



## **AVENTURAS DEL PENSAMIENTO**

# **ESPECTROMETRÍA DE FLOURESCENCIA DE RAYOS X**

CARMEN ORALIA MELÉNDEZ PIZARRO Y ALEJANDRO ALBERTO CAMACHO DÁVILA  
*Facultad de Ciencias Químicas/Universidad Autónoma de Chihuahua*



**E**n los últimos años se han desarrollado técnicas muy sofisticadas de análisis que nos permiten llevar a cabo el estudio de muestras complejas de una manera eficiente y en tiempos muy cortos. Una de ellas es la espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFR-X) o también conocida como fluorescencia de rayos X (XRF por sus siglas en inglés). Estas técnicas se han aplicado en la industria para determinar el contenido y la composición elemental con el fin de optimizar su explotación comercial o bien para control de calidad. Además es muy utilizada en diversas áreas como la farmacéutica, geología, materiales, forense, arqueología y análisis ambientales, entre otros.

Es por esto que la EFR-X o XRF como herramienta de análisis resulta importante tanto desde el punto de vista científico como desde su aplicación a escala industrial. En este artículo presentaremos de manera muy general los principios básicos y las aplicaciones de esta técnica así como sus ventajas y desventajas con respecto a otras.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopía atómica. Esta se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular. Esta característica se utiliza para la identificación de los analitos o compuestos que queremos analizar, por lo que es de gran utilidad en el análisis cualitativo.

La cuantificación o análisis cuantitativo de diferentes elementos o compuestos se puede llevar a cabo utilizando métodos espectroscópicos de absorción y emisión. Los de absorción atómica se basan en la cantidad de energía que absorbe el analito al pasar de un estado de menor energía a otro de mayor energía. En los casos de espectroscopia de emisión, donde se incluye la espectrometría de fluorescencia de rayos X, se cuantifica la energía liberada en forma de fluorescencia cuando el electrón pasa de un orbital de mayor energía a otro de menor energía. En este caso específico se requiere de una radiación de rayos X para producir fluorescencia en determinados materiales; la cual se utiliza con fines de identificación y de cuantificación.

Entre las técnicas de espectroscopia atómica utilizadas convencionalmente para el análisis elemental (de elementos) están las de absorción atómica y la de inducción de plasma acoplado. Estas dos tienen la gran desventaja de ser destructivas; esto es, la muestra es destruida durante su análisis, lo que se traduce en la pérdida de la muestra. Cuando se dispone de muy poca cantidad de muestra o bien es una muestra valiosa desde el punto de vista económico, histórico, religioso o artístico es deseable contar con técnicas que nos permitan su análisis sin destruirlas. En áreas como la medicina forense, arqueología, numismática o en el análisis de valiosas obras de arte entre otras, es deseable esta característica y la fluorescencia de rayos X nos la brinda.

## Historia de los rayos X

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Conrad Roentgen en 1895. Son una radiación muy energética. Su energía dentro del espectro electromagnético está situada entre el lejano ultravioleta y los rayos gama (g). La energía ( $E$ ) de los rayos X convencionalmente es expresada en kiloelectronvolts (keV). Esta relación se describe en la ecuación 1, la cual muestra la relación inversa entre energía y longitud de onda ( $\lambda$ ) en amstrongs ( $\text{\AA}$ ), la longitud de onda de los rayos X va de 0.1 a 100  $\text{\AA}$ :

$$E(\text{keV}) = \frac{12.4}{\lambda(\text{\AA})} \quad (1)$$

La fluorescencia de rayos X requiere de una energía muy grande de ionización específica y la radiación de rayos X es lo suficientemente energética. Los análisis por XRF demandan una excitación inicial para el elemento de interés y la energía mínima de los rayos X es de 100 eV. Esta energía es de 4 a 25 veces más grande que la requerida para la disociación de un enlace covalente típico y la energía de ionización del electrón de valencia de un átomo, respectivamente. Comparando, la energía de un rompimiento de un enlace carbono-carbono (C - C) es de 3.6 eV, y la energía de ionización más grande corresponde al elemento helio con 24.6 eV. De aquí, que la energía de excitación de los rayos X es lo suficientemente energética para remover los electrones cercanos al núcleo en un átomo.

## Fundamentos de la técnica

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos X interactúa con la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas  $K$  o  $L$  es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado.

Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenarán el es-

pacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos X. Precisamente, este proceso de emitir rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X. El fotón de rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento.

