

Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF): Una gran desconocida

Ramón Fernández-Ruiz

Resumen: La variación geométrica del sistema Fuente-Muestra-Detector que diferencia la TXRF respecto a la EDXRF convencional introduce drásticas consecuencias en aspectos tanto físicos como analíticos que la diferencian de las técnicas espectrométricas de rayos X convencionales. El trabajar en condición de reflexión total lleva implícita la generación de un campo de ondas estacionario (XSW), sobre la superficie del reflector portamuestras, responsable de las características únicas que ofrece la técnica de TXRF. Este artículo pretende mostrar una breve introducción a sus fundamentos físicos así como a sus implicaciones analíticas diferenciadoras.

Palabras clave: TXRF, fluorescencia de Rayos X, XRF, análisis atómico, reflexión total.

Abstract: The geometric variation of the Source-Sample-Detector system, which differentiates the TXRF with respect to the conventional XRF, introduces drastic consequences in physical and analytical aspects which differentiate it from the spectroscopic conventional X-ray techniques. Working in condition of total reflection implies the generation of a field of X-ray standing waves (XSW) on the surface of the sample reflector that is the reason of the unique characteristics that TXRF presents. This work tries to show a brief introduction to its physical fundamentals as well as its analytical implications.

Keywords: TXRF, X-ray Fluorescence, atomic analysis, total reflection.

Introducción

La fluorescencia de rayos X por reflexión total, conocida por sus siglas TXRF, acrónimo de la acepción inglesa Total-reflection X-Ray Fluorescence, es una espectrometría de rayos X derivada de la clásica técnica de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDXRF).^[1] Este hecho produce frecuentemente que ambas técnicas sean confundidas y asociadas como equivalentes. Quizás debido a esto, la TXRF es una técnica poco conocida y por tanto poco extendida a nivel nacional. En España y a día de hoy no son más de tres laboratorios los que disponen de este tipo de instrumentación; el Laboratorio de TXRF del Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid, la Unidad de Arqueometría del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia y, recientemente, el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera. El objetivo de este artículo es intentar mostrar las características y fundamentos que presenta la TXRF con el fin de poder valorar sus potencialidades y limitaciones con un mejor criterio.

Situación Histórica

En 1923 Compton descubrió el fenómeno de la reflexión total de los rayos X.^[2] Demostró que la reflectividad de los rayos X sobre un material plano crecía rápidamente por debajo de un determinado ángulo crítico alrededor de 0.1° . Pero no fue hasta 1971, casi 50 años después, cuando Yoneda y Horiuchi^[3]

tuvieron la ingeniosa idea de aplicar la geometría de reflexión total para producir la excitación de las emisiones de fluorescencia de rayos X, de los átomos presentes en una pequeña cantidad de material depositada sobre un reflector (Figura 1). Esta idea se materializó en unos pocos, pero innovadores, trabajos durante la década de los 70 y principios de los 80.^[4,5,6] Estos trabajos supusieron la aparición formal de la, desde entonces denominada, fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) en el campo de la espectrometría de rayos X.

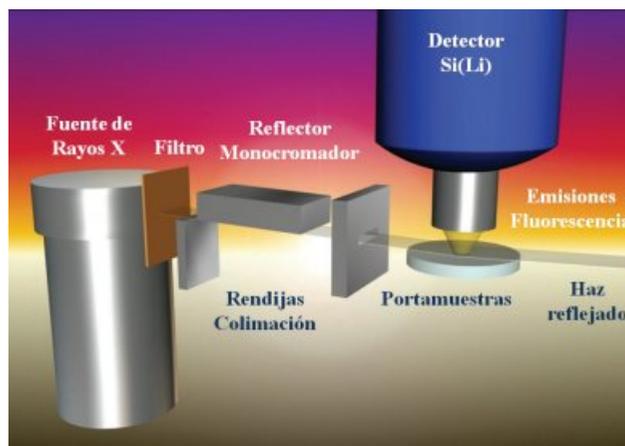


Figura 1. Esquema básico de la geometría de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF).

La aparición de la técnica de TXRF permitió que la espectrometría de rayos X, relegada desde la década de los años 60 principalmente al análisis de elementos mayoritarios, pudiese volver a introducirse, con más éxito, en el campo del análisis químico a niveles traza y ultra-traza utilizando, para ello, metodologías conceptualmente más simples. Pero este hecho se produjo alrededor de un siglo después de las innovadoras investigaciones de Bunsen y Kirchhoff relativas al uso de las técnicas de llama para el análisis espectroscópico. El continuo desarrollo tecnológico, minimización de costos instrumentales, estandarización e incorporación rutinaria a la práctica totalidad de las medidas analíticas a niveles micro (0.01 - 1%), traza (0.1-100 ppm, mg/Kg) y ultra traza (inferior a 100 ppb, $\mu\text{g/Kg}$) de las técnicas de absorción atómica (Atomic



R. Fernández- Ruiz

Universidad Autónoma de Madrid.
Servicio Interdepartamental de Investigación.
Campus de Cantoblanco. Facultad de Ciencias.
Avd. Tomas y Valiente, 7. 28049, Madrid
C-e: ramon.fernandez@uam.es
Recibido: 06/11/2009. Aceptado: 03/12/2009.

Absorption Spectroscopy, AAS) y plasma (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS) durante ese largo periodo, sumado a la errónea asociación de la TXRF con la XRF convencional y, adicionalmente, al reto intelectual que supone para el investigador romper con más de 100 años de memoria científica, han propiciado que la incorporación real de la TXRF haya sido lenta y, aún en la actualidad, poco conocida y extendida. Por otra parte, las continuas mejoras de la técnica de ICP-MS, en particular con el desarrollo de las celdas de colisión para la minimización de especies interferentes, junto al mayor coste de la instrumentación de TXRF, que no su mantenimiento, han contribuido a su estancamiento.^[7] Hasta hace poco tiempo, el mayor inconveniente que tenía la técnica de TXRF era su elevado coste. Pero esa barrera, que ha sido quizás la principal razón que ha impedido la universalización de la TXRF frente a técnicas como AAS o ICPS, ha empezado a verse reducida. La aparición de nuevas tecnologías de generación de rayos X mediante microfuentes de alto flujo, sistemas ópticos de rayos X mediante policapilares y detectores de alta resolución y capacidad de conteo del tipo SDD (Silicon Drift Detector) han permitido la minimización progresiva de los costos de la instrumentación de TXRF. De hecho ya han aparecido en el mercado equipos de TXRF compactos que utilizan estas nuevas tecnologías, como el S2 PicoFox (Bruker AXS, Alemania)^[8] o el NanoHunter (Rigaku, Japón)^[9] con un coste a partir de 60.000 €, en función de su equipamiento.^[10] Estos costos ya son competitivos frente a equipos convencionales de AAS o ICPS, lo que puede abrir las puertas a la TXRF en todas las esferas de aplicación analítica, tanto a nivel de investigación, como a nivel de control de producción industrial.

