

Fluorescencia de Rayos X

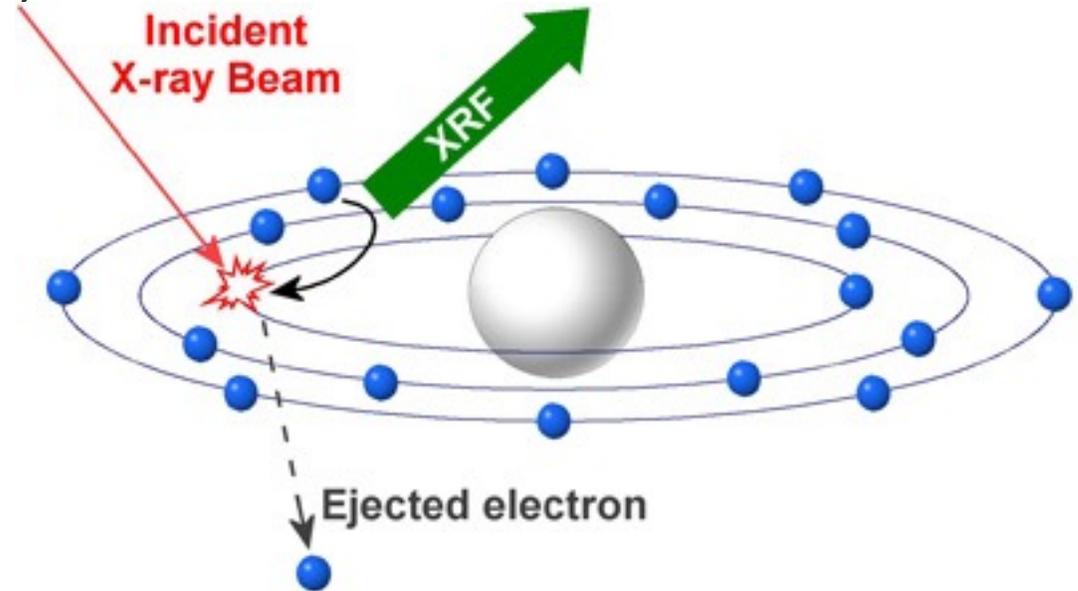


Química Analítica Inorgánica

FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La fluorescencia de rayos (XRF) es una técnica analítica que utiliza la interacción de los rayos X con la materia para determinar su composición elemental.

XRF puede ser usada en sólidos, líquidos, polvos



Wilhelm Conrad Röntgen



Físico Aleman

El 8 de noviembre de 1895 produjo y detectó la radiación eletromagnética (rango de los Rayos X o rayos Röntgen)

Primer premio Nobel de Física (1901)

En honor a sus contribuciones la IUPAC nombró al elemento 111 Roentgenium

Investigaba los efectos externos de tubos de vacío cuando pasa una descarga eléctrica a través

Experimentó con un tubo de Lenard's con una ventana de aluminio para que pudieran salir los rayos catódicos

Se adicionó una tarjeta para proteger al aluminio del campo electrostático

Röntgen observó que los rayos catódicos (invisibles) producían fluorescencia en la tarjeta (pintada con platinocianuro de bario)

- ✓ 2 semanas más tarde tomó la primera imagen usando Rayos X
- ✓ Tomó una imagen de la mano de su esposa Anna Bertha
- ✓ Cuando vio su esqueleto exclamó
“He visto mi muerte!!!”

Hoy en día Röntgen es considerado el padre de la radiología diagnóstica (especialidad médica que utiliza la imagenología para diagnósticos médicos)



¿Cómo se generan los rayos X?