### **Análisis cuantitativo y cualitativo**

Ambos análisis, cualitativo y cuantitativo, resultan posibles con XRF. Estas transiciones discretas de rayos X discutidas arriba son utilizadas para el análisis elemental cualitativo. El espectro de emisión de rayos X característicos es relativamente sencillo y la emisión de rayos X es gobernada por las reglas de selección definidas por la teoría de la mecánica cuántica. Así, la energía de los rayos X emitida es convertida a longitud de onda específica, la cual es única para cada elemento y esto nos permite hacer una clara e inequívoca identificación de los elementos presentes en el material a analizar. Además de utilizar la energía o longitud de onda de los rayos X emitidos para la identificación de elementos, la intensidad de los rayos X permite el análisis cuantitativo. Las intensidades de los rayos X son directamente proporcionales a la concentración del elemento. En cuanto más intensa es la emisión o fluorescencia en mayor cantidad se encuentra el elemento a cuantificar. Para la cuantificación elemental en una muestra se requieren de estándares; eso es, un determinado elemento en algún material en concentraciones conocidas. Los estándares se utilizan para hacer una comparación directa con la muestra a analizar. Esto se realiza mediante la comparación con una curva de calibración.

### **Tipos de fluorómetros de rayos X**

Los análisis cualitativo y cuantitativo pueden ser realizados usando la energía o la longitud de onda de los rayos X emitidos. Cuando las longitudes de onda son detectadas, la técnica es llamada fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda (WDXRF) y cuando la energía es detectada se conoce como fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDXRF). Este artículo se enfocará en los EDXRF porque esta técnica es más utilizada en equipos portátiles. Resulta menos cara que WDXRF y actualmente

existen más publicaciones citando EDXRF que WDXR. Los primeros instrumentos de laboratorio de mesa de EDXRF estuvieron en el mercado a finales de 1960. Desde entonces, grandes avances en instrumentación han ocurrido, lo que ha permitido que EDXRF sea cada vez más ampliamente utilizado. Como cualquier espectrómetro, los fluorómetros de rayos X dispersivos de energía, portátiles o de mesa, cuentan con una fuente de excitación, un sistema óptico y un detector. Esta es básicamente la instrumentación que permite la aplicación de esta técnica en diferentes áreas.

### **Aplicaciones**

Dentro de las áreas en las que ha tenido más aplicación la fluorescencia de rayos X tenemos: arqueología, ciencias forenses, medicina, geología, recubrimientos, materiales, electrónica, farmacéutica y medio ambiente, entre otros. A continuación se hace un breve detalle de estas aplicaciones. En arqueología, al analizar los objetos encontrados, conviene conocer los materiales utilizados en su manufactura para no llegar a dañarlos. También en los museos –especialmente a los curadores de obras de arte– esta técnica les resulta de mucha utilidad, ya que no daña de ninguna manera las pinturas, además de que permite identificar los pigmentos, tintas o colorantes utilizados, saber su procedencia y verificar su autenticidad. También ha sido utilizado en aplicaciones forenses. Esta técnica es muy útil cuando se dispone de muy poca muestra. Un ejemplo es el análisis de residuos de descarga por arma de fuego para compararlos con los de alguna víctima o escena de un crimen. También se utiliza en la identificación de explosivos. En la medicina se ha usado para ver metales traza como mayoritarios en diferentes tejidos como piel o hueso o bien identificar la presencia de piedras en la vesícula. Por otra parte, en la geología se utiliza en la identificación de meteoritos y minerales. La propia naturaleza de penetración de los rayos X en los materiales permite su utilización en la industria de los recubrimientos, ya que se pueden analizar al mismo tiempo múltiples capas de recubrimiento; en el análisis de pinturas es muy importante. En la industria electrónica se utiliza con la finalidad de identificar contaminantes, como metales (plomo, cromo mercurio, cadmio y bromo) en los circuitos electrónicos, la cuantificación puede ser debajo de 5 mg/Kg. En la industria farmacéutica apoya en el control de calidad, tanto de medicamentos como cremas, pastas dentales, cosméticos y

talcos entre otros. Sirve para medir la homogeneidad de los productos o la calidad de mezclado de los ingredientes de las muestras o bien en la cuantificación de posibles contaminantes residuales en los productos finales. Otra aplicación importante es en las ciencias ambientales; estas pueden ir desde análisis de contaminantes en el suelo (plomo, cadmio, mercurio), identificación de elementos radiactivos (uranio), caracterización de materiales para reciclado y análisis de partículas en el aire por medio de análisis de filtros.