A pesar de esta situación, a nivel científico, la TXRF ha podido ir madurando debido principalmente a la realización de conferencias internacionales bianuales monográficas de la técnica. Las conferencias realizadas hasta el momento han sido cronológicamente las siguientes: 1986 en Geesthacht (Alemania), 1988 en Dormund (Alemania), 1990 en Viena (Austria), 1992 en Geesthacht (Alemania), 1994 en Tsukuba (Japón), 1996 en Dortmund (Alemania) y Eindhoven (Holanda), 1998 en Austin, Texas (USA), 2000 en Viena (Austria), 2002 en Madeira (Portugal), 2003 en Awaji Island, Hyogo (Japón), 2005 en Budapest (Hungria), 2007 en Trento (Italia) y 2009 en Goteborg (Suecia).

Hasta hoy, la TXRF ha comenzado a aplicarse con éxito para resolver múltiples problemas en matrices intrínsecamente difíciles dentro de numerosos campos científicos, como la medicina,^[11] las ciencias medioambientales,^[12] la arqueología,^[13] la física de materiales,^[14] la electrónica,^[15] la nanotecnología,^[16] el arte^[17] y la biología^[18] entre otros. Pero todavía es muy largo el camino que, dentro del campo de sus potenciales aplicaciones, queda por recorrer como demuestra la figura 2. Como podemos ver en esta, desde el pionero artículo de Yoneda y Horiuchi,^[3] en 1971, el número de publicaciones científicas relacionadas con la TXRF o sus aplicaciones fue muy escaso, prácticamente nulo, hasta 1985. Fue a partir de este año cuando empezaron a comercializarse los primeros equipos de TXRF, desarrollados en Alemania por Rich & Seifert, y la técnica comenzó a incorporarse realmente al ámbito científico internacional. La base de datos bibliográfica de la técnica alcanza, en la actualidad, alrededor de las 1200 publicaciones científicas internacionales. Este valor nos

indica que todavía son muchos los campos científicos donde la TXRF puede demostrar todavía su potencialidad. En la misma figura, también se muestra el número de publicaciones científicas anuales registradas en el mismo periodo temporal.

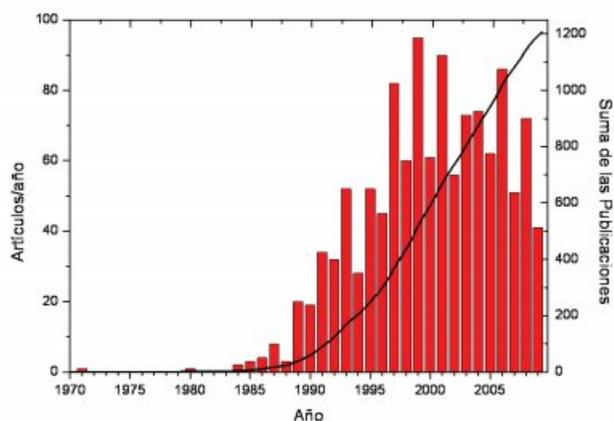


Figura 2. Número de artículos/año (Barras), y su suma (Línea), publicados en revistas internacionales con "TXRF o TRXRF" como palabras clave desde 1971 hasta hoy en día según ISI Web of Knowledge.

Como podemos apreciar, la evolución global de la productividad científica anual ha sido creciente desde el año 1985 hasta el año 2000, encontrándose estabilizada desde dicho año en un número alrededor de las 70 publicaciones internacionales/año. Los incrementos puntuales que se aprecian con una periodicidad bianual, coinciden con los años posteriores a las celebraciones de las conferencias internacionales de TXRF, debido a que las contribuciones científicas presentadas en dichas conferencias siempre han sido publicadas en números monográficos de la prestigiosa revista, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. A día de hoy, estos monográficos constituyen la mayor base bibliográfica de la técnica,^[19] junto al magnífico libro monográfico publicado por Reinold Klockenkämper.^[1]

Fundamentos Físicos de la TXRF

Cuando un haz de rayos X atraviesa un medio homogéneo, sigue una trayectoria recta. Pero al igual que la luz visible, si el haz de rayos X encuentra en su camino un nuevo medio, su trayectoria varía respecto a la original. Esto se traduce en que parte del haz de rayos X se reflejan hacia del primer medio y el restante se refracta dentro del segundo medio, como muestra la figura 3.

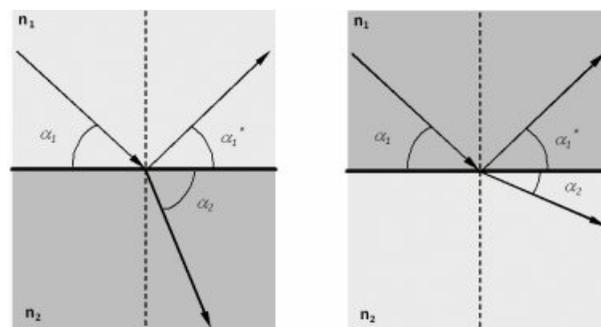


Figura 3. Reflexión y refracción de un haz de rayos X en función de los índices de refracción n de los medios que atraviesa. Izquierda $n_2 > n_1$ y derecha, $n_2 < n_1$.