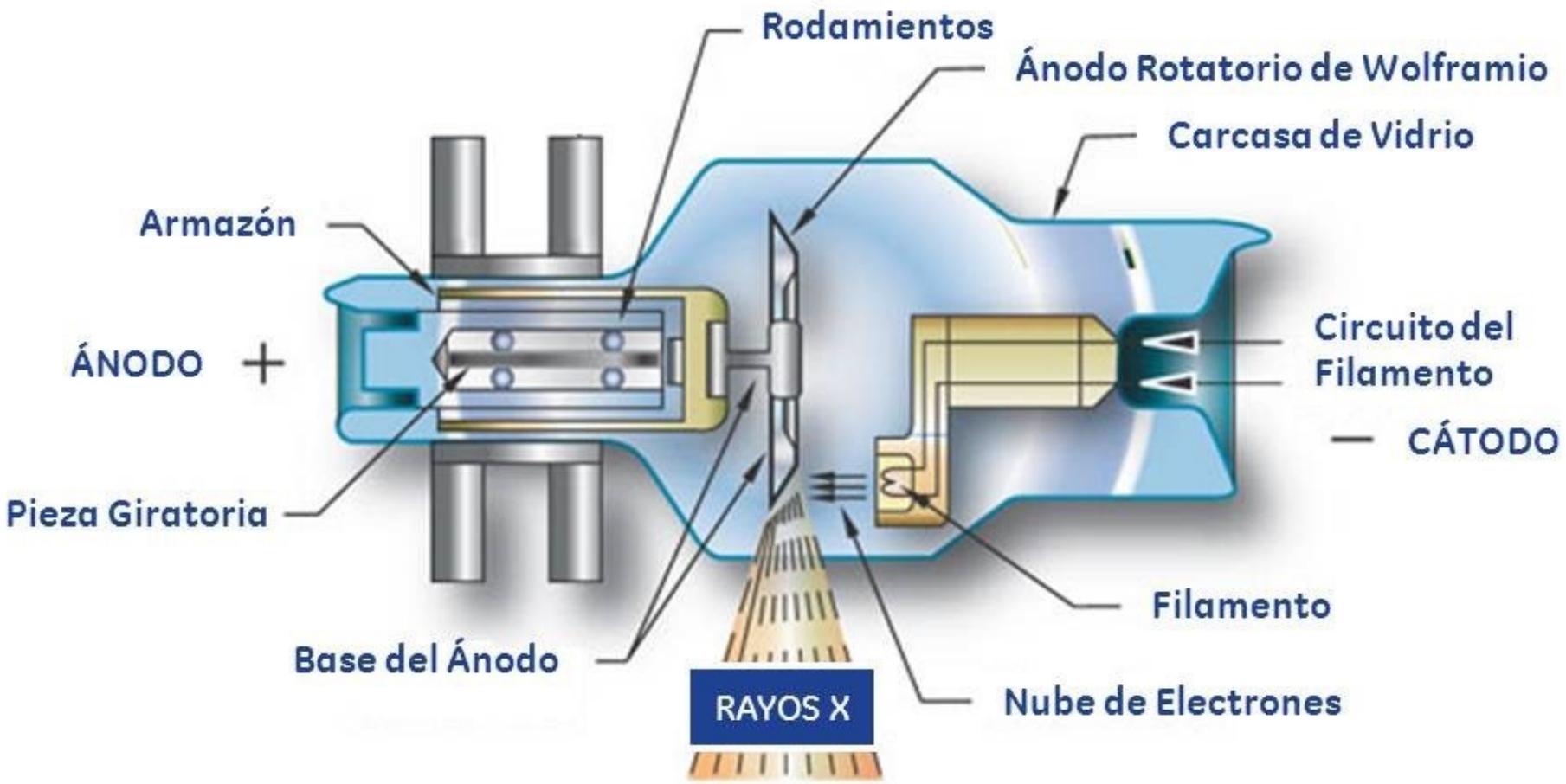
Se generan cuando la materia es irradiada por un haz de partículas cargadas de mucha energía (por ejemplo electrones) – Efecto fotoeléctrico

Se calienta un filamento para producir los electrones

Éstos se aceleran mediante un campo eléctrico muy alto (20-60 kV) y son dirigidos a un objetivo metálico (corriente eléctrica 5-100 mA)

Proceso muy ineficiente, la mayor parte de la energía se pierde como calor

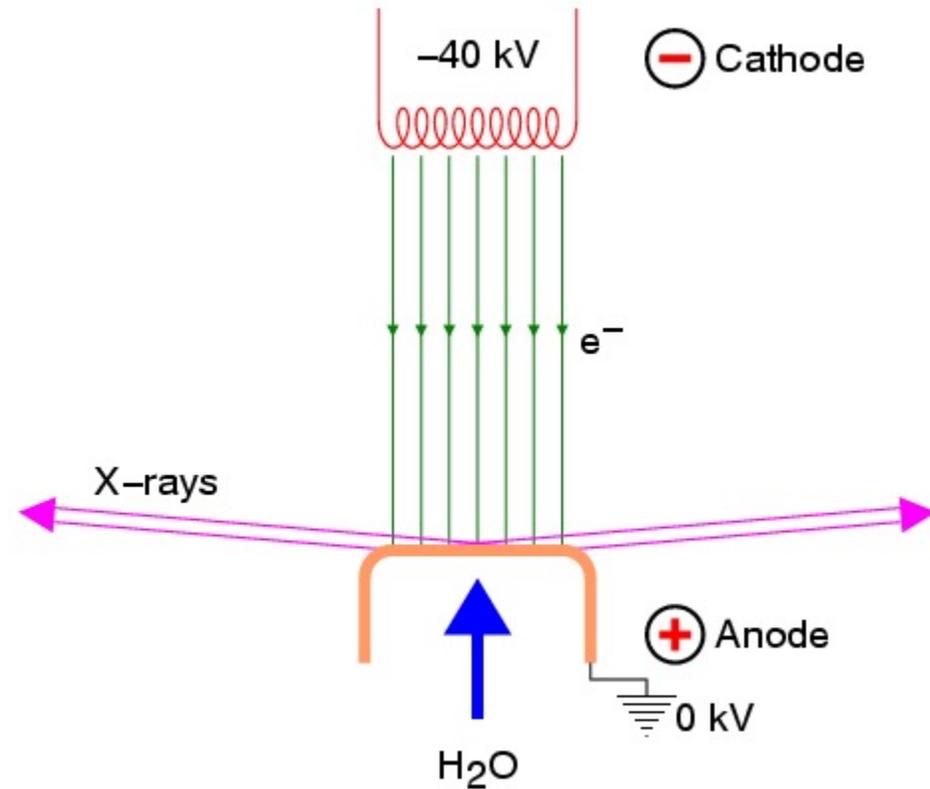
Por efecto fotoeléctrico se generan los Rayos X característicos del objetivo metal interpuesto a los electrones de alta energía



