



Preparación de muestras sólidas para el análisis por fluorescencia de rayos X: una revisión

Resumen

La fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) permite realizar análisis multielementales en diversas matrices sólidas, incluidos polvos y granos. Para obtener resultados confiables, la muestra preparada debe cumplir con ciertos criterios relacionados con su espesor, la planitud de su superficie, su homogeneidad y el tamaño de sus partículas. Las muestras sólidas heterogéneas que se deseen medir deben pulverizarse, homogeneizarse y prepararse como polvo suelto, polvos prensados (*pellets*) o perlas fundidas, si se buscan mediciones precisas y reproducibles. Las condiciones de medición están definidas por la profundidad analítica de los rayos X fluorescentes de los analitos, y se pueden estimar a partir de la relación que existe entre la absorción de cada rayo y su respectiva energía, y la composición y densidad de la muestra. Así mismo, con el propósito de asegurar la validez de los resultados, se debe validar el método de medición, para confirmar que cumple con el propósito para el cual fue desarrollado. Esta revisión está enfocada en la preparación de muestras sólidas, en el análisis cuantitativo, el cual incluye la validación de los métodos involucrados en las mediciones por espectrometría de XRF, y en las principales aplicaciones de la técnica.

Palabras clave: XRF; efecto matriz; muestras sólidas heterogéneas; análisis multielemental; parámetros de validación.

Solid sample preparation for X-ray fluorescence analysis: a review

Abstract

X-ray fluorescence (XRF) allows multielement analysis to be performed on a variety of solid matrices, including powders and grains. To obtain reliable results, the sample must meet certain criteria related to its thickness, surface flatness, homogeneity and particle size. Heterogeneous solid samples to be measured must be pulverized, homogenized, and prepared as loose powder, pressed powders (*pellets*) or fused beads, if accurate and reproducible measurements are sought. The measurement conditions are defined by the analytical depth of the fluorescent X-rays of the analytes, and can be estimated from the relationship between the absorption of each beam and its respective energy, and the composition and density of the sample. Furthermore, in purpose of assuring the validity of the results, the measurement method must be validated to confirm that it fulfills the purpose for which it was developed. This review is focused on the preparation of solid samples, the quantitative analysis, which includes the validation of the methods involved in XRF spectrometry measurements, and on the main applications of the technique.

Keywords: XRF; heterogeneous solid samples; matrix effect; multielemental analysis; validation parameters.

Preparação de amostras sólidas para análise de fluorescência de raios X: uma revisão

Resumo

A fluorescência de raios X (XRF) permite que a análise multielementar seja realizada em uma variedade de matrizes sólidas, incluindo pós e grãos. Para obter resultados confiáveis, a amostra preparada deve atender a determinados critérios relacionados à sua espessura, planicidade da superfície, homogeneidade e tamanho da partícula. As amostras sólidas heterogêneas a serem medidas devem ser pulverizadas, homogeneizadas e preparadas como pós soltos, pós prensados (*pellets*) ou esferas fundidas, caso se deseje obter medidas precisas e reprodutíveis. As condições de medidas são definidas pela profundidade analítica dos raios X fluorescentes dos analitos, e podem ser estimadas a partir da relação entre a absorção de cada raio e sua respectiva energia, além da composição e da densidade da amostra. Também, para garantir a validade dos resultados, o método de medição deve ser validado para confirmar que ele cumpre a finalidade para a qual foi desenvolvido. Esta revisão enfoca na preparação de amostras sólidas, na análise quantitativa, incluindo a validação dos métodos envolvidos nas medidas por XRF, e nas principais aplicações da técnica.

Palavras-chave: XRF; efeito de matriz; amostras sólidas heterogêneas; análise multielementar; parâmetros de validação.



Introducción

A medida que las técnicas analíticas instrumentales se vuelven cada vez más sofisticadas, empiezan a ser adoptadas en diversos campos. Actualmente, para realizar análisis multielemental a diversos tipos de matrices, se tiene disponibilidad de un gran número de técnicas instrumentales tales como la espectroscopía de absorción atómica (AA) [1], la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés) [2], la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) [3], la cromatografía iónica (IC) [4] y la fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés), entre otras. Esta última se destaca porque cuenta con un amplio campo de acción que permite llevar a cabo el análisis multielemental en diversos tipos de muestras y para diferentes propósitos, como en el estudio del medio ambiente, para el análisis de suelos, plantas y agua, en la industria de productos alimenticios y de bebidas, en la medicina, la biología, la mineralogía, la geología, la arqueología, el arte y el campo forense, entre otros [5, 6].

