

LA CONFERENZA INTERNAZIONALE TXRF2017

Laura Borgese, Laura Eleonora Depero
Dipartimento di Ingegneria Meccanica
e Industriale
Università di Brescia
laura.borgese@unibs.it

La 17^o Conferenza Internazionale sulla Fluorescenza dei Raggi X in Riflessione Totale e i Metodi Correlati - TXRF2017 si è svolta a Brescia dal 19 al 22 settembre 2017. Lo scopo della conferenza è di promuovere la spettrometria di fluorescenza dei raggi X in riflessione totale facilitando l'incontro tra esperti del settore, tecnici, utenti finali e produttori di strumentazione. Durante le sessioni tematiche vengono presentati e discussi i progressi della tecnica e della relativa tecnologia, i risultati scientifici e le prospettive legate agli sviluppi futuri nei campi di applicazione convenzionali, come l'analisi delle superfici dei semiconduttori, e quelli emergenti, come l'ambiente, il cibo, e i farmaci.

TXRF2017

17th International Conference on
Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis
and Related Methods

September 19-22, 2017 - Brescia - Italy

Organized in cooperation with

Whit the support of

Promoted by

Whit the recognition of

Sponsored by

The TXRF2017 International Conference

The 17th international conference on total reflection X-ray fluorescence and related methods -TXRF2017 was held on September 19-22, 2017 in Brescia, Italy. The aim of the conference is to promote total reflection X ray fluorescence spectroscopy, bringing together scientists, experts, technicians and manufacturers. Recent advances of the technique and the related technology are discussed together with scientific results and perspectives related to the future development in conventional applications, such as surface analysis of semiconductors, and emerging fields, such as the environment, food and drugs.

La conferenza TXRF2017 (<http://txrf2017.unibs.it/>) si è svolta a Brescia dal 19 al 22 settembre 2017, nella suggestiva location del Centro Pastorale Paolo VI, un antico palazzo che risale all'epoca Barocca nel centro della città.

La conferenza si ripete ogni due anni ed è il contesto più autorevole dove scienziati, tecnici, esperti del settore e produttori di strumentazione si incontrano, per discutere e promuovere i più recenti sviluppi della spettrometria di fluorescenza dei raggi X in riflessione totale (TXRF). Questa tecnica di analisi chimica elementare è di ormai consolidato utilizzo nel campo dell'analisi di superficie dei semiconduttori, per il controllo di qualità. Negli ultimi anni, la TXRF si è fatta strada in numerosi altri campi di applicazione, come l'ambiente, il cibo e i farmaci, grazie ad alcuni indubbi vantaggi, quali la semplicità di utilizzo, la velocità, la possibilità di ottenere informazioni simultanee multi-elemento, le minime quantità di campione richieste per l'analisi e la possibilità di impiego per lo screening mediante misura diretta. Alla conferenza hanno partecipato 89 iscritti provenienti da 22 diverse Nazioni dei continenti europeo, asiatico, americano e africano.



Foto di Gruppo dei partecipanti alla TXRF2017

I membri del comitato organizzatore locale provengono tutti dall'Università degli Studi di Brescia, dove svolgono attualmente attività di ricerca in campi scientifici correlati all'utilizzo della TXRF. Presidente e vicepresidente sono la Prof.ssa Laura Eleonora Depero e la Dr.ssa Laura Borgese, rispettivamente ordinario e ricercatore di Fondamenti chimici delle tecnologie, affiancate dall'Ing. Annalisa Zacco e dalla Dr.ssa Stefania Federici, entrambe assegniste nello stesso gruppo di ricerca.

Il comitato consultivo internazionale vede esponenti di spicco del panorama scientifico mondiale, provenienti da diversi: P. Wobrauschek e C. Strelj (Austria), A. Von Bohlen (Germania), J. Boman (Svezia), M. L. de Carvalho, (Portogallo), Y. Gohshi, K. Tsuji, K. Taniguchi e J. Kawai (Giappone), G. Peponi (Italia), P. Pianetta e M.A. Zaitz (USA), J.H. Sanchez e M.C. Vazquez (Argentina), R. Van Grieken (Belgio), G. Zaray (Ungheria). A questi si è affiancata dal termine della conferenza anche Laura E. Depero.