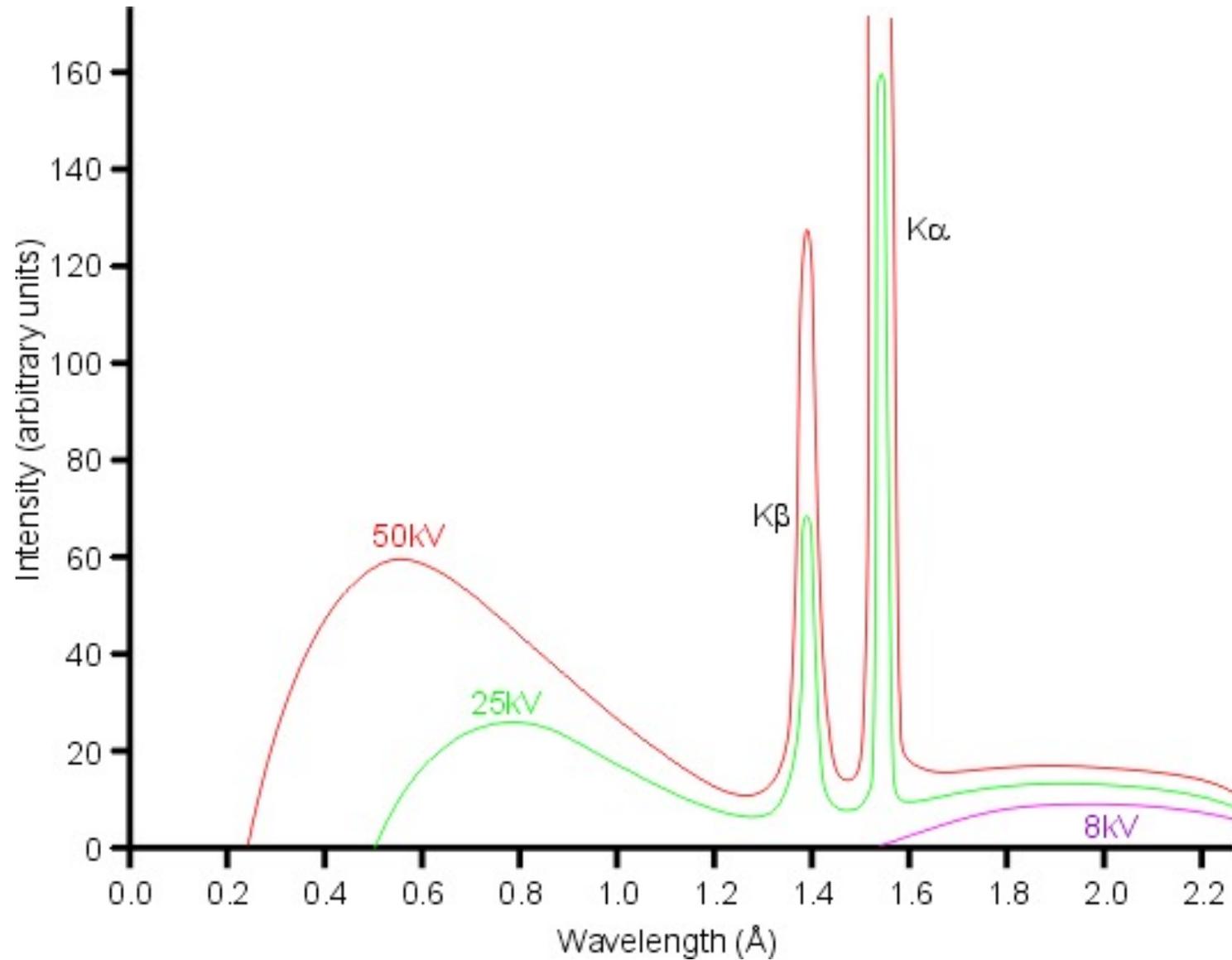


El esquema enfatiza los aspectos principales de operación de un tubo

Los rayos son generados en todas direcciones pero se utilizan los que salen a 60° con respecto a la superficie del ánodo



Espectro de energía de rayos X del Cu a diferentes kV



La pérdida de energía de los e- por colisiones se da por diferentes maneras

El resultado es la producción de un espectro continuo de rayos X conocido como “radiación blanca”.

La máxima energía perdida (E_{max}) determina la menor longitud de onda $\lambda(\min)$ que puede ser obtenida

$$E = eV = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde: e es la carga del electrón