Los ángulos de incidencia α_1 y refractado α_2 , definidos por el haz de rayos X respecto a la interfase, cumplen la conocida ley de Snell

$$n_1 \cos \alpha_1 = n_2 \cos \alpha_2 \tag{Ec.1}$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de los medios 1 y 2.^[20]

Para los rayos X, cualquier medio es ópticamente menos denso que el vacío y cualquier sólido ópticamente menos denso que el aire, es decir, $n_{\text{sólido}} < n_{\text{aire}} \sim 1$. Si el ángulo α_2 fuese cero, el haz refractado emergería tangencialmente a la interfase. Por lo tanto, debe existir un *ángulo crítico* para el haz incidente, $\alpha_1 = \alpha_c$, donde el haz refractado adquiera un ángulo $\alpha_2 = 0$. Según la ley de Snell (Ec.1) y teniendo en cuenta que $n_{\text{aire}} \sim 1$.

$$\cos \alpha_c = n_{\text{sólido}} \tag{Ec.2}$$

El índice de refracción del sólido $n_{\text{sólido}}$ tiene el valor complejo

$$n_{\text{sólido}} = 1 - \delta - i\beta \tag{Ec.3}$$

donde i es la unidad imaginaria $\sqrt{-1}$ y los parámetros δ y β son los parámetros de dispersión y absorción del material respectivamente.^[1] Estos parámetros intrínsecos del material se pueden estimar, en una primera aproximación, mediante las ecuaciones

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_e \rho \frac{Z}{A} \lambda^2 \tag{Ec.4}$$

y

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu_m \rho \tag{Ec.5}$$

donde N_A es el número de Avogadro, r_e es el radio del electrón, ρ es la densidad, A es el peso molecular, Z es el número atómico, λ es la longitud de onda del haz primario de rayos X y μ_m es el coeficiente de absorción másico del material respectivamente.^[21] Si a partir de la ecuación 2, realizamos un desarrollo de Taylor a la función coseno y el resultado lo igualamos a la parte real del índice de refracción del sólido obtenemos una expresión que permite estimar el valor del ángulo crítico de cualquier material en la forma

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \approx \frac{1.65}{E} \sqrt{\frac{\rho Z}{A}} \tag{Ec.6}$$

donde E es la energía del haz primario de rayos X.

Para ángulos de incidencia inferiores a α_c la ley de Snell no da valores reales para el ángulo de refracción α_2 . En este caso, el haz de rayos X prácticamente no penetra en el segundo medio y la interfase se comporta como un espejo cercano al ideal, reflejando completamente el haz incidente hacia el primer medio. Esta condición es conocida en óptica como *reflexión total*. La figura 4 muestra el comportamiento de la reflectividad $R(\alpha)$ de distintos materiales alrededor de su ángulo crítico para fotones de rayos X.^[1]

De este modo, para ángulos inferiores al ángulo crítico, el haz incidente interfiere constructivamente con el haz reflejado, generando un campo de ondas estacionarias de rayos X (XSW)^[22] como el que muestra la figura 5.

El fenómeno de interferencia constructiva generado en el campo XSW lleva implícito que la intensidad en su interior se

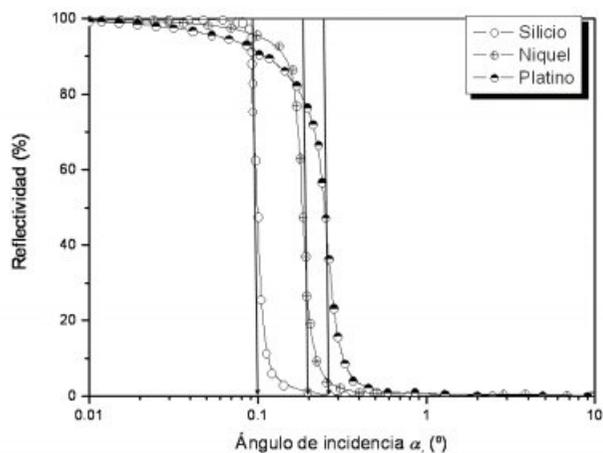


Figura 4. Reflectividad del Si, Ni y Pt respecto al ángulo de incidencia α_i de un haz de rayos X de Mo K α (17.4 keV). Los ángulos críticos de cada material están señalados mediante las líneas verticales.

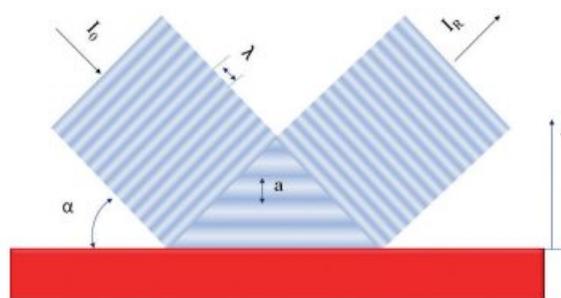


Figura 5. Sección transversal del campo de ondas estacionarias sobre la superficie de un reflector por debajo del ángulo crítico de reflexión total.

amplifique. De este modo, en promedio, la intensidad de excitación en geometría de TXRF es del orden del doble que en la XRF convencional. Otra forma de entender esta amplificación es considerando que los átomos presentes se ven excitados tanto por el haz incidente como por el haz reflejado. A la sección transversal del campo de ondas estacionario se le conoce como "triángulo mágico".

Intensidad de la señal de TXRF

Bedzyk *et al*^[23] dedujeron en 1989 una ecuación general para la distribución de intensidad de rayos X, $I(\alpha, z)$ dentro del campo XSW, en función de su dependencia angular α y de su posición z por encima del reflector. La forma de esta distribución viene dada por la expresión

$$I(\alpha, z) = I_0 \left[1 + R(\alpha) + 2\sqrt{R(\alpha)} \cos\left(\frac{2\pi z}{a} - \phi(\alpha)\right) \right] \tag{Ec.7}$$

donde I_0 es la intensidad del haz primario, el argumento del coseno es la diferencia de fase entre las ondas incidentes y reflejadas, desglosada en dos componentes; una distancia espacial $2\pi z/a$ y un desplazamiento de fase $\phi(\alpha)$ que solo ocurre en la región angular de reflexión total, y viene definido por

$$\phi(\alpha) = \arccos \left[2 \left(\frac{\alpha}{\alpha_c} \right)^2 - 1 \right] \tag{Ec.8}$$

y finalmente $R(\alpha)$ que es la reflectividad asociada al material utilizado como reflector para cada ángulo de incidencia α .

Si dentro de este campo XSW se introduce una muestra problema de grosor s , sus átomos serán excitados tal que la intensidad de sus emisiones de fluorescencia será proporcional a la intensidad de dicho campo. De este modo y salvo constantes, la intensidad de emisión de fluorescencia para cada átomo presente se obtendrá mediante la integración de $I(\alpha, z)$ (Ec. 7) entre los límites 0 y s de z , para cada ángulo de incidencia α . La figura 6 muestra la distribución de intensidad para una muestra con un grosor típico de 500 nm depositada sobre un reflector de Si.

