission, EPA re - port 600, Springfield, p. 49, 1980.
- 4.- ASTM, standard D-1888
- 5.- Leyden D.E., Patterson T. A. and Albert J. J., Anal. Chem. - Acta, vol. 47, p. 733, 1973.
- 6.- Hirayama K. and Gatley G. E., Talanta, vol. 23, p. 179, 1976.
- 7.- Robert A. and Valles R., Radiochem. Letters, Vol. 15, P. 279 1973.
- 8.- Lister D. B., Anal. Instrument., Vol. 13, p. 143, 1975.
- 9.- Cambell B., Critical Reviews in Analytical Chemistry, vol. 12 Issue 1, J. T. Baker Chemical Co., New Yersey 1981.
- 10- Piperaki, Berndt and Jackwerth, Anal. Chem. Acta, Vol.100, - p. 589, 1978.
- 11- Pradzynski A. H., Henry R. E. and Stewart, Determination of - selenium in water on the ppb level by coprecipitation and - energy dispersive X-ray spectrometry, Radiochem. Radioanal. - letters, Vol. 21, p. 277, 1985.
- 12- Elder J. F., Perry S. and Brady F. D., Aplication of Energy - Dispersive X-Ray Fluorescence to Trace matal of Natural Water, Environ. Sci. Technol., Vol 9, p. 1093, 1975.
- 13- Pradzynski A. H., Henry R. E. and Stewart, Determination of - ppb concentrations of transitions metals by radioisotope exci- ted energy dispersive X-ray spectrometry, J. Radioanal. Chem., Vol. 32, p. 219, 1976.

- 14- Pérez N. A. M., Técnica de preparación de muestras para análisis de agua por rayos X de fluorescencia, Reporte de trabajo - ININ, Abril de 1980.
- 15- Pérez N. A. M., Análisis de contaminantes en agua por rayos X de fluorescencia, informe técnico interno, AII-8242 ININ, - Marzo de 1982.
- 16- Forstner V., Wittmann G., Metal pollution in the aquatic environment, Springer - Verlag 1979.
- 17- Valkovie U., Analysis of material biological for trazas element using X-ray spectroscopy, I. A. E. A., Vienna 1968.
- 18- Eugene D., Principles and practice of x-ray spectrometric analysis, Plenum-New York - London, second edition, 1970
- 19- Canberra Industries, Catalogo, Printed in USA, 1968.
- 20- Glenn T. S., Understanding the atom, U. S. Atomic Energy - Commission, P. O. Box 62, OAK Ridge, Tennessee U.S.A., 1963.
- 21- Beiser A., Conceptos de física moderna, Mc. Graw-Hill, primera edición revisada, México 1973.
- 22- Jenkins R., An introduction to X-ray spectrometry, Philips - Electronic Instrument, New York 1974.
- 23- Woldseth R., X-ray Spectrometry, Published by Kevex Corporation Burlingame, California 1969.
- 24- Frankel R. and Woldseth R., Aplicaciones of nondispersive - X-ray techniques, Copyright 1973.
- 25- Meier H. and Unger E., On the application of radioisotope - X-ray fluorescence analysis for the solution of environmental and industrial problems, J. Radioanal. Chem., Vol. 32, p. 413 1976.
- 26- Eleonor B., Toxic metal and their analysis, Heyden international topic in science, 1980
- 27- Valkovick V., Critical reviews chemistry, Press Inc., Boca - Raton Florida 1980.
- 28- Valkovick V., Sample preparation techniques in trace element analysis by X-ray spectroscopy, A technical document issued - by the International Atomic Energy Agency, Vienna 1983.

- 29- Donald E. and Leyden, Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silifications, Anal. Chem., - Vol. 47, p. 1612, 1975.
- 30- Florkowiki H. and Piorek S., Detection and control of environmental pollutant, International Atomic Energy Agency, p. 213, Vienna 1976
- 31- Russ J. C., Elemental X-ray analysis of material methods, - EDAX International Inc. copyright 1972.
- 32- Attix and Roesh, Radiation Dosimetry, 2nd ed., Academic - press, New York 1970.
- 33- Choppin R. G., Jaffe B., Quimica, Publicaciones Culturales, México 1978.
- 34- Kevex Corporation, Analytical methods for energy dispersive X-ray , California 94010 1969.
- 35- Jenkins R., An introduction to X-ray Spectrometry, Philips electronic instrument, p. 22 New York 1974.
- 36- Kncip T. J. and Laurer G. R., Isotope excited X-ray fluorescence , Anal. Chem., Vol. 44, p. 14, 1972.

IMPRESO EN
Reproducciones Instantaneas
Quinta Rua 911 Sur Tel 3 04 10
Toluca, Méx.