V es el voltaje de aceleración

h la constante de Plank

c la velocidad de la luz

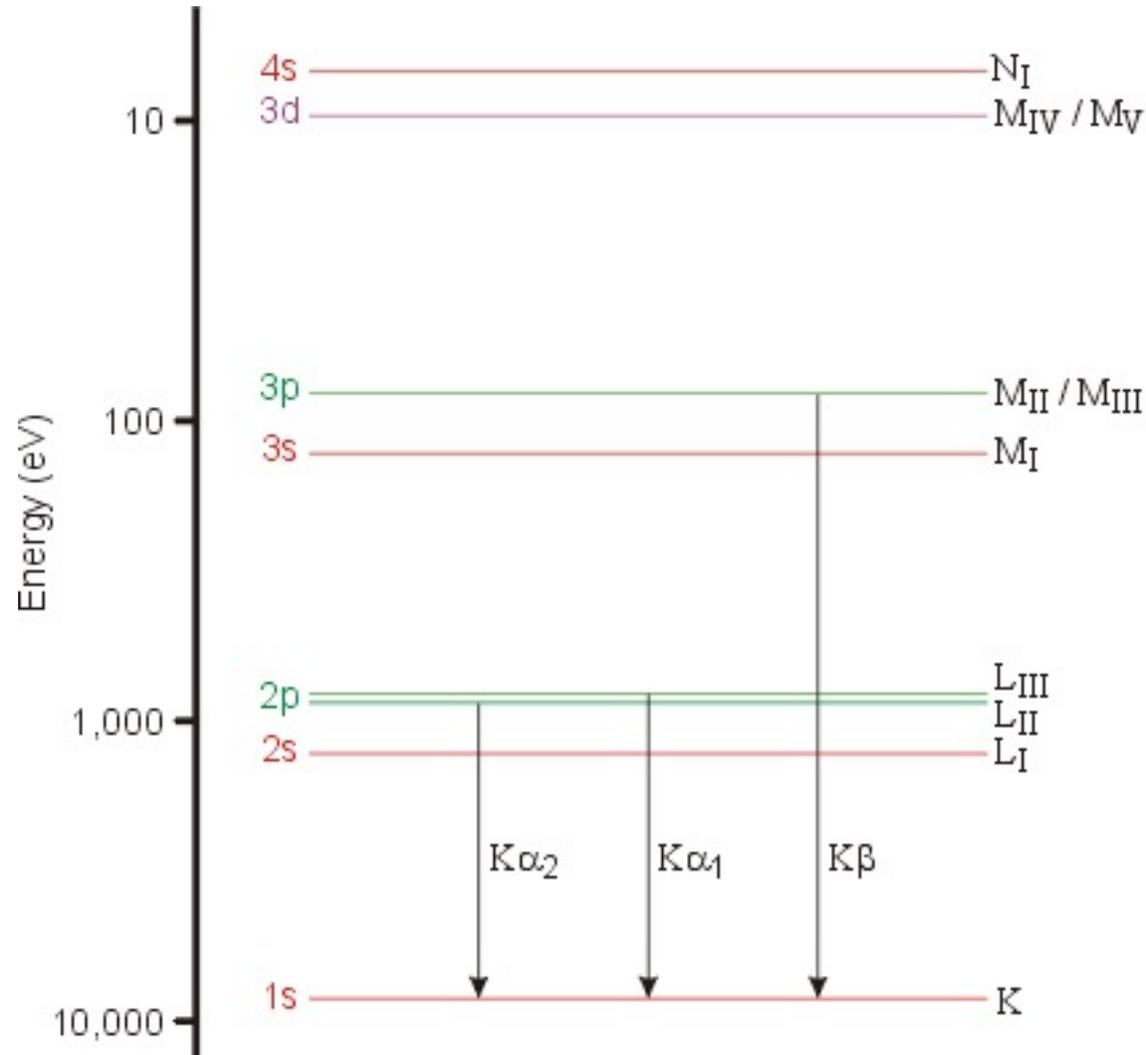
Entonces

$$\lambda = \frac{12.398}{V}$$

V en kV y λ en Angstroms

Radiación característica

Si la energía de los electrones es mayor a cierto valor se obtiene un segundo tipo de espectro que se superpone a la radiación blanca



Radiación característica
(picos discretos)

La energía de los picos depende del metal utilizado y se debe a la expulsión de un electrón de las capas internas del átomo metálico

Un e^- de una capa más externa baja hasta la vacante con la emisión del fotón de rayos X característico (diferencia energética entre los dos niveles)

Líneas características en este tipo de espectro

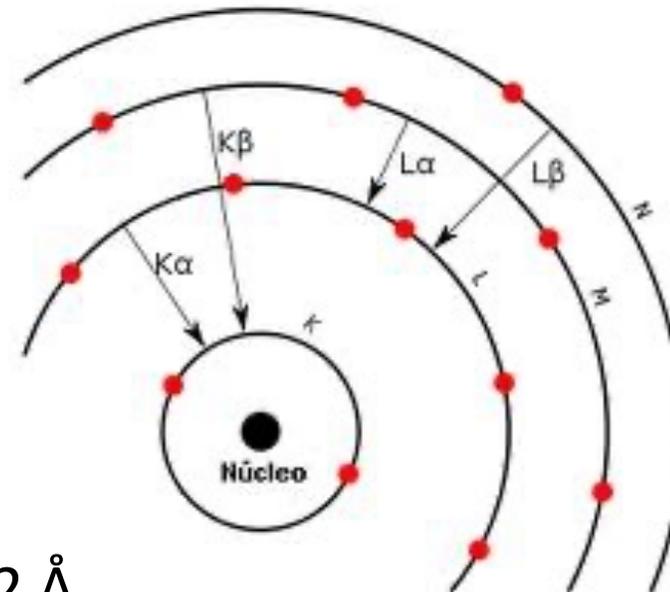
K, L, M..... Corresponden a transiciones a orbitales con números cuánticos 1, 2, 3.....