Existen algunas técnicas que permiten analizar sólidos directamente: la XRF, que requiere de una fuente de radiación que puede ser un tubo de rayos X, radioisótopos o radiación sincrotrón [7] (dependiendo del espectrómetro de XRF); el análisis de emisión de rayos X inducido por partículas (PIXE, por sus siglas en inglés), que requiere de un acelerador de iones [8] y el análisis instrumental de activación de neutrones (INAA, por sus siglas en inglés), que hace uso de un reactor nuclear [9]. Sin embargo, las dos últimas técnicas son de alto costo de operación, lo que hace que la XRF sea la más versátil y atractiva, ya que permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos a muestras sólidas y líquidas en una amplia gama de concentraciones, desde mg/kg hasta niveles de componentes principales expresados en porcentajes. Así mismo, la XRF es una técnica no destructiva que permite el análisis directo de muestras a las cuales no es posible hacer pretratamiento o preparación (objetos preciosos, joyería, artefactos arqueológicos y piezas de arte), ya que permite mantener la integridad de la pieza o muestra analizada.

En la actualidad, existen diferentes tipos de técnicas de XRF, dentro de las que se destaca la fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF), la fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) y la fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). Se han realizado diversos estudios donde se comparan los espectrómetros de los dos primeros tipos de XRF con el fin de determinar el método de dispersión, la resolución, el límite de detección, el tiempo de análisis, la precisión y exactitud, el método de análisis (cualitativo y cuantitativo) de las muestras [10], los elementos que se pueden analizar y sus respectivos límites de detección, los cuales van a depender principalmente del sistema que se utilice. Así, el intervalo de medición elemental para EDXRF va desde sodio (Na) hasta uranio (U), para WDXRF es aún más amplio, desde berilio (Be) hasta uranio (U), y para el caso de la TXRF, que se puede considerar una variedad mejorada de la EDXRF, el intervalo de análisis va desde aluminio (Al) hasta uranio (U).

La naturaleza de las muestras que se pueden medir por WDXRF y EDXRF son muestras líquidas y sólidas, la preparación de muestras sólidas se explica a mayor profundidad en la sección "Análisis por XRF". Para el caso de la naturaleza de las muestras que se miden por TXRF, es importante destacar que se analizan líquidos, polvos y suspensiones, pero que su preparación es diferente a la preparación convencional para muestras que se miden por WDXRF y EDXRF. En TXRF, las muestras se preparan sobre un portamuestras, como una película delgada para el análisis cuantitativo o como un microfragmento para el análisis cualitativo. Para los líquidos, se requiere de unos pocos microlitros de muestra homogénea con un estándar interno que se deposita sobre el portamuestras, posteriormente se

secan por calor o al vacío y se llevan a medición en el espectrómetro [11]. Las muestras sólidas, como el tejido vegetal y las muestras de suelo, primero se secan y se muelen, luego se suspenden en solución detergente, se diluyen y homogeneizan y, por último, se colocan en el portamuestras. Los polvos, sedimentos u otros sólidos pueden digerirse en una solución ácida suave o convertirse en una suspensión antes de colocarse en el portamuestras [12].

Los análisis instrumentales, en términos generales, pueden proporcionar fácilmente un resultado en cualquier condición de la muestra. Sin embargo, un método analítico inadecuado producirá un resultado significativamente erróneo, llevando a los investigadores a una conclusión equivocada. En la XRF, para obtener un resultado confiable, el analista debe optimizar la preparación de la muestra en función de los parámetros de homogeneidad, planitud de la superficie, tamaño de las partículas, espesor y densidad; además, debe establecer correctamente las condiciones de la medición (optimización y validación del método) y realizar el aseguramiento de la validez de los resultados haciendo uso de materiales de referencia certificados (MRC).

En este sentido, esta revisión presenta la preparación de la muestra (homogeneización, tamaño de las partículas, secado, tipo de muestra y espesor) que suele realizarse a diversas matrices (alimentos, alimentos para animales, cementos, suelos, productos farmacéuticos, polímeros, etc.) para la medición por XRF; además, presenta el proceso de medición de muestras típicas como polvos sueltos, polvos prensados y perlas fundidas, así como sus aplicaciones. Por último, se hace un repaso tanto de la determinación por XRF, como de la calibración y la validación para garantizar la fiabilidad del análisis.

Principio de medición

En la XRF la radiación es de tipo ionizante y es originada por la incidencia de los rayos X que emite una fuente artificial (tubo de rayos X) sobre la superficie de la muestra de análisis, afectando a los electrones de energía más baja, que son los que se encuentran cerca al núcleo, obligándolos a cambiar de orbital, o incluso a abandonar el átomo, debido al aumento súbito de la energía [13]. En seguida, un electrón que está en un nivel externo (más energético) salta hacia un nivel interior o más cercano al núcleo (menos energético), ocupando la vacante que ha sido dejada. Dicho electrón debe perder energía, debido a la modificación de su estado de movimiento y lo hace mediante la emisión de un rayo X característico de elementos químicos irradiados desde la profundidad analítica (profundidad de escape) (figura 1) [14].