## Conclusión

La fluorescencia de rayos X nos brinda algunas ventajas: el análisis no es destructivo (es decir la muestra no sufre daños al analizarla); bajo costo; determinación rápida; interpretación de resultados simple; permite determinaciones multielemento (varios elementos) simultáneamente; preparación de la muestra mínima o bien no la hay; se pueden analizar muestras en estado gaseoso, líquido y sólido; abarca determinaciones elementales desde el berilio hasta uranio; posee un amplio rango dinámico de trabajo, es decir que se pueden medir concentraciones desde mg/g hasta 100%; el equipo puede ser portátil y dispuesto para analizar muestras de grandes dimensiones. Todas estas ventajas hacen de XRF una técnica de aplicación en múltiples disciplinas.

XRF se utiliza en análisis elemental cualitativo y cuantitativo y el uso de estándares de calibración apropiados es fundamental. Dentro de los tipos de XRF, EDXRF más uso y ventajas representa.

Porque EDXRF es una técnica madura y robusta se ha aplicado en diversos campos. En medicina, EDXRF ha sido utilizado en aplicaciones in-vivo en el análisis de plomo en huesos y arsénico en piel. EDXRF portátiles han sido utilizados en análisis de composición de trabajos de arte para la restauración y autenticación. También varios artículos reportan el uso de EDXRF portátil en el análisis de metales pesados en muestras de suelo, sedimentos marinos, agua, pinturas, y caminos. Otra aplicación es en el análisis de la composición química del suelo de Marte con el robot Pathfinder. EDXRF se presenta como una técnica universal para análisis elemental.

## Bibliografía

- MARTÍNEZ, B.D.; O.D. GILNOVAL y A.J. BARÓN GONZÁLEZ, *Revista colombiana de física*, 2006, pp. 790-793.
- MELQUIADES, F.L. y C.R. APPOLONI, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, pp. 533-541.
- HOU, X.; Y. HE, y B.T. JONES, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2004, pp. 1-25.
- KELLNER, R.; J.M. MERMET; M. OTTO y H.M. WIDMER (eds.), *Analytical Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, 2004.
- MEYERS, R.A. (ed.), *Encyclopedia of analytical chemistry*, Chichester, John Wiley & sons Ltd, 2000.
- BROWN, T.L.; H.E. LEMAY; B.E. BURSTEN, *Chemistry The Central Science*, New Jersey, Prentice Hall, 2000.
- TSUJI, K.; J. INJUK y R.V. GRIEKEN, *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, West Sussex, John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- BÖRJESSON, J.; M. ISAKSSON y S. MATSSON, *Acta Diabetol*, 2003, pp. 39, 40.
- THOMSEN, V.; D. SCHATZLEIN, *Spectroscopy*, 2002, pp. 14-18.
- BICHLMEIER, S.; K. JANSSENS; J. HECKEL; D. GIBSON; P. HOFFMANN y H.M. ORTNER, *X-ray Spectrom*, 2001, pp. 8-14.
- BUEOMIKHOV, A.; N. LANHHOFF; J. RABE y R. WEDELL, *X-Ray Spectrom*, 2004, pp. 312-316.
- HASCHKE, M. y M. HALLER, *X-Ray Spectrom*, 2003, pp. 239-247.
- GILFRICH, J.V., *X-Ray Spectrom*, 2001, pp. 203-211.
- ZOEGER, N.; P. WOBRAUSCHEK; C. STRELI; G. PEPPONI; P. ROSCHNER; G. FALKENBERG; W. OSTERODE, *X-Ray Spectrom*, 2005, pp. 140-143.
- STUDINSKI, R.C.N.; F.E. McNEILL; D.R. CHETTLE y J.M. O'MEARA, *Phys. Med. Bio.*, 2005, pp. 521-530.
- JANSSENS, K.; G. VITTIGLIO; I. DERAEDT; A. AERTS; B. VEKEMANS; L. VINCZE; F. WEI; I. DERYCK; O. SCHALM; F. ADAMS; A. RINDBY; A. KNÖCHEL; A. SIMIONOVICI y A. SNIGIREV, *X-Ray Spectrom*, 2000, pp. 73-91.
- LOUGH, G.C.; J.J. SCHAUER; J. PARK; M.M. SHAFFER; J.T. DEMINTER y J.P. WEINSTEIN, *Environ. Sci. Technol*, 2005, pp. 826-836. 



Naturaleza muerta con canica.