La TXRF2017 è stata supportata da due organizzazioni internazionali: l'Agenzia Internazionale per l'Energia Atomica (IAEA), un'agenzia autonoma fondata il 29 luglio 1957, con lo scopo di promuovere l'utilizzo pacifico dell'energia nucleare e di impedirne l'utilizzo per scopi militari, e l'Associazione Europea di Spettrometria dei raggi X (EXSA), che ha come principale obiettivo promuovere l'innovazione e la cooperazione tra gli esperti e gli utilizzatori di tecniche basate sui raggi X in Europa. I contributi ricevuti sono stati interamente utilizzati per dare supporto economico ai partecipanti che ne hanno fatto richiesta. In tutto sono stati erogati 14 *travel grants*.

La conferenza ha ottenuto, inoltre, il supporto dell'associazione italiana per la ricerca pre-normativa VAMAS ITALIA che, in occasione del 70° anniversario dell'ISO, ha indetto un premio per le migliori presentazioni esposte durante la conferenza da dottorandi e giovani ricercatori, di età inferiore ai 35 anni.

La conferenza è stata sponsorizzata dalle principali aziende coinvolte nella produzione di strumentazioni, componentistica e accessori nell'ambito della fluorescenza dei raggi X: Bruker Nano GmbH, Rigaku Co., GNR Srl, Ketek GmbH e Smart Solutions Srl.

La TXRF2017 ha ottenuto anche il patrocinio del Comune di Brescia, dell'Associazione Italiana di Chimica per l'Ingegneria (AICIng), del Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e

Tecnologia dei Materiali (INSTM), della Società Chimica Italiana (SCI), dell'Ordine dei Chimici di Brescia e dell'Associazione per l'Unificazione nel settore dell'Industria Chimica (UNICHIM).

Infine, la TXRF2017 è stata promossa dal progetto PRO-METROFOOD, finanziato dall'Unione Europea attraverso il programma Horizon 2020, e dall'associazione German Workgroup on Applied Spectroscopy (DAAS).

La conferenza TXRF2017 ha inoltre promosso l'incontro e la conoscenza tra i partecipanti grazie ai numerosi momenti di convivialità che hanno intervallato le sessioni in auditorium. In particolare, nella prima serata della conferenza è stata organizzata una festa di benvenuto, supportata dallo sponsor Bruker Nano GmbH, che ha dato l'opportunità di riallacciare rapporti già consolidati e di promuovere nuove conoscenze. Durante la settimana inoltre, è stata organizzata una visita guidata al Museo Santa Giulia di Brescia, raggiunto a piedi in pochi minuti, per permettere di vedere anche alcune zone del centro storico della città. Alla visita è seguita la cena sociale nel suggestivo ristorante 'La sosta', a pochi passi dalla location della conferenza.

Sessione di apertura

La conferenza si è aperta con una sessione dedicata ai fondamenti della tecnica TXRF e della tecnologia correlata, come anche le principali applicazioni e la sua diffusione a livello mondiale, in particolare nei Paesi in via di sviluppo, dove negli ultimi trent'anni è stato notevolmente promosso il suo utilizzo. Una breve rassegna dei primi tre contributi presentati durante la sessione di apertura ed i relativi autori, affiliazioni e titoli, è presentata di seguito.

Peter Wobraushek, Atominstitute di Vienna:

'Fundamentals and Applications of TXRF'

L'intervento ha fatto una panoramica sul fenomeno fisico e sul principio di funzionamento della fluorescenza dei raggi X a riflessione totale, sottolineando i principali campi di ricerca che sono stati una forza trainante per lo sviluppo della TXRF, quali l'analisi chimica di vari tipi di campioni e l'analisi della superficie dei wafer di silicio.

Uno dei principali successi nell'analisi chimica è stato il miglioramento del limite di rivelabilità, che raggiunge i picogrammi con fonti da laboratorio e i femtogrammi con luce di sincrotrone. Allo stesso modo, l'analisi delle superfici dei wafer di silicio ha migliorato la comprensione delle fonti di contaminazione durante il processo di produzione. I limiti di rivelabilità in questo caso sono nell'intervallo di E^{10} atomi/cm².