En la muestra se generan impulsos por efecto de los rayos X y estos son proporcionales a la energía de los rayos X. El registro de la amplitud del impulso permite crear un espectro de energía en el que se identifica la composición de la muestra, es decir, los elementos que la conforman y la concentración en la que se encuentran, esto se debe a que cada elemento de la tabla periódica genera una radiación característica correspondiente a cada posible salto de nivel de energía [14, 15]. El análisis de esta información también permite determinar la concentración de cada elemento que está presente en la muestra, en función de sus espectros de XRF únicos [16].

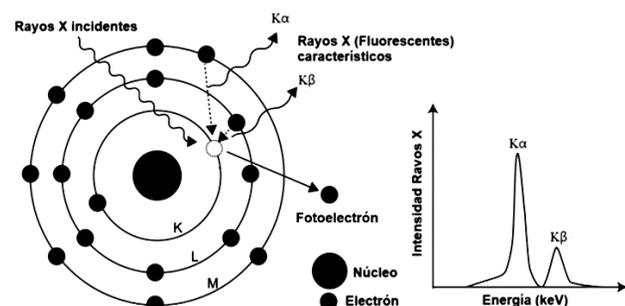


Figura 1. Mecanismo de generación de rayos X característicos. Tomado de [17].

Durante la interacción de los rayos X con la muestra, se pueden presentar, además de la fluorescencia, dos interacciones importantes conocidas como radiaciones dispersivas: el efecto de dispersión de Compton y el efecto de dispersión de Rayleigh.

Dispersión Compton y Rayleigh

En la dispersión de los rayos X pueden ocurrir dos fenómenos, uno con pérdida de energía (dispersión Compton) y otro sin pérdida de energía (dispersión Rayleigh). En la dispersión Compton, los electrones poco ligados (los de las capas más externas) [18] interactúan con los fotones que, al momento de ser dispersados, tienen menos energía y, por lo tanto, una longitud de onda más larga que el fotón incidente. Debido a la interacción, el electrón recibe algo de energía del fotón y es emitido, mientras que el fotón reduce su energía y se dispersa en un ángulo θ (ángulo que se forma entre la trayectoria original del fotón X y la trayectoria del fotón dispersado después de interactuar con un electrón) [19] (figura 2). El fotón dispersado puede provocar más interacciones con otros electrones del átomo y generar fotoelectrones no deseados de menor energía. La dispersión de Compton suele ocurrir cuando las muestras irradiadas tienen composición elemental de bajo número atómico.

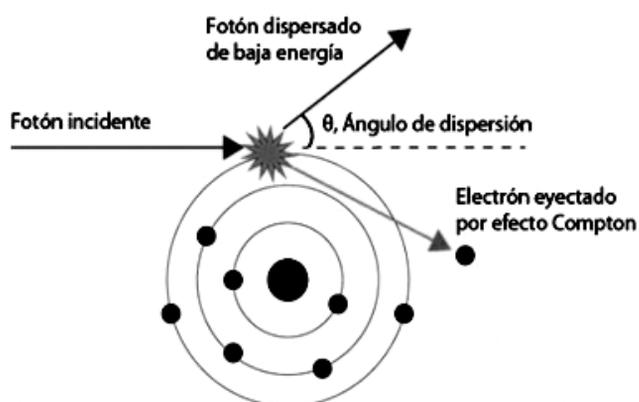


Figura 2. Dispersión Compton. Tomado de [20].

En la dispersión Rayleigh, el fotón incidente interactúa y excita el átomo, pero no se produce ionización ni pérdida de energía. Tiene lugar a bajas energías (< 30 keV) y, por lo tanto, ninguna energía es convertida en movimiento electrónico ni absorbida en el medio [21]. El único efecto que ocurre es la dispersión del fotón en pequeños ángulos respecto a la trayectoria inicial del fotón (figura 3), los rayos X dispersos tienen la misma longitud de onda que el haz incidente. La dispersión Rayleigh es muy probable cuando las muestras irradiadas tienen una composición elemental de alto número atómico.

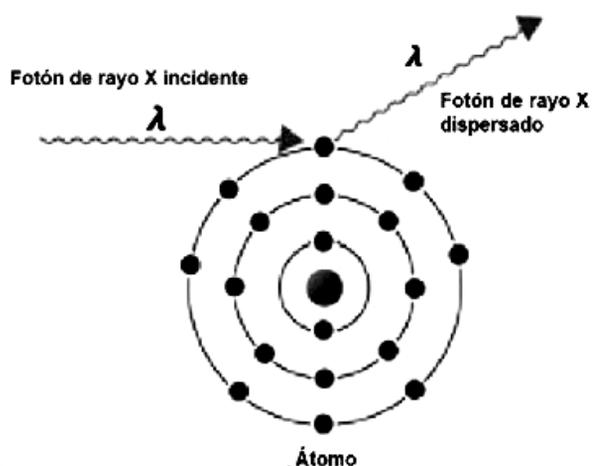


Figura 3. Dispersión de Rayleigh. Tomado de [19].