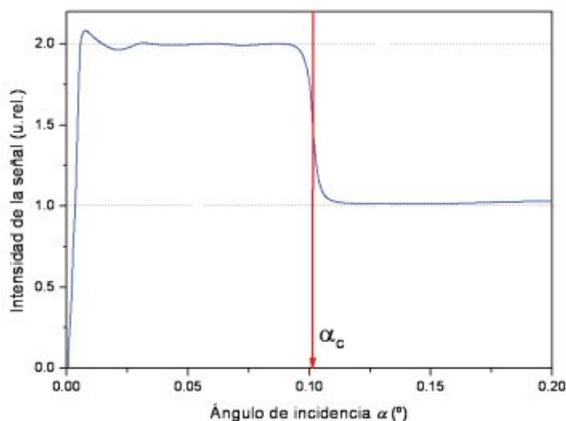


Figura 6. Intensidad de la señal de fluorescencia respecto al ángulo de incidencia para un átomo depositado sobre un reflector de Si con un grosor típico de 500 nm.

Como podemos apreciar, por debajo del ángulo crítico del reflector α_c , condición de medida de TXRF, la intensidad de la emisión de fluorescencia es del orden del doble que para ángulos superiores, condición de medida de XRF.

Intensidad de la señal del fondo espectral

Consideremos ahora la contribución al fondo espectral del reflector portamuestras, considerándolo como infinitamente grueso, ópticamente plano y homogéneo. En este caso, la intensidad del campo de ondas evanescentes que penetra en el reflector viene dada por la ecuación

$$I(\alpha, z) = I_0 \left[1 + R(\alpha) + 2\sqrt{R(\alpha)} \cos(\phi(\alpha)) \right] \exp\left(-\frac{z}{z_e}\right) \quad \text{Ec.9}$$

donde el nuevo parámetro z_e o profundidad de penetración, se define como la profundidad que un haz de rayos X penetra en un medio homogéneo, tal que su intensidad se reduce un factor $1/e$ (37 %) de su intensidad inicial.^[24] Cabe destacar que en condición de reflexión total la penetración de la onda evanescente es solo de unos pocos nanómetros y permanece prácticamente constante para ángulos inferiores al ángulo crítico. La figura 7 muestra el comportamiento de la penetración de un haz de rayos X en los alrededores del ángulo crítico para diferentes materiales reflectores.

Retomando el problema de la contribución del fondo espectral del reflector, la ecuación 9 nos indica que, hasta una determinada profundidad z del reflector, el haz incidente puede inducir señales de fluorescencia de sus elementos constituyentes. Naturalmente, la intensidad de la señal emitida será proporcional a la intensidad incidente a dicha profundidad. Como antes, la suma de todas las señales emitidas por los átomos del reflector, vendrá dada por la integración de la

ecuación 9, entre los límites cero y menos infinito en z . La figura 8 muestra la dependencia de la intensidad de la señal de fluorescencia K_α del Si, asociada a un reflector de dicho material, respecto al ángulo de incidencia del haz primario.

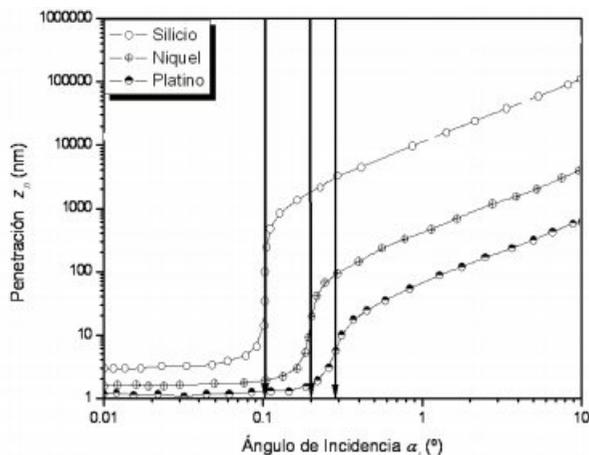


Figura 7. Profundidad de penetración de un haz de rayos X de energía 17.44 keV (Mo K_α) para tres materiales diferentes, Si, Ni y Pt.

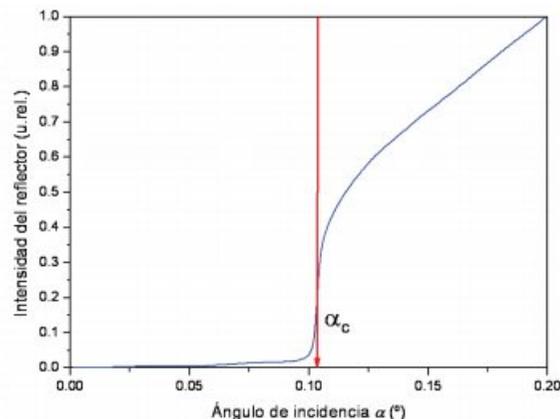


Figura 8. Intensidad de la señal de fluorescencia K_α del Si del reflector respecto al ángulo de incidencia de un haz incidente de rayos X de 17.44 keV (Mo K_α).

Como podemos apreciar en la figura 8, por debajo del ángulo crítico, la contribución del fondo espectral proveniente del reflector disminuye muy rápidamente debido, entre otras cosas, a que la intensidad del haz de rayos X incidente se ve reflejado casi en su totalidad y la poca intensidad remanente penetra solo unos pocos nanómetros en el material reflector (ver figura 7). Para ángulos superiores al ángulo crítico la contribución del fondo espectral aumenta rápidamente de forma lineal. La disminución de la intensidad del fondo espectral es de un factor 500 entre trabajar en condición de reflexión total o no. Si a esta disminución del fondo le sumamos el factor doble de amplificación de la señal del elemento depositado sobre su superficie, la relación señal ruido obtenida en condición de TXRF respecto a XRF convencional es hasta 3 órdenes de magnitud superior. De esta manera, el incremento de sensibilidad resultante permite a la TXRF detectar masas de solo unos pocos picogramos, sobre la superficie del reflector. La figura 9 muestra la composición de ambos efectos en los alrededores del ángulo crítico del material reflector.

De este modo, si el ángulo de medida α_{medida} se fija alrede-

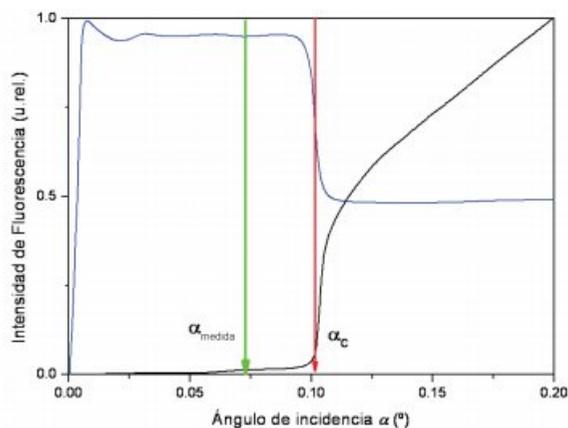


Figura 9. Intensidad de la señal de fluorescencia combinada con la señal de fondo del reflector portamuestras de Si en los alrededores de la condición de ángulo crítico.