Le procedure per l'analisi chimica quantitativa della TXRF sono piuttosto semplici e basate sull'approssimazione del campione a film sottile. L'analisi chimica quantitativa richiede l'aggiunta di uno standard interno che consente la quantificazione diretta e compensa gli effetti geometrici. La quantificazione per l'analisi delle superfici dei wafer funziona correttamente con standard esterni e opportune correzioni per l'angolo di incidenza e la posizione della superficie del fascio.

Durante l'intervento sono state descritte le strumentazioni sviluppate per le diverse applicazioni ed è stato fatto un confronto con le altre tecniche analitiche per l'analisi chimica elementare.

Cristina Strelj, Atominstitute di Vienna:

'Synchrotron radiation induced TXRF'

In questo secondo intervento si è discusso come la radiazione di sincrotrone, grazie alle sue eccezionali caratteristiche come l'alta intensità, la collimazione naturale, la polarizzazione lineare nel piano orbitale e l'ampia distribuzione spettrale, sia la fonte ideale di radiazioni X per l'analisi TXRF. Utilizzando un monocromatore multistrato si possono ottenere limiti di rivelabilità nell'ordine dei femtogrammi, grazie ad una più efficace eccitazione del campione,

ed una riduzione dello sfondo. Questo è particolarmente interessante per i campioni di cui si hanno a disposizione piccolissime quantità. Inoltre, l'utilizzo di un monocromatore a cristallo, che ha una larghezza di banda di energia inferiore ma una risoluzione ad alta energia, riduce l'intensità ma consente misure di spettroscopia di assorbimento (XANES) in modalità di fluorescenza, per eseguire la speciazione degli elementi in tracce. Durante l'intervento sono state mostrate varie applicazioni e sono stati discussi gli effetti di assorbimento per soluzioni standard con concentrazioni elevate. Inoltre sono state fornite presentate diverse applicazioni della luce di sincrotrone applicata alla configurazione in riflessione totale.

**Alex Von Bohlen, Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften ISAS di Dortmund:
'Sample preparation for TXRF analysis'**

Nell'ultimo intervento è stata affrontata la fase di preparazione del campione, che nella chimica analitica è il passo più delicato per eseguire una buona analisi. L'analisi TXRF è uno dei metodi più efficaci per tutte le questioni riguardanti la composizione elementare di un materiale sconosciuto. Una caratterizzazione qualitativa con l'analisi TXRF richiede solo alcuni secondi e per farlo sono necessarie piccolissime quantità di campione. In quasi tutti i campi di applicazione, studi sistematici riguardanti la preparazione del campione sono stati avviati intorno all'anno 1987. Nella discussione è stata presentata una panoramica degli sforzi compiuti negli ultimi trent'anni per fare sì che l'analisi TXRF divenisse un metodo moderno nel campo della chimica analitica strumentale. L'intervento ha mostrato la versatilità della TXRF, i vantaggi e le limitazioni delle misure ed il loro impatto sulle analisi, focalizzandosi sulla preparativa. Tra gli altri, sono state discusse le fasi di omogeneizzazione, diversi modi di digestione, procedure di pre-concentrazione e alcune procedure sviluppate per la caratterizzazione della superficie.

Sessioni tematiche

Si sono poi susseguite le sessioni tematiche mattutine e pomeridiane dedicate ai principali campi di applicazione quali l'ambiente, i semiconduttori, i nanomateriali, l'agroalimentare, la cosmetica, i combustibili, l'energia, l'archeometria, la biologia; insieme alle diverse tecnologie disponibili per le sperimentazioni, principalmente legate all'utilizzo di strumentazione "da banco", o di luce di sincrotrone, e la modellizzazione.



Immagini da diversi momenti della conferenza

Ogni sessione è stata introdotta da uno o più contributi su invito da parte di esperti del campo di ricerca, per un totale di 16 relatori, alle quali sono seguite le presentazioni orali dei

Attualità

partecipanti (per un totale di 56 presentazioni). Tra le sessioni, particolare interesse hanno suscitato i temi ambientali e biologici dove la tecnica TXRF permette l'identificazione degli elementi potenzialmente tossici in suoli, aria, acqua e organismi vegetali.

La sessione poster ha ospitato 49 contributi che sono stati disposti lungo la loggia del rigoglioso giardino interno del centro congressi, per tutta la durata della conferenza. La sessione poster è stata inoltre allietata da un concerto tenuto da un'orchestra di giovani artisti, offerto da uno degli sponsor (GNR Srl).