Notación de la radiación emitida

Dado que cada átomo posee una estructura de niveles de energía de electrones característica, los fotones emitidos en el llenado de los huecos permiten su identificación, por lo que, dependiendo de

la transición que tenga lugar, se denomina la radiación con las letras K, L o M. Existen formas de nombrar a las líneas de radiación característica, tales como las notaciones Siegbahn e IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), que son las que más se usan según lo reportado por varias investigaciones. En la notación Siegbahn se identifica cada línea de transición con el símbolo del elemento, el nombre de la capa donde está la vacancia inicial y una letra griega (α , β , γ) que indica la intensidad relativa de la línea [22]. En la notación Siegbahn no se nombra el nivel del que proviene el electrón que llena la vacancia, en cambio, en la notación IUPAC, la línea es nombrada por el elemento y el nivel donde la vacancia inicial se encuentra, seguido por el nivel del que viene el electrón a llenar esa vacancia. En la tabla 1 se muestran las equivalencias entre las notaciones Siegbahn e IUPAC.

Tabla 1. Equivalencia entre la notación Siegbahn e IUPAC. Tomado de [23].

Línea	Nombre IUPAC	Nombre Siegbahn	Intensidad relativa
K	K- L3	$K_{\alpha 1}$	100
	K- L2	$K_{\alpha 2}$	~ 50
	K- M3	$K_{\beta 1}$	~ 17
	K- M2	$K_{\beta 2}$	~ 8
L3	L3- M5	$L_{\alpha 1}$	100
	L3- M4	$L_{\alpha 2}$	~ 10
	L3- N5-4	$L_{\beta 2,15}$	~ 25
	L3- M1	$L_{\gamma 1}$	~ 5
	L3- N1	$L_{\beta 6}$	~ 1
L2	L3- M4	$L_{\beta 1}$	100
	L3- N4	$L_{\gamma 1}$	~ 20
	L3- M1	L_{η}	~ 3
L1	L3- O1	$L_{\gamma 6}$	~ 3
	L1- M4	$L_{\beta 3}$	100
	L1- N4	$L_{\beta 4}$	~ 70
L1	L1- M1	$L_{\gamma 3}$	~ 30
	L1- O1	$L_{\gamma 2}$	~ 30
M	M5- N7	$M_{\alpha 1}$	-
	M5- N6	$M_{\alpha 2}$	-
	M5- N6	M_{β}	-

La figura 4 muestra las transiciones típicas de los electrones para las distintas capas (siendo las más fáciles de detectar en un análisis por XRF las líneas K y L). La línea inferior representa la capa de un átomo y las flechas simbolizan una transición de electrones, acompañada de la formación de una línea de XRF. Por su parte, en la figura 5 se muestra un espectro de unas muestras de lápices de colores irradiadas por rayos X, en la cual se observan múltiples picos de diferentes intensidades, con las respectivas líneas medidas.

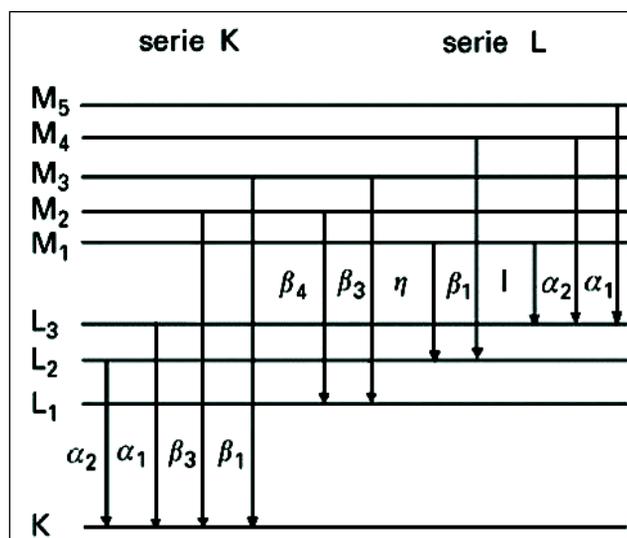


Figura 4. Niveles de energía que indican las transiciones más comunes que se producen en XRF. Tomado de [24].

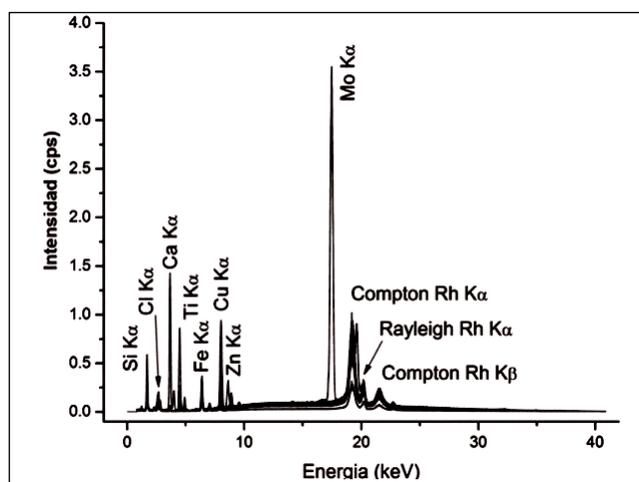


Figura 5. Espectros de XRF de muestras de lápices de colores irradiadas. Tomado de [25].