Por debajo de un 70 % del ángulo crítico,^[1] las medidas espectrales que se obtengan para un material depositado sobre la superficie del reflector aprovecharán la suma de ambos efectos, permitiendo analizar los elementos presentes con la mejor relación señal-ruido y con los límites de detección más bajos que la espectrometría de rayos X es capaz de obtener a día de hoy. Desde el punto de vista físico, este es el principal factor diferenciador de la TXRF respecto a la XRF convencional.

Fundamentos Analíticos de la TXRF

La TXRF es una técnica micro-analítica, debido a que su geometría de excitación (Figura 1) permite analizar solo pequeñas cantidades de muestra, del orden de 0.1 a 100 microgramos, depositada adecuadamente sobre un reflector. La muestra se deposita en forma de capa delgada con un grosor comprendido entre 0.1 y 10 μm de grosor dependiendo del tipo de matriz analizada.^[25] En estas condiciones, los efectos de absorción y de excitación secundaria son despreciables y se puede aplicar el modelo de lámina infinitamente delgada a la hora de evaluar las intensidades de fluorescencia de rayos X obtenidas. La gran ventaja que implica este hecho es que en el proceso de cuantificación mediante TXRF pueden despreciarse, en la gran mayoría de los casos, los siempre problemáticos *efectos matriz*. Desde el punto de vista analítico, esta es con diferencia la mayor ventaja que la TXRF presenta respecto a la XRF convencional.

Calibración en TXRF

Como consecuencia de poder obviar el efecto matriz, las sensibilidades relativas elementales en TXRF presentan un carácter universal, independientemente de la matriz analizada, para cada equipo instrumental. Evaluar las sensibilidades relativas de un instrumento de TXRF es una tarea relativamente sencilla. La figura 10 muestra un espectro de TXRF de la deposición sobre un reflector de cuarzo de 10 microlitros de una disolución de un patrón multielemental donde la concentración de cada uno de sus elementos es de 1 ppm ($\text{ng}/\mu\text{L}$). De este modo, la masa neta depositada de cada elemento es de 10 nanogramos.

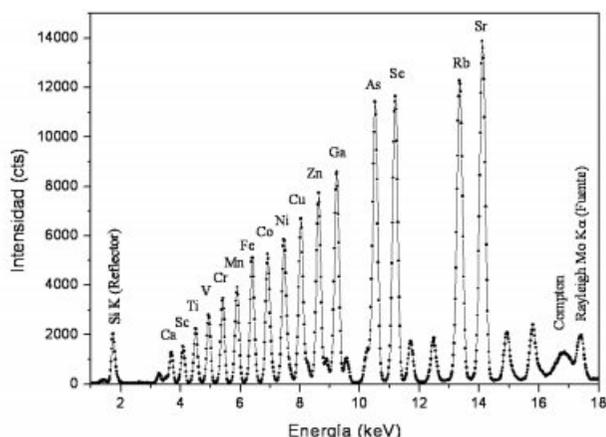


Figura 10. Espectro de TXRF de una disolución de patrones monoelementales donde la masa depositada de cada uno de los elementos es de 10 nanogramos para un haz incidente de rayos X de Mo $K\alpha$ y un tiempo de adquisición de 300 s. Las transiciones señaladas corresponden a las líneas $K\alpha$ de cada uno de los elementos.

A partir de patrones certificados, donde la masa absoluta de elemento depositado pueda ser conocida, es fácil calcular las sensibilidades relativas elementales de cada elemento. La figura 11 muestra las sensibilidades relativas, así como el rango de elementos cuantificables, de uno de los equipos de TXRF (EXTRA-II, Rich & Seifert, Alemania) ubicados en nuestro laboratorio.

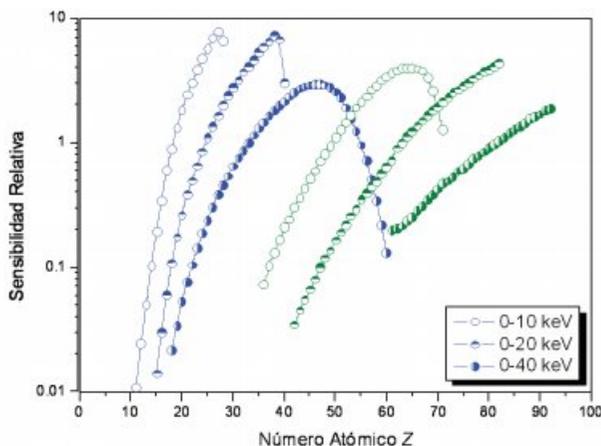


Figura 11. Sensibilidades relativas obtenidas para tres fuentes de excitación, 10 keV ($W\text{L}\alpha$), 20 keV ($\text{MoK}\alpha$) y 40 keV ($W35$), y dos tipos de transiciones, líneas K (azul) y líneas L (verde), obtenidos por el equipo de TXRF EXTRA-II.

Un espectro de TXRF presenta normalmente señales adicionales a los átomos de la muestra analizada. En particular, en la figura 10 podemos observar la señal asociada al Si del portamuestras de cuarzo y las señales Compton y Rayleigh dispersadas asociadas a la fuente de rayos X utilizada.

Rango elemental

Respecto al rango elemental que la TXRF puede abordar, todos los elementos con $Z > 13$ pueden ser analizados disponiendo de las fuentes de excitación adecuadas. Los elementos con números atómicos inferiores a $Z = 13$ no se pueden determinar en equipos convencionales de TXRF o de EDXRF, debido a que sus emisiones de fluorescencia son de tan baja

energía que se ven absorbidas rápidamente en su camino desde el reflector hasta el detector. Con el fin de aumentar el rango elemental de la técnica de TXRF a elementos más ligeros se han realizado varias aproximaciones instrumentales principalmente por el grupo de Wobrauschek y Strelí en el AtomInstitut de Viena. Este grupo ha conseguido desarrollar recientemente una cámara especial de TXRF, conocida como "Wobi-module", que es capaz de trabajar a vacío. Con este módulo, utilizando un detector de ventana ultrafina con gran capacidad de contaje, tipo SDD, junto a una fuente de Cr o una línea de sincrotrón, con el fin de optimizar la excitación de las bajas energías, es posible llegar a analizar mediante TXRF elementos ligeros como B, C, N, O, F, Na y Mg, con límites de detección en el rango de los nanogramos.^[26]

Cuantificación mediante TXRF

Una vez definidas las sensibilidades relativas de un determinado instrumento de TXRF, estas permanecen invariantes durante años y solo es necesaria su modificación cuando se cambia el sistema de detección o se varía la geometría. En estas condiciones la TXRF muestra toda su potencialidad a la hora del análisis químico, debido sobre todo a su simplicidad.