Si ambos orbitales son adyacentes (2-1) la línea se llama α

Si son (3-1) se llama β

$$\Delta E_{\beta} > \Delta E_{\alpha}$$

$$\lambda_{\beta} < \lambda_{\alpha}$$



Anodo

K α

K β

Cu

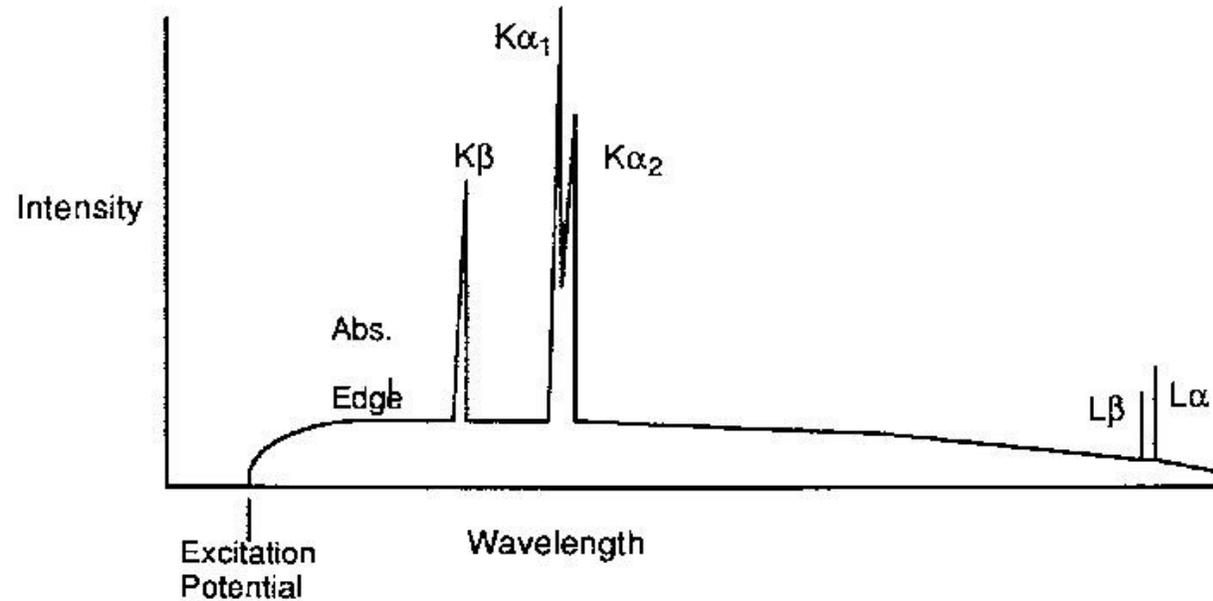
1.54184 Å

1.39222 Å

Mo

0.71073 Å

0.63229 Å



- ✓ Sólo se ven dos líneas características (K_{β} y K_{α})
- ✓ Con mejor resolución se ven 3 líneas
- ✓ K_{α_1} y K_{α_2} desdoblamiento del orbital p del cobre (L_I y L_{II})

Las transiciones permitidas son determinadas por una serie de reglas de selección (un e- más externo de la capa s o d no puede completar una capa 1s)

Espectroscopía de fluorescencia rayos X

- ✓ La fluorescencia de rayos X se usa para análisis elemental
- ✓ En el inicio se utilizaba una fuente de electrones como fuente de excitación
- ✓ Luego se cambió a una fuente de rayos X para producir la emisión de fluorescencia de rayos X de la muestra

A pesar de algunas desventajas la fluorescencia de rayos X es una de las herramientas más usadas para análisis de muestras

Ventajas

- ✓ No destructiva

En la mayoría de los casos las muestras no se destruyen o cambian cuando se exponen a los rayos X. Por tanto, pueden ser utilizadas para otros análisis posteriores.

- ✓ Preparación mínima

Muchas muestras pueden ser analizadas con poca o sin preparación previa

- ✓ Rápida

Es una técnica rápida que puede determinar composición química en segundos

- ✓ Fácil uso

Son controlados por software

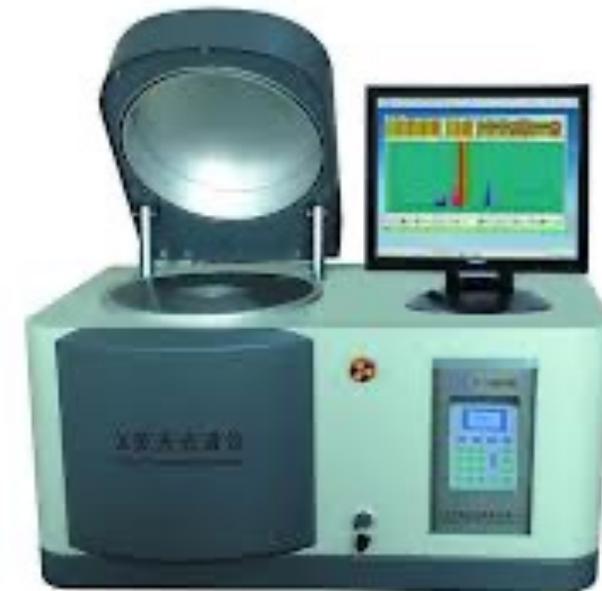
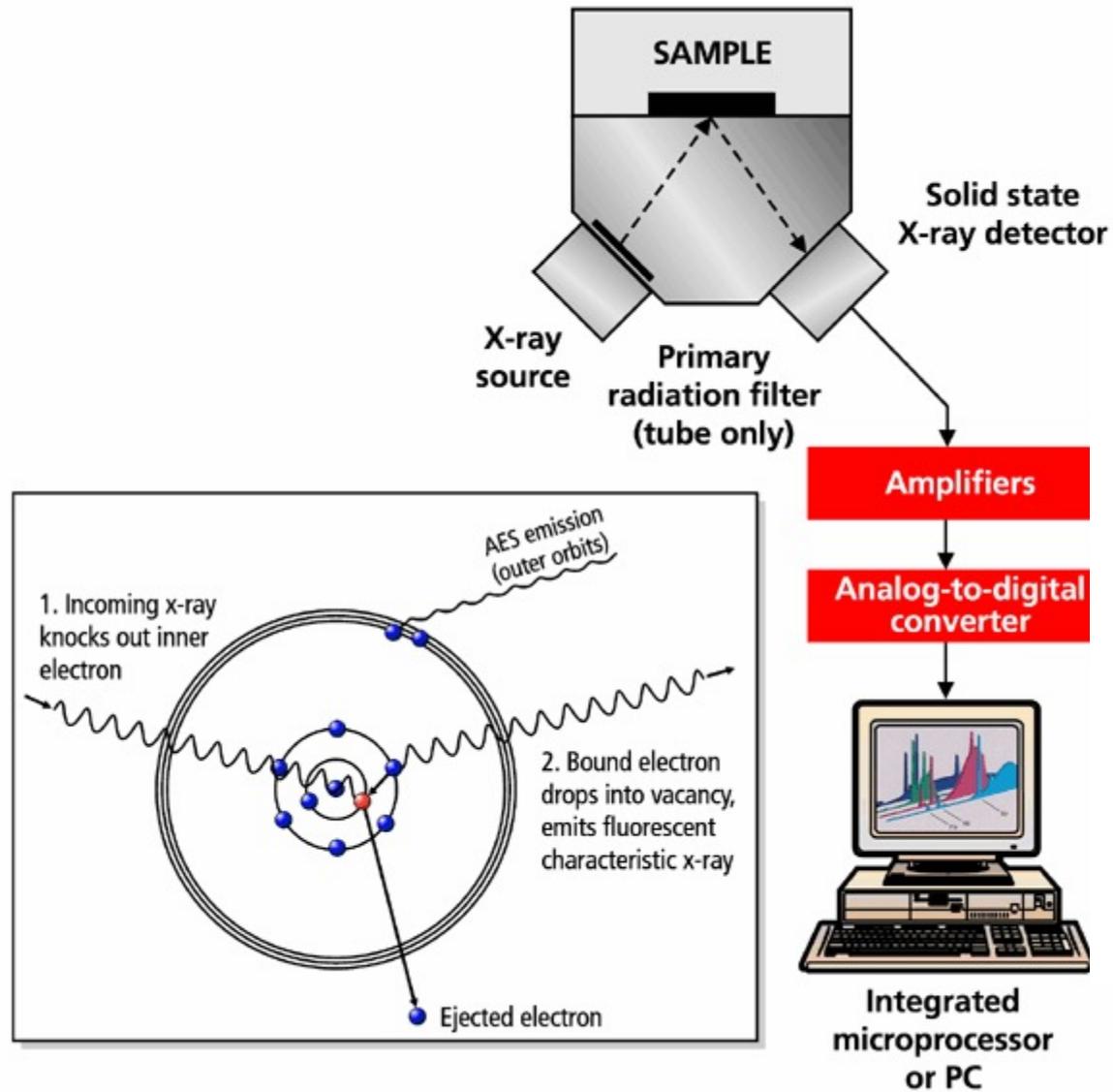
- ✓ Relación costo-beneficio