Nella giornata finale della conferenza sono stati premiati i vincitori del concorso indetto per la celebrazione del 70° anniversario dell'ISO, scelti attraverso una votazione che ha coinvolto i membri presenti del comitato consultivo internazionale per la determinazione dei contributi che potessero avere ricadute applicative nell'ambito degli standard sviluppati nel tavolo normativo ISO TC201 SC10 'Surface Chemical Analysis - X-ray Reflectometry (XRR) and X-ray Fluorescence (XRF) Analysis'.



*I vincitori del premio VAMAS Italia "Best Oral contribution Award"
con il Prof. K. Tsuji in rappresentanza del comitato consultivo internazionale*

Nella categoria giovani ricercatori sono stati premiati:

- Fabjola Bilo (Albania) con un contributo dal titolo: 'Analytical determination of Cd, Pb and Zn in soils by means of Total reflection X-Ray Fluorescence spectroscopy'
- Ignazio Allegretta (Italia) con un contributo dal titolo: 'TXRF analysis of earthworm coelomic fluid extracts: a useful tool to assess the bioavailability of As in soils'

Per la categoria studenti sono invece stati premiati:

- Marco Evertz (Germania) - 'Total Reflection X-Ray Fluorescence in the Field of Lithium Ion Batteries - Elemental Detection on Carbonaceous Anodes'

- Anne Wambui Muthai (Kenia) - 'A new approach for indoor air sampling and chemical characterization by use of total reflection x-ray fluorescence spectroscopy'
- Sebastian Böttger (Germania) - 'Determination of gas phase mercury'.

Eventi scientifici correlati

In concomitanza con la conferenza sono stati organizzati anche altri due eventi scientifici.

Il "1st VAMAS Summer Course", tenutosi nella giornata di lunedì 18 settembre 2017 nella stessa location della conferenza, è stato organizzato dall'associazione VAMAS Italia ed ha trattato l'importante tema della standardizzazione e della ricerca pre-normativa, per poi focalizzarsi su alcune delle applicazioni della tecnica.

Il corso di Fondamenti di Chemiometria tenuto dal Prof. Riccardo Leardi dell'Università di Genova si è svolto nel pomeriggio del 22 settembre 2017 dopo la chiusura della conferenza. Scopo principale del corso è stato quello di rendere i partecipanti consapevoli delle enormi potenzialità dell'approccio multivariato, introducendo i temi del design sperimentale, dell'analisi a componenti principali (PCA) e i metodi predittivi come la classificazione, il modellismo e la calibrazione multivariata.

Conclusioni

Per tutti i partecipanti la conferenza TXRF2017 è stata una splendida occasione di incontro e di creazione di collegamenti a livello accademico, tecnico e industriale. L'elevato livello dei contributi presentati e la statura degli intervenuti l'hanno resa un contesto scientifico di prestigio e un proficuo strumento di valorizzazione e diffusione della tecnica TXRF a livello nazionale ed internazionale.

Tra i contributi di rilievo si riportano di seguito gli abstract di quelli premiati durante la conferenza.

Total Reflection X-Ray Fluorescence in the Field of Lithium Ion Batteries - Elemental Detection on Carbonaceous Anodes

M. Evertz^{1*}, J. Kasnatscheew², M. Winter², S. Nowak¹

¹University of Münster, MEET Battery Research Center

²Helmholtz-Institute Münster (HI MS), IEK-12

*marco.evertz@uni-muenster.de

The state-of-the-art Lithium Ion Battery (LIB) negative electrodes consist of graphite with a decent capacity 372 mAh g^{-1} and lithium transition metal oxides (LiMO_2) as positive electrodes supplying capacities of around 180 mAh g^{-1} ($M = \text{Mn, Co, Ni}$). Popular positive electrodes are layered transition metal oxides - with ternary mixtures of nickel, cobalt, manganese - with different benefits and drawbacks, e.g. increased capacities in the charged state, high thermal stability as well as less toxicity [1]. On the other hand, these materials suffer from fading capacities during continuous cycling which mechanism is not fully understood.