La *cuantificación mediante TXRF* viene dada por la relación lineal

$$C_x = C_{ref} \frac{N_x S_{ref}}{N_{ref} S_x} \quad \text{Ec.10}$$

donde C_x y C_{ref} son las concentraciones del elemento x y del estándar interno ref ; N_x y N_{ref} son sus *intensidades netas* y finalmente, S_x y S_{ref} son sus *sensibilidades relativas* respectivamente. Como muestra la ecuación 10, el método de cuantificación más indicado para la técnica de TXRF, es el de *estándar interno*. Este método se basa en la adición de una alícuota de un patrón monoelemental de concentración conocida, que no se encuentre presente en la muestra problema. De este modo, la simple deposición de una alícuota sobre un reflector, como muestra la figura 12, es suficiente para poder cuantificar los elementos presentes en la disolución.

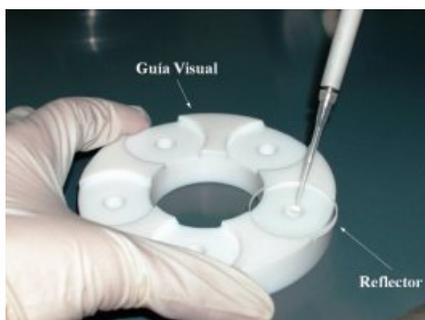


Figura 12. Deposición final de una alícuota de disolución problema sobre un reflector de cuarzo.

El volumen de muestra depositada puede aumentarse o disminuirse, bajo ciertos límites impuestos por la técnica,^[25] para conseguir el mejor ratio de contaje en el proceso de adquisición del espectro.

En estas condiciones, el rango de concentraciones cuantificables por la TXRF se encuentra comprendido entre las pocas ppb's y las miles de ppm's, con un rango dinámico de análisis de 10^5 . Este método puede aplicarse sobre muestras

líquidas directamente. Para muestras sólidas, al igual que en las técnicas de AAS o ICPS, es necesaria su digestión previa. Además, la TXRF permite el análisis cualitativo y la evaluación de las proporciones másicas de los elementos presentes para masas de muestras sólidas del orden de microgramos.

Una de las mayores ventajas del análisis mediante fluorescencia de rayos X por dispersión de energía en general y por TXRF en particular, es que permite la inspección cualitativa simultánea de la huella atómica del material estudiado. Esta característica le permite poder realizar fácilmente el seguimiento de procesos mediante el estudio comparativo de sus espectros, en cada una de sus fases. Esta habilidad, junto a su carácter micro-analítico, permite a la TXRF ser una herramienta adecuada para la toma rápida de decisiones en análisis forenses o en autenticación de obras de arte, por poner algún ejemplo. El aspecto más destacado se encuentra en la capacidad de autodiagnóstico del proceso de análisis de muestras complejas. Como ejemplo, la figura 13 muestra su versatilidad en el diagnóstico de un proceso de digestión de una muestra de catalizador tipo TWC real (SRM-2557).

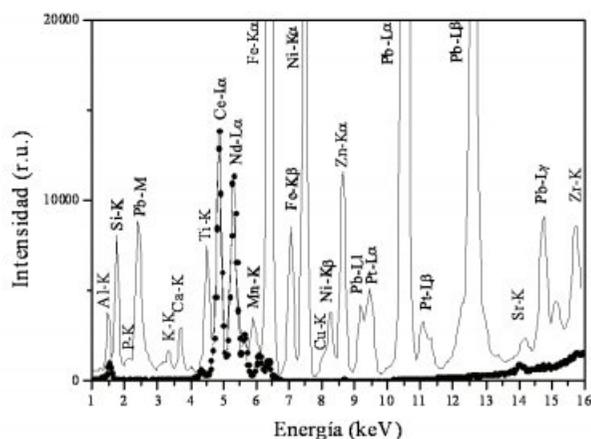


Figura 13. Espectros cualitativos del material de referencia SRM-2557 antes de digerir (líneas) y del residuo sólido de la digestión (puntos) normalizados a la señal de Ce.

En este caso, con el fin de evaluar las recuperaciones elementales obtenidas en el proceso de digestión llevado a cabo, se realizó el análisis cualitativo del material de referencia antes de ser digerido (líneas) y del residuo sólido insoluble resultante del proceso de lixiviación (puntos).^[27] Como se puede deducir rápidamente de la comparativa de los espectros, la lixiviación fue completa para la gran mayoría de los elementos detectables en el material de referencia, salvo para el Ce, Nd y parcialmente para el Al y el Sr. La capacidad de poder analizar fases líquidas o sólidas directamente, permiten a la TXRF conocer de donde se parte en la muestra analizada, que sucede con la muestra en el proceso de preparación y/o manipulación química y, finalmente, a donde se llega en el análisis final. Es un hecho que hoy en día son pocas las técnicas que pueden ofrecer esta versatilidad analítica. Por otra parte, el carácter microanalítico inherente a la TXRF puede ser una ventaja, para realizar determinado tipo de estudios, pero también un inconveniente, a la hora de evaluar adecuadamente una muestra muy heterogénea. En este tipo de muestras, al igual que en cualquier otra técnica analítica, la importancia del muestreo y de la correcta homogeneización y preparación es fundamental.