Instrumentos de medición

Si bien el fenómeno de la generación de rayos X y su emisión sobre la superficie de una muestra son el mismo en todos los tipos de experimentos de XRF, actualmente se cuentan con diferentes equipos involucrados en el análisis. Los espectrómetros de XRF, en general, están compuestos principalmente por una fuente de rayos X, un compartimiento para la muestra, un sistema de detección y el sistema analizador (figura 6). De acuerdo con el sistema de detección utilizado, es posible clasificar los espectrómetros XRF en WDXRF y EDXRF. De esta última clasificación es posible encontrar equipos mejorados como lo son los espectrómetros de TXRF, que no serán tratados en la presente revisión bibliográfica.

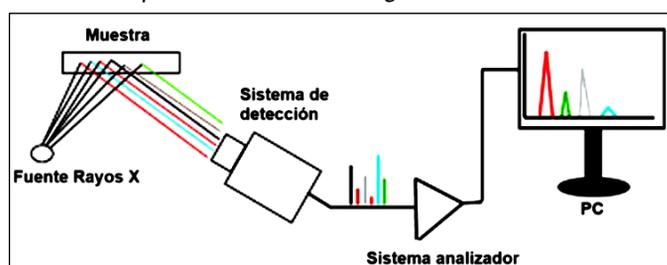


Figura 6. Esquema general de un espectrómetro de XRF. Tomado de [26].

Espectrómetro de EDXRF

Los espectrómetros de EDXRF consisten, principalmente, en una fuente de excitación (tubos de rayos X de Rh, Mo, W o Gd, tubos refrigerados por aire o radioisótopos como ^{125}I , ^{109}Cd , ^{241}Am o ^{238}Pu) [27], un portamuestras, un sistema de detección de rayos X y un sistema de adquisición de datos. Sea cual sea la fuente de rayos X, el principio básico sigue siendo el mismo: los rayos X primarios inciden en la muestra y los fotones fluorescentes emergentes son registrados por un detector de energía dispersiva (detectores semiconductores de Si(Li) o Ge refrigerados y de diodo PIN), el cual, junto con la electrónica asociada, cuenta y clasifica, según la energía, todos los fotones que le llegan [28]. Por lo general, el detector sólo dispone de unos pocos microsegundos para el procesamiento de los fotones, de modo que, en algunos casos, los espectrómetros están equipados con filtros para filtrar una parte de la radiación excitadora y así evitar la sobrecarga del detector. Los fotones que inciden sobre el detector producen una gama equivalente de impulsos de tensión que salen del detector y llegan al analizador multicanal, el cual tiene como función clasificar los pulsos para producir un histograma del espectro de energía de rayos X. Todos los espectrómetros incorporarán algún tipo de computador disponible para la extracción espectral, identificación de picos, análisis cuantitativo y una serie de otras funciones útiles [29].

En los sistemas de EDXRF son posibles dos configuraciones diferentes para excitar la muestra (figura 7). La primera es la excitación

directa, en la que el haz de rayos X apunta directamente a la muestra y la segunda es la excitación polarizada, en la que la radiación procedente de la fuente apunta a un objetivo secundario en un ángulo de 45° , el elemento objetivo se excita y emite radiación en un ángulo de 90° que irradia la muestra [30]. El detector debe estar perpendicular al plano determinado por el tubo, el objetivo y la muestra. El efecto más importante de esta configuración de un espectrómetro de EDXRF es que, al desviar la radiación de rayos X en 90° , la radiación se polariza y se reduce el fondo espectral [31]. Medir las posiciones de los picos espectrales de fluorescencia ayuda a determinar qué elementos se encuentran en la muestra, y mediante una conversión de las intensidades de radiación a la concentración de elementos, es posible realizar una determinación cuantitativa de los mismos [32]. Este último proceso se basa en la relación entre la concentración de analito, los rayos X medidos y la intensidad de la fuente de excitación junto con la composición general de la muestra y sus propiedades de absorción.

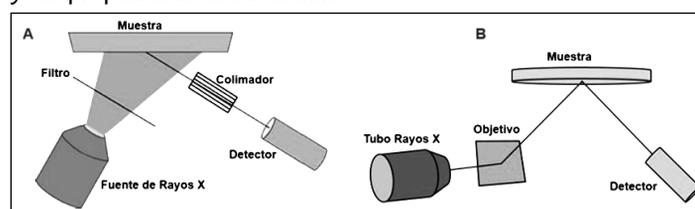


Figura 7. Espectrómetro de EDXRF con A: excitación directa y B: excitación polarizada. Tomada de [33].