One postulated cause is assigned to the dissolution of transition metals - originating from the positive electrode - which claims to have an influence on the surface of the solid electrolyte interphase (SEI) as it leads to cracking of this. This would result in a loss of available active lithium as well as loss of active cathode material, resulting in steady capacity decrease [2].

In order to examine the effect of transition metal deposition on negative electrodes, a versatile and robust tool for the detection of transition metals is desirable. Here, the x-ray fluorescence in the setup of total reflection (TXRF) is a powerful tool for the bulk detection of transition metals in carbonaceous anode materials as well as on lithium metal [3].

In this work, several active layered transition metal oxides (NCM111, NCM532, NCM622, NCM811 and NCA) were cycled vs. Li/Li⁺ and validated based on their transition metal dissolution. Furthermore, a previous developed method for the quantification of transition metals on carbonaceous anodes was adapted to cells which underwent different cycling criteria. Therefore, TXRF was applied to quantify deposited content of transition metals in cycled lithium metal half cells. Furthermore, all other cell components - separator and electrolyte - were quantified on their transition metals content using the TXRF.

Additionally, the cycled cathodes were evaluated with respect to their lithium content prior and after cycling *via* inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Gas chromatographic measurements were performed in order to examine degradation products in the electrochemically treated electrolytes.

References

- [1] R. Wagner, N. Preschitschek, S. Passerini *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2013, **43**, 481.
- [2] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner *et al.*, *J. Power Sources*, 2005, **147**, 269.
- [3] M. Evertz, F. Horsthemke, J. Kasnatscheew *et al.*, *J. Power Sources*, 2016, **329**, 364.

Analytical Determination of Cd, Pb and Zn in Soils by Means of Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy

F. Bilo^{1*}, L. Borgese¹, E. Margui², R. Dalipi¹, E. Bontempi¹, L.E. Depero¹

¹*INSTM & Chemistry for Technologies Laboratory,*

Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Brescia

²*Department of Chemistry, University of Girona*

*laura.borgese@unibs.it

Total reflection X-ray fluorescence (TXRF) is a suitable technique for trace-element determination in various types of environmental samples [1, 2, 3]. Soil contamination by heavy metals is an important environmental issue worldwide. Therefore, monitoring of metal concentration changes has a high significance. Techniques with fast and easy sample preparation, and low-cost of maintenance and analysis are required. In this study the capability of TXRF benchtop systems, equipped with Mo and W X-ray tubes, for simultaneous determination of Cd, Pb and Zn in soil is tested. Simple and rapid sample preparation procedure [4], consisting in suspending 10 mg of fine ground soil sample in 1 mL of Triton 1% in water (v/v), was applied to reference and real soil samples from a mining area located in Northeast of Spain. The obtained results showed to be suitable for the determination of the aforementioned elements at concentration levels below 10 mg/kg, which in most cases is lower than the metals thresholds for different soil uses by EU Directive 2010/75/UE ([Pb]:60-550 mg/kg, [Zn]:110-1000 mg/kg and [Cd]:0.6-55 mg/kg). Two quantitative approaches, internal standardization and external calibration, are applied for certified and reference soil materials. The benefits and restrictions of each quantification mode are outlined. At 95% confidence level, in the most cases no significant differences were found between the obtained results and certified values. The recent technological advances and the developed protocols would allow a widespread use of TXRF benchtop spectrometers, as valuable alternative to the traditional chemical dissolution procedure employed in other spectroscopic analysis. Hence, good agreement results were obtained by TXRF and ICP-OES. Our findings demonstrate that TXRF could be used not only as a rapid screening tool, but also for reliable quantitative analysis of total element concentrations in soils in environmental pollution studies.

References

- [1] L. Borgese, A Zacco, E Bontempi *et al.*, *Meas. Sci. Technol.*, 2009, **20**(8), 084027.
- [2] E. Margui, B. Zawisza, R. Sitko, *TrAC Trends Analyt. Chem.*, 2014, **53**, 73.
- [3] F. Bilo, L. Borgese, R. Dalipi *et al.*, *Chemosphere*, 2017, **178**, 504.
- [4] F. Bilo, L. Borgese, D. Cazzago *et al.*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, **21**, 13208.