Campos de aplicación de la TXRF

En el campo medioambiental, la TXRF se ha aplicado en multitud de matrices, con el fin de realizar estudios de control de la polución. En este campo, la TXRF es una técnica especialmente adecuada para el análisis de todo tipo de aguas. Prácticamente sin preparación previa y a niveles de ppb's, se pueden analizar aguas potables,^[28] de ríos^[29] o de lluvia.^[30] Las aguas de mar, o de lodos contaminados, también pueden ser analizadas directamente a niveles de ppm's, o de ppb's, realizando previamente una eliminación de la materia en suspensión, o una eliminación de las sales mayoritarias.^[31] Por otra parte, el análisis de la contaminación atmosférica, debida a las partículas en suspensión en forma de aerosoles, es un apartado donde la TXRF ha comenzado a aplicarse con resultados bastante satisfactorios. Las partículas de aerosol se pueden recolectar en las estaciones de prospección medioambiental sobre filtros de papel, con distinto tamaño de poro, que son fácilmente digeribles en medios ácidos. Pero las aplicaciones más recientes, se basan en el uso de impactadores de cascada, que permiten la deposición directa, de las distintas fracciones del aerosol, sobre los portamuestras de TXRF.^[32] Desde el punto de vista de la monitorización medioambiental, el análisis de plantas y sedimentos es un campo donde la TXRF también ha hecho su aparición. Recientemente se acaba de presentar un trabajo donde se aplican diversas técnicas, entre ellas la de TXRF, para abordar el problema de la inducción de uranio en los cultivos realizados sobre terrenos de minas de este material en Hungría.^[33] También, muy recientemente, se ha aplicado la TXRF en el estudio de distintas especies arbóreas como bioindicadores de contaminación.^[34]

En el campo biomédico, la TXRF también ha hecho acto de presencia, resolviendo problemas, donde la cantidad de material es crítica. Como es bien sabido, tanto el defecto, como el exceso de determinados elementos traza afectan a la funcionalidad de los sistemas biológicos. Por esta razón, el campo de conocimiento biomédico puede encontrar un poderoso aliado en la TXRF. El número de aplicaciones es cada vez más extenso; se han puesto a punto metodologías para el análisis por TXRF de sangre,^[35] orina,^[36] fluidos amnióticos^[37] y diversos tipos de tejidos con interés médico, particularmente en dos campos de interés, el Alzheimer^[38] y el Cáncer.^[11,18]

En el campo de aplicaciones industriales, la TXRF es donde más ha conseguido introducirse hasta el momento. Particularmente en el campo de la microelectrónica mediante el desarrollo de técnicas de caracterización de láminas delgadas, así como en el estudio de impurezas en los wafers utilizados en microelectrónica, tanto de forma directa,^[39] como utilizando técnicas de descomposición mediante vapor (VPD-TXRF).^[40] Por otra parte, la TXRF ha demostrado su versatilidad en el análisis de control de procesos catalíticos, en situaciones complejas, como son los catalizadores de tres vías reales (TWC) utilizados en los automóviles actuales.^[27] La industria de síntesis de nuevos materiales, como la fase mixta niobato tantalato de litio (LNT)^[14] o las disoluciones sólidas de CuInSe:Ga,^[41] también se ha beneficiado de la versatilidad de la TXRF para el estudio estequiométrico de dichos compuestos. Por otro lado, la TXRF también ha abordado el análisis de productos relacionados con la industria de consumo. Son muy interesantes las aplicaciones desarrolladas en la

industria vinícola para el análisis de metales contaminantes en vinos,^[42] o en la industria petrolera en el análisis de los procesos de fraccionamiento de crudos.^[43]

En el campo de las aplicaciones Arqueológicas, la TXRF también se ha incorporado en distintas facetas. Un *review*, realizado por Alex Von Bohlen recientemente, muestra la versatilidad de la TXRF a la hora de abordar problemas arqueológicos complejos.^[44] El análisis de pinturas y tintas en manuscritos es un campo donde la TXRF también ha demostrado su eficacia a la hora de identificar falsificaciones o metodologías particulares de los autores.^[17] En el campo de la cerámica arqueológica, las primeras aplicaciones de la TXRF fueron desarrolladas por el grupo del laboratorio de TXRF del Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid.^[45] El grupo de la Unidad de Arqueometría del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia, realizó recientemente una interesante comparativa de diversas técnicas de XRF, entre ellas la TXRF, en su aplicación a problemas arqueológicos.^[46]

Conclusiones y Perspectivas

En la actualidad, la TXRF es una técnica instrumental que aún se encuentra en continua expansión, tanto desde el punto de vista de desarrollo, implementación y mejora instrumental, como en el de sus aplicaciones en todos los campos del conocimiento científico. Sus características analíticas básicas, la convierten en una técnica muy versátil, capaz de abordar el análisis de matrices complejas con relativa facilidad.

Los campos de aplicación, donde la TXRF puede aportar su granito de arena, son todavía muchos. Su aplicación a la resolución de problemas biomédicos, biológicos y bioquímicos, es un campo abierto, donde la TXRF todavía puede ayudar notablemente al entendimiento de los problemas que surgen a nivel de cito-toxicidad, a nivel de vectores farmacológicos, o a nivel de procesos de balance químico en sistemas celulares. El campo de la física de materiales, en particular de la física de superficies, es uno de los apartados del conocimiento que más se puede beneficiar de las peculiaridades de las señales de TXRF en los alrededores del ángulo crítico. En el campo medioambiental, las aplicaciones todavía pueden extenderse para abordar problemas de especiación química respecto al tamaño de partículas en aerosoles, suelos y sedimentos. La nanociencia y la nanotecnología, es un campo donde la TXRF, está empezando a ayudar a resolver los problemas analíticos inherentes a dichos sistemas. En particular, el desarrollo de metodologías de análisis cuantitativo directo de sólidos por TXRF iniciado en nuestro laboratorio, está empezando a dar sus frutos en el campo de los sistemas nanométricos. Finalmente, la TXRF, a nivel internacional, está iniciando el complejo camino del aseguramiento de la calidad, según normas ISO.^[48] Este camino está aún por recorrer y en el futuro será un campo que deberá de desarrollarse para intentar conseguir unificar los criterios de normalización, estandarización y trazabilidad de los resultados de TXRF a nivel internacional.

Agradecimientos

El autor agradece a la Universidad Autónoma de Madrid y a la Comunidad Autónoma de Madrid la financiación del laboratorio a través del proyecto EIADES S2009AMB-1478.