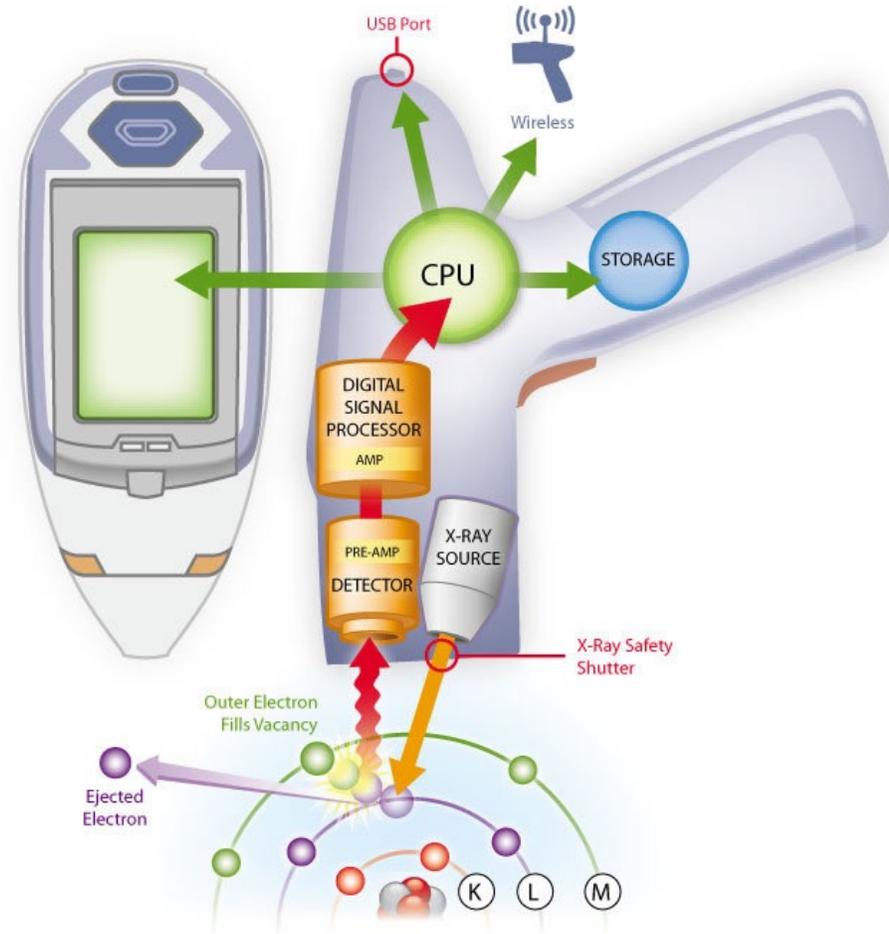
El costo es relativamente bajo por muestra analizada

Desventajas

- ✓ No puede caracterizar componentes minoritarios

Componentes





El análisis por XRF de la mayoría de los elementos traza en la geología se logra por el comportamiento de los átomos cuando interactúan con la radiación