TXRF Analysis of Earthworm Coelomic Fluid Extracts: a Useful Tool to Assess the Bioavailability of as in Soils

I. Allegretta*, C. Porfido, O. Panzarino, E. de Lillo, M. Spegnuolo, R. Terzano

¹Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e degli Alimenti,

Università degli Studi di Bari "Aldo Moro"

*ignazio.allegretta@uniba.it

Arsenic (As) is a metalloid often associated to mining and industrial sites and its presence can cause health problems to living organisms and human beings. In order to assess As bioavailability in soils, tests which use earthworms as sentinel organisms are usually done. The evaluation of As concentration in the earthworm is commonly done after the whole digestion of the organism, which can lead to the overestimation of the concentration due to the possible presence of soil residues in the intestine. However, As is mainly accumulated by earthworms in the coelomic cavity, in particular in the coelomic fluid. This fluid can be easily extracted without killing the organism and analysed. Due to its small amount (less than 100 microliters), total x-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) has demonstrated to be a powerful method for As detection in coelomic fluid extracts [1]. For these reasons, the present work aims at developing a new method to assess As bioavailability in contaminated soils by analyzing the As concentration in coelomic fluid extracts with TXRF.

Six natural As polluted soils and two control soils were characterized by XRPD and WDXRF, while the As mobility was assessed by a sequential extraction procedure. Then, 10 sexually mature earthworms were exposed to each soil for 14 days. The elemental distribution inside the earthworm was studied by μ XRF on thin sections, which localized As only in the coelomic cavity. After 24h without nourishment, three earthworms per soil were washed with distilled water and coelomic fluid extracts were collected from each of them applying a voltage of 5 V for 3 seconds. Ten microliters of extract were mixed with 80 μ l of PVA and 10 μ l of Y standard solution (10 mg/l). In order to compare the As concentration in the coelomic fluid extracts with the As concentration in the earthworm body, additional three earthworms per soil were depurated, dried at 60 °C and pulverized. Slurry suspensions were prepared using 100 mg of powder, 5 ml of Triton X-100 and 10 μ l of Y standard solution (1000 mg/l). In both cases, 10 μ l of sample were pipetted onto a quartz reflector and were left drying at 50 °C. TXRF analysis were performed with a S2 Picofox spectrometer (Bruker) using an acquisition time of 1000 s.

Results revealed that As (both in fluids and whole bodies) increased with increasing mobile As in the soil. However, As saturation (in both fluid and body) was observed when the mobile As fraction exceeded 200 mg/kg. Finally, the As concentration in coelomic fluids was positively correlated with that in the whole body. These results show that TXRF is a powerful tool to determine As concentration in earthworm coelomic fluids and that it can be used for As bioavailability studies in soils.

References

[1] I. Allegretta, C. Porfido, O. Panzarino *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B*, 2017, **130**, 21.

Determination of Gas Phase Mercury

S.Böttger^{1,2}, U. Fittschen^{2*}

¹Chemistry Department, Europa-Universität Flensburg

²Chemistry Department, Washington State University

*Ursula.fittschen@wsu.edu

Mercury and arsenic compounds were often used to prevent of cultural heritage specimens e.g. herbaria and paintings from damage. HgCl₂ was mostly used for the preservation. Over time, Hg⁰ is formed by bacterial activity and released into the air [1, 2]. Mercury in the gas phase is very toxic for humans. Accordingly, access to archives may need to be controlled because of the hazard

originating from high Hg and As gas phase concentrations. Marcotte *et al.* found mercury in dust in museums using an atomic mercury analyser (AAS) [3]. Our aim is to develop a reliable and accurate analysis of airborne Hg using a small footprint and efficient micro-analytical tool already available in many laboratories. We decided on a procedure to enrich the airborne mercury on silver nanoparticles (AgNPs) and determine its concentration by using TXRF. A similar method has been applied by Romero *et al.* on fish-samples [4]. We optimized the synthesis of our AgNP preparation method. The last step involved was a washing procedure. We studied the efficiency and reproducibility of the Hg-capture of washed and non-washed AgNP-specimens. We found that per batch, the standard deviation of produced Ag was in average about 10%. Washed carriers had about 60% less Ag than non-washed specimens. Interestingly, Hg capture of the washed carriers was significantly higher than of the ones that were just dried. Initially, we used a Ga standard solution as an internal standard on 'non-washed' specimens. We found that a low pH during the drying process results in the formation of large Ag crystals. Accordingly, we tested alternative standard solutions having basic to neutral pH i.e. Cr and Mo STD solutions. The TXRF results showed a good reproducibility using Mo (L-lines) however a low reproducibility for Cr. Micro-XRF studies on the spatial correlation confirmed a good Ag to Mo correlation however poor Ag to Cr correlation, explaining the TXRF results. The calibration of "washed" AgNPs using an internal standards requires to add the standard after the washing procedure. Using the Micro-XRF we found the correlation of internal standard and Ag being not sufficient. Accordingly, we decided to evaluate an external calibration using Ag-STD and Hg-STD. To accurately determine gas phase Hg concentrations, the Hg uptake on the AgNPs was also studied under control room conditions and varying Hg air born concentrations. In addition the storage life of the amalgam samples were studied.