Bibliografía

- [1] R. Klockenkämper. *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, Vol. 140* en Chemical Analysis Series. Wiley-Interscience, New York. **1997**.
- [2] A. H. Compton, *Philos. Mag.* **1923**, *45*, 1121–1131.
- [3] Y. Yoneda, T. Horiuchi, *Rev. Sci. Instrum.* **1971**, *42*, 1069–1070.
- [4] H. Aiginger, P. Wobrauschek, *Nucl. Instrum. Methods.* **1974**, *114*, 157–158.
- [5] H. Aiginger, P. Wobrauschek, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 852–855.
- [6] H. Schwenke, J. Knoth, *Nucl. Instrum. Methods.* **1982**, *193*, 239–242.
- [7] R. Fernández-Ruiz. *Aplicación de la Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) al análisis composicional de cerámicas arqueológicas*. Ediciones de la UAM, Madrid, **2008**.
- [8] <http://www.bruker-axs.de/index.php?id=s2picofox>
- [9] <http://www.rigaku.com/xrf/nanohunter.html>
- [10] K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken, *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*. Wiley, England. **2004**.
- [11] M. L. Carvalho, T. Magalhães, M. Becker, A. von Bohlen. *Spectrochim. Acta Part B.* **2007**, *62*, 1004–1011.
- [12] R. Fernández-Ruiz, M. Furió, F. Cabello Galisteo, C. Larese, M. López Granados, R. Mariscal and J. L. G. Fierro. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5463–5469.
- [13] R. Fernández-Ruiz, M. García-Heras. *Spectrochimica Acta Part B.* **2008**, *63*, 975–979.
- [14] R. Fernández-Ruiz, V. Bermudez. *Spectrochimica Acta Part B* **2005**, *60*, 231–235.
- [15] C. Neumann, P. Eichinger. *Spectrochim. Acta Part B* **1991**, *46*, 1369–1377.
- [16] R. Fernández-Ruiz, R. Costo, M. P. Morales, O. Bomati-Miguel, S. Veintemillas-Verdaguer. *Spectrochimica Acta Part B.* **2008**, *63*, 1387–1394.
- [17] R. Klockenkämper, A. von Bohlen, L. Moens. *X-Ray Spectrom.* **2000**, *29*, 119–129.
- [18] R. Fernández-Ruiz, J. D. Tornero, V. M. González and C. A. Bedate. *Analyst.* **1999**, *124*, 583–585.
- [19] A. Von Bohlen. *Spectrochimica Acta Part B.* **2009**, *64*, 821–832.
- [20] Casas, J. (1994), *Óptica 7ª Ed.* (Ed. Justiniano Casas Peleaz), Zaragoza, **1994**.
- [21] R. Van Grieken, A. Markowicz. *Handbook of X-Ray Spectrometry. 2ª Edición, Practical Spectroscopy Series, Vol. 29*. Marcel Dekker, New York, **2002**.
- [22] Acrónimo de sus siglas en inglés X-ray Standing Wave.
- [23] M. J. Bedzyk, G. M. Bommarito, J. S. Schildkraut, *Phys. Review Letters*, **1989**, *62*, 1376–1379.
- [24] I. Szalóki, T. Utaka, Y. Tsuji, K. Taniguchi. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*, **1999**.
- [25] R. Klockenkämper, A. von Bohlen, *Spectrochim. Acta Part B.* **1989**, *44*, 461–469.
- [26] C. Strelí, P. Wobrauschek, G. Pepponi, N. Zoeger, *Spectrochim. Acta Part B.* **2004**, *59*, 1199–1203.
- [27] R. Fernández-Ruiz, C. Larese, F. Cabello Galisteo, M. López Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, *Analyst*, **2006**, *131*, 590–594.
- [28] A. Prange, J. Knoth, R. P. Stöbel, H. Bøddeker, K. Kramer, *Anal. Chim. Acta.* **1987**, *195*, 275–287.
- [29] A. Prange, H. Bøddeker, K. Kramer, *Spectrochim. Acta Part B.* **1993**, *48*, 207–215.
- [30] R. P. Stöbel, A. Prange, (1985). *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2880–2885.
- [31] A. Prange, A. Knöchel, W. Michaelis, *Anal. Chim. Acta.* **1985**, *172*, 79–100.
- [32] Niklaus Streit, Ernest Weingartner, Christoph Zellweger, Margit Schwikowski, Heinz W. Gaggeler, Urs. Baltensperger, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2000**, *76-1*, 1–16
- [33] A. Alsecz, J. Osan, S. Kurunczi, B. Alfoeldy, A. Varhegyi, S. Toeroek, *Spectrochim. Acta Part B.* **2007**, *62*, 769–776.
- [34] A. E. Sirito de Vives, S. Moreira, S. Brienza, J. G. Medeiros, M. Tomazello Filho, O. Zucchi, V. do Nascimento Filho, R. Barroso, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, **2007**, *579*, 494–498.
- [35] Yoshiko Matsuoka, Yoshinori Hosokawa, Masayuki Hino, Kouichi Tsuji, Sugimoto, Sumiyoshi-ku Osaka-shi, *Bunseki*, **2005**, *54(9)*, 749–753.
- [36] Ch. Zarkadas, A. G. Karydas, T. Paradellis, *Spectrochim. Acta Part B.* **2001**, *56*, 2505–2511.
- [37] M. L. Carvalho, P. J. Custodio, U. Reus, A. Prange, *Spectrochim. Acta Part B.* **2001**, *56*, 2175–2180.
- [38] L. M. Marco, E. D. Greaves, J. Alvarado, *Spectrochim. Acta Part B.* **1999**, *54*, 1469–1480.
- [39] David Hellin, Stefan De Gendt, Jens Rip, Chris Vinckier, *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability.* **2005**, *5(4)*, 639–651.
- [40] Ayako Shimazaki, Kunihiro Miyazaki, Tsuyoshi Matsuura, Shoko Ito, *Jap. J. Appl. Phys., Part 1*, **2006**, *45*, 9037–9043.
- [41] R. Fernández-Ruiz, J. P. Cabañero, E. Hernandez and M. León, *Analyst.* **2001**, *126*, 1797–1799.
- [42] M. L. Carvalho, M. A. Barreiros, M. M. Costa, M. T. Ramos, M. I. Marques, *X-Ray Spectrometry.* **1996**, *25(1)*, 29–32.
- [43] Nelson Ojeda, Eduardo D. Greaves, Jose Alvarado, Laszlo Sajó-Bohus, *Spectrochim. Acta Part B.* **1993**, *48*, 247–53.
- [44] A. Von Bohlen, *e-Preservation Science*, **2004**, *1*, 23–34.
- [45] M. García-Heras, R. Fernández-Ruiz, J. D. Tornero. *Journal of Archaeological Science.* **1997**, *24*, 1003–1014.
- [46] M. Ardid, J. L. Ferrero, D. Juanes, J. L. Lluch, C. Roldan, *Spectrochim. Acta Part B.* **2004**, *59*, 1581–1586.
- [47] C. Strelí, G. Pepponi, P. Wobrauschek, C. Jokubonis, G. Falkenberg, G. Zaray, J. Broekaert, U. Fittschen, B. Peschel, *Spectrochim. Acta Part B.* **2006**, *61*, 1129–1134.
- [48] R. Fernández-Ruiz, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8372–8381.