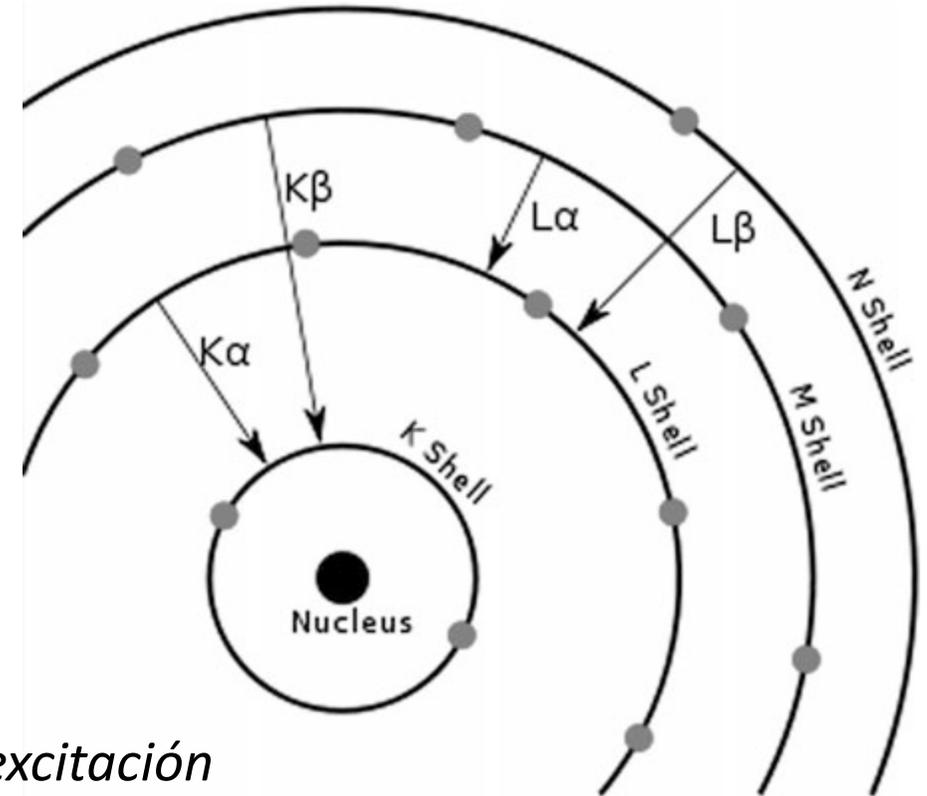


In addition, the Head of GEE - Earth Sciences, at the National Oceanography Centre, Southampton University, explains using a Niton Portable XRF (X-ray fluorescence spectrometer) on a Littlehampton Coast as an example of a real-world application. The XRF spectrometer provides an almost instant chemical analysis just by pointing the X-ray beam at the rock.
© Peter Burtch, 2007.

- ✓ Cuando un material es excitado con una radiación de alta energía (corta λ) se ioniza
- ✓ Si la energía de la radiación es suficiente para desplazar un e- de una capa interna el átomo se vuelve inestable y un e- de una capa externa reemplaza el electrón perdido
- ✓ Cuando esto sucede se libera energía (el e- más interno estaba más fuertemente enlazado que el más externo)
- ✓ La radiación emitida es de menor energía que la energía de los rayos X incidentes (radiación primaria)
- ✓ La radiación emitida se llama radiación secundaria o fluorescencia de rayos X

- ✓ La diferencia de energía entre las capas es fija y bien conocida
- ✓ La radiación emitida tiene una energía característica y la fluorescencia resultante se puede utilizar para detectar tipo y abundancia de elementos presente en una muestra

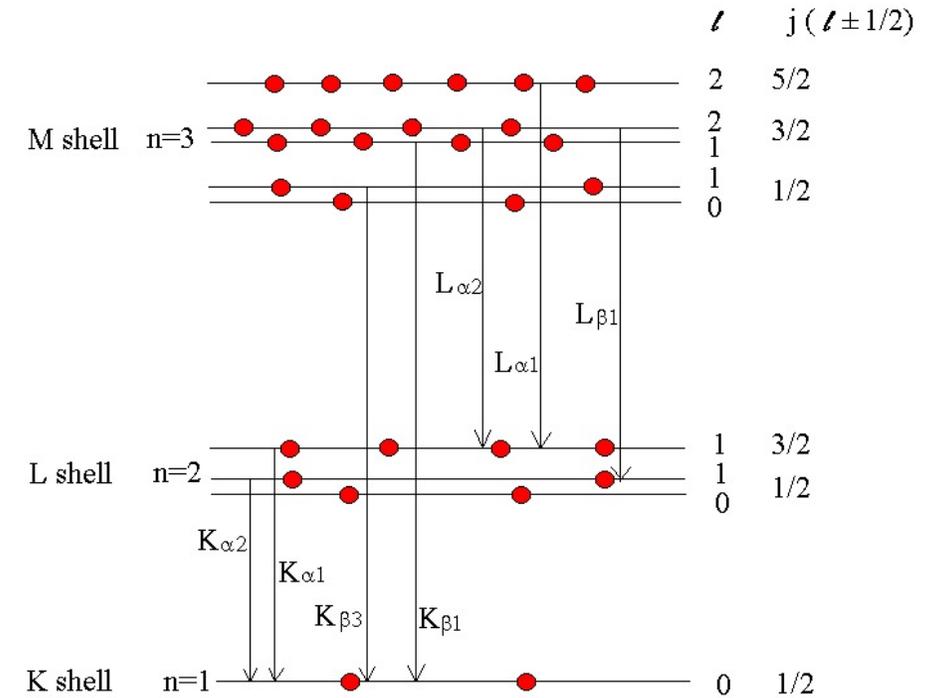
*El proceso de desplazo de un e- de su estado basal es llamado excitación
El átomo puede volver de diferentes maneras a su estado basal, uno de ellos es la Fluorescencia de Rayos X (XRF)*