References

- [1] D. Briggs, P.D. Sell, M. Block, R.D. l'Ons, *New Phytol.*, 1983, **94**(3), 453.
- [2] J.W. Fellowes, R.A.D. Patrick, D.I. Green *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **189**, 660.
- [3] S. Marcotte, L. Estel, S. Minchin *et al.*, *Atmospheric Pollution Research*, 2017, **8**(3), 483.
- [4] V. Romero, I. Costas-Mora, I. Lavilla, C. Bendicho, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 696.

A New Approach for Indoor Air Sampling and Chemical Characterization by Use of Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy

A.W. Mutahi¹, L. Borgese^{1*}, A. Zacco¹, F. Bilo¹, S. Marmai², M. Volante², E. Bontempi¹, L.E. Depero¹

¹*INSTM & Chemistry for Technologies Laboratory,*

Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Brescia

²*ARPA Lombardia settore Laboratory U.O. Laboratorio di Brescia*

*laura.borgese@unibs.it

Particulate matter (PM) is generated in diverse ways by human activities and climate changing. Indoor air quality has a significant importance on human health since they spend nearly 87% of the time in enclosed buildings, offices or homes [1]. Chemical composition of PM depends on their origin, and time being airborne. Some heavy metals like Fe, Pb have a high speed of chemical transformation. Therefore, it is an urgent demand to study the effects of emission exposure on human health. Due to low particle aerodynamic diameter (0.6-2.5 μm), different sampling methods have been employed for indoor air sampling, such as the electric low pressure impactor, electrostatic precipitator compared to the cyclone/filter method [2]. This study demonstrates the usefulness of Total reflection X-Ray Fluorescence (TXRF) spectroscopy for fast, simple and reliable quantitative analysis of heavy metals in PM used for indoor air quality assessments. Two sampling procedure are considered: Coriolis[®] μ air sampler, and PTFE-Teflon filters of 37 mm diameter. The first consists in PM concentrated in the collection liquid and a pump sampler (SKC Co., USA) at a flow rate of 15 L/min. Three indoor sources were used for PM collection: tobacco smoke, incense

burning and in a steel making industry. We have already shown the suitability of TXRF for air PM determination on Teflon filters [3] and tree leaves [4]. The quantitative analysis reveals that concentration of Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, and Pb is relatively higher compared to tobacco and incense burning. Our findings highlight a significant correlation coefficient for PM on cigarette and steel samples collected according to the above procedures, $R^2=0.97$ and $R^2=0.98$, respectively. This may be due to particle size of PM, which have an average aerodynamic diameter of $0.2 \mu\text{m}$ [5]. Advantages and restrictions of the new suggested sampling procedure are outlined.

References

- [1] N.E. Klepeis, W.C. Nelson, W.R. Ott *et al.*, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 2001, **11**, 231.
- [2] J.J. Jetter, Z. Guo, J.A. McBrien, M.R. Flynn, *Sci. Total Environ.*, 2002, **295**, 51.
- [3] L. Borgese, A. Zacco, E. Bontempi *et al.*, *Meas. Sci. Technol.*, 2009, **20**, 084027.
- [4] F. Bilo, L. Borgese, R. Dalipi *et al.*, *Chemosphere*, 2017, **178**, 504
- [5] B.J. Apelberg, L.M. Hepp, E. Avila-Tang *et al.*, *Tob. Control.*, 2013, **22**, 147.