Espectrómetro de WDXRF

Los espectrómetros de WDXRF (figura 8) consisten en un tubo de rayos X, un filtro, la cámara de la muestra, una máscara de la muestra, el sello de vacío, los colimadores, los cristales analizadores, el goniómetro y el detector o detectores. El tubo de rayos X actúa de manera similar a lo explicado para el espectrómetro de EDXRF, se irradia la muestra de manera directa y la fluorescencia que proviene de la muestra es medida con un sistema de detección de dispersión por longitud de onda. La señal que proviene de la muestra pasa por la máscara del espectrómetro, la cual elimina las señales no deseadas, y posteriormente pasa por el sello de vacío, que separa la cámara de la muestra de la cámara del goniómetro. Durante el ingreso de una muestra, el sello se cierra y la cámara del goniómetro permanece en vacío. Así, solo un pequeño volumen de la cámara de la muestra debe evacuarse cuando se van a medir sólidos o inundarse con helio cuando se van a medir líquidos.

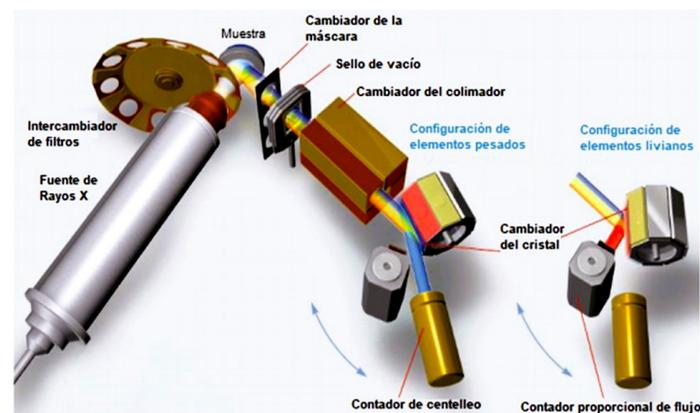


Figura 8. Partes de un espectrómetro de WDXRF. Tomado de [34].

Cuando la señal llega a los colimadores, estos dirigen y canalizan los rayos X policromáticos fluorescentes, provenientes de la muestra, hacia los cristales. Los colimadores pueden mejorar la resolución al restringir los ángulos en los que los rayos X fluorescentes inciden en el cristal y, así mismo, pueden mejorar la sensibilidad al ampliar los ángulos en los que inciden los rayos X sobre el cristal. Los cristales de un espectrómetro WDXRF (tabla 2) difractan los rayos X con diferentes longitudes de onda, como un prisma. El ángulo de inciden-

cia de los rayos X fluorescentes en el cristal de análisis es importante para cumplir la ley de difracción de Bragg (figura 9), ya que, para una longitud de onda determinada, el cristal refleja los rayos X hacia el detector. Para mantener las condiciones geométricas requeridas, se utiliza un goniómetro que tiene como función garantizar que el ángulo entre la fuente y el cristal y entre el cristal y el detector se mantenga igual [35].

Tabla 2. Cristales analizadores usados en WDXRF. Tomado de [36].

Cristal	Nombre del material	2d (nm)
LiF (200)	Fluoruro de litio	0,403
LiF (220)	Fluoruro de litio	0,285
LiF (420)	Fluoruro de litio	0,180
Ge	Germanio	0,653
TIAP	Biftalato de talio	2,576
PET	Pentaeritrato	0,874
XS-B	La/B4C multicapa	19,0
XS-C	TiO2/C multicapa	12,0
XS-N	Ni/BN multicapa	11,0
XS-55	W/Si multicapa	5,5
XS-CEM	Estructura específica	2,75
ADP	Fosfato dihidrógeno de amonio	1,064
InSb	Antimoniuro de indio	0,748

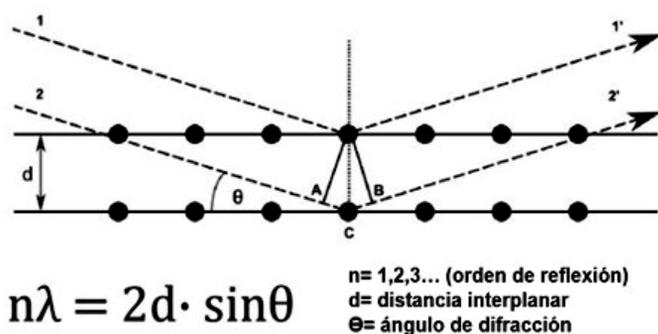


Figura 9. Diagrama de la ley de Bragg. Tomado de [37].