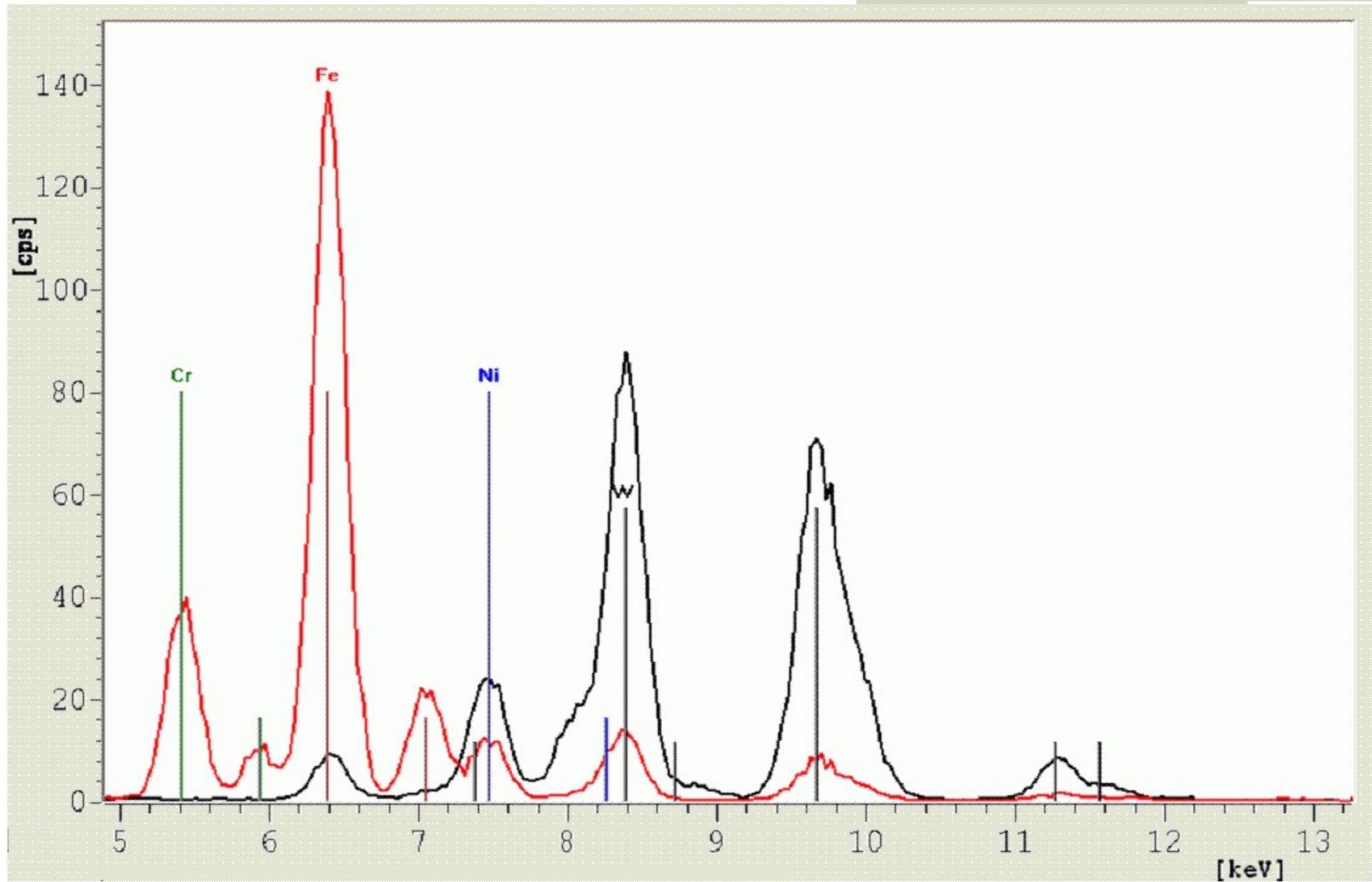


✓ Solamente las líneas K y L son técnicamente medibles con XRF no destructiva

✓ Los rayos X de mayor **intensidad** de estas transiciones son llamados transiciones α y son las que se miden en XRF

- ✓ Una transición de un e- de la capa L a la capa K emite radiación $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$
- ✓ Esta es la transición con más frecuencia
- ✓ Por lo tanto la más intensa y más fácil de medir





- ✓ Otros elementos presentes en la muestra absorben los rayos X generados – causan **reducción de la intensidad**
- ✓ Esta absorción también puede causar **aumento de la intensidad** debido a fluorescencia secundaria de ellos mismos o de elementos que coexisten
- ✓ Estos efectos se pueden disminuir mediante una preparación adecuada de la muestra (polvo en pastillas, muestras sólidas puliendo)

Selección de la fuente de rayos X

✓ Se selecciona una fuente que emita rayos X lo más cercano (por encima en energía) al borde de absorción del elemento de interés

Por ejemplo: para medir Mg

$$K_{\alpha 1} = 1256.60 \text{ eV}$$

Busco un metal que tenga un K_{α} cercano a ese valor

- ✓ Generalmente son seleccionados y proporcionados por el fabricante
- ✓ Consideraciones:
 - ✓ Los tubos de rayos X emiten un amplio Bremsstrahlung (desde 0 hasta X KeV)
 - ✓ Debido a que el flujo de rayos X es proporcional al número atómico del elemento blanco (metal) se suele seleccionar el W
- ✓ Los blancos también pueden ser de metales de alto punto de fusión (Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Mo, Rh, Pd, Ag, W y Pt).