Cuando la señal de los rayos X, que tiene una longitud de onda específica proveniente de los cristales, llega al detector, este la convierte en una intensidad para la muestra analizada. Los detectores más utilizados en los espectrómetros de WDXRF son el contador de flujo proporcional (para medir elementos pesados) y los contadores de centelleo (para medir elementos livianos). Este análisis puede hacerse midiendo la intensidad de los rayos X en diferentes longitudes de onda, una tras otra (secuencial) o en posiciones fijas, es decir, todas al mismo tiempo (simultánea) [38].

Espectrómetro de XRF portátil

Un espectrómetro portátil de XRF, a veces conocido como pistola XRF portátil (figura 10), se utiliza para determinar la composición química de materiales, especialmente en el control de procesos y calidad en cualquier punto de las operaciones de fabricación, o para analizar chatarra en los puntos de entrega antes de que ingrese a la cadena de suministro [39], o incluso para verificar el peso en quilates y el valor de las joyas de oro. Su importancia radica en que permite el análisis directo de las muestras sin necesidad de realizar ningún pretratamiento de las mismas. Esto hace atractivos a los equipos portátiles para el análisis químico de piezas de arte, mediciones *in situ*, entre otras aplicaciones que requieren de mediciones rápidas y de análisis inmediato de los resultados.

Los espectrómetros de XRF portátiles tienen el mismo principio de funcionamiento que los espectrómetros de EDXRF y WDXRF, solo que manejan una geometría diferente. Consisten básicamente en un tubo de rayos X, un detector, un procesador digital, una CPU,

una pantalla táctil y un puerto USB. En los sistemas portátiles, el tubo de rayos X crea un haz de rayos X con suficiente energía para impactar los electrones en las capas internas de los átomos de una muestra. Luego, el haz de rayos X se emite desde la parte frontal del analizador XRF portátil [40]. El haz de rayos X interactúa con los átomos de la muestra y desplaza los electrones de las capas orbitales internas del átomo; después, la radiación secundaria que emite la muestra es capturada por el detector, que usualmente es de dispersión de energía, el cual transforma esa energía en pulsos electrónicos y los envía al preamplificador. El preamplificador amplifica las señales y las envía al procesador de señal digital (DSP), el cual recopila y digitaliza los pulsos de rayos X y envía los datos espectrales a la CPU principal, allí se procesan los datos espectrales para producir un análisis de composición detallado [41]. Los datos de composición y demás información importante de la medición se almacenan en la memoria del espectrómetro, para recuperarlos o descargarlos posteriormente a una USB externa o pasarlos a un computador.

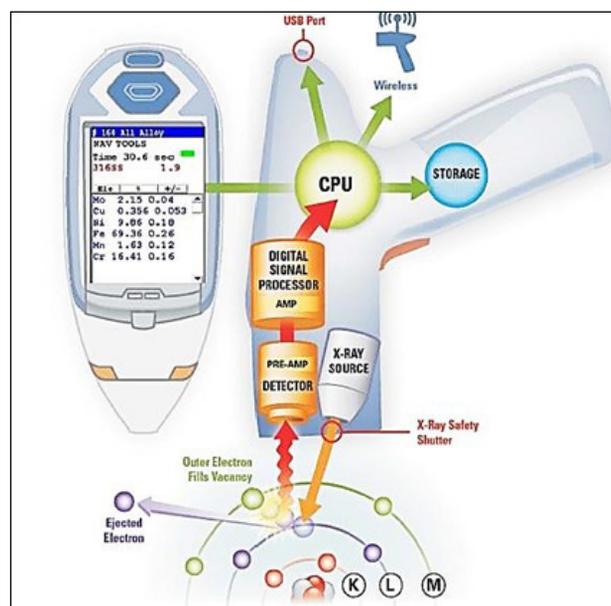


Figura 10. Partes de un espectrómetro de XRF portátil. Tomado de [42].

Análisis por XRF

Aspectos de la preparación de la muestra

Las muestras químicamente homogéneas, con una superficie plana, pueden ser analizadas por XRF sin necesidad de un tratamiento previo. Sin embargo, esta muestra ideal es poco común, ya que la mayoría de las muestras sólidas requieren de algún tipo de pretratamiento como pulverización, homogeneización y secado, para posteriormente ser preparadas como polvos sueltos, polvos prensados (pellets) o perlas fundidas, tal como se muestra en la figura 11. En la tabla 3 se presentan varios ejemplos de preparación de muestras como polvo suelto, polvo prensado o perlas fundidas, para diferentes matrices que pueden ser medidas por XRF.

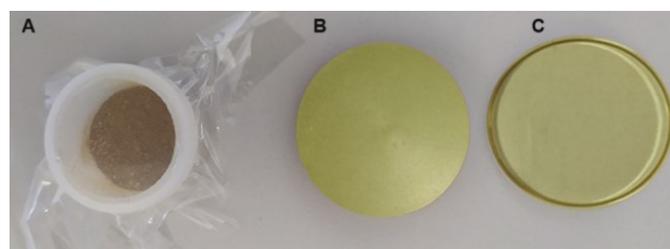


Figura 11. Muestras sólidas para el análisis por XRF. A: polvo suelto, tomado de [51]; B: polvo prensado; y C: perla de fundida. Tomado de [52].

La técnica de preparación de la muestra se selecciona de acuerdo con el propósito analítico y la precisión requerida del estudio. Para determinar la mejor metodología de preparación, se debe tener conocimiento en las técnicas de tratamiento de las muestras (matriz

Tabla 3. Preparación de muestras sólidas en el análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) de diversas matrices.

Matriz de análisis	XRF	Método de referencia	Analito	Pretratamiento/preparación de la muestra	Referencia
Alimentos					
Lenteja y sorgo	EDXRF	ICP-MS	Ca, Mn, Fe, Cu y Zn	Medición directa de los granos; m = 5 g	[43]
Frijol y maíz	EDXRF	ICP-MS	Fe y Zn	Molienda y homogeneizado; polvo suelto; m = 5 g	[44]
Productos lácteos	EDXRF	ICP-OES	P, S, Cl, K, Ca, Fe y Zn	Polvo prensado; d = 32 mm; p = 5 t; m = 4 g	[45]
Tubérculos de papa	EDXRF	ICP-OES	Zn y Fe	Liofilizado y molienda; polvo suelto; m = 4 g	[46]
Industria					
Desechos de centrales eléctricas de carbón	WDXRF	-	Na ₂ O, MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , K ₂ O, CaO, TiO ₂ , MnO, Fe ₂ O ₃ y S	Calcinación 950 °C x 4 h; perla fundida a 1050 °C x 19 min; m = 0,5 g; metaborato de litio = 2,15 g; tetraborato de litio = 5,35 g; fd = 1:15	[47]
	WDXRF	-		Polvo prensado; m = 0,7 g; ag = 0,3 g; p = 14 t	
Muestras geológicas	WDXRF	-	Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Fe, Sr y Mn	Secado a 110 °C; perla fundida a 1100 °C x 20 min; mp = 11 g a 14 g; fd = 3, 4, 6 y 10	[47]
Certificación de materiales de referencia	WDXRF	ICP-MS	Al, Ba, Ca, Br, Cl, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Rb, Si, Sr, Tl, Zr y Zn	Secado; polvo prensado; d = 40 mm; p = 30 t	[48]
Plantas acuáticas	WDXRF	AAS	Mg, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Sr, Pb, Al, Si, P, S y Cl	Lavado, secado y pulverizado; polvo prensado; m = 0,5 g; p = 16 t	[48]
Cemento	WDXRF	-	TiO ₂ , P ₂ O ₅ , Mn ₂ O ₃ , SrO, Cr ₂ O ₃ y ZnO	Perla fundida; fd = 1:4, 1:5 y 1:6	[49]
Aleación tungsteno-tantalio	WDXRF	ICP-OES	W y Ta	Fusión con borato a 1050 °C por 12 min; polvo prensado; m = 2 g; metilcelulosa = 2 g como aglutinante	[50]

fd: factor de dilución.
m: masa de la muestra.
d: diámetro.
p: presión de prensado.
ag: aglutinante.
mp: masa de la perla.

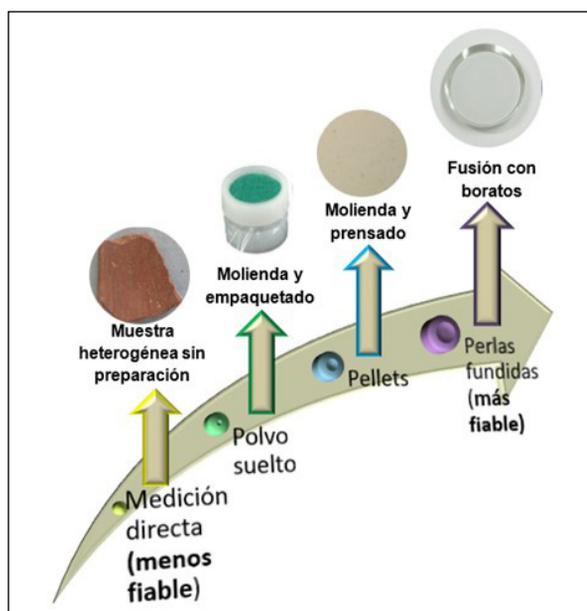


Figura 12. Orden ascendente de fiabilidad en la preparación de muestras para el análisis por XRF. Elaborado a partir de [53, 54].

de análisis), es decir, se debe realizar una optimización de los parámetros de preparación, tales como la cantidad de muestra, la presión, el tiempo de prensado (para los polvos prensados) y el tiempo de fusión (para perlas fundidas), con el objetivo de asegurar que se selecciona el método que da resultados más fiables (figura 12). En este sentido, se debe establecer si una técnica se puede aplicar a diferentes tipos de matrices o si, por el contrario, una matriz de análisis sólo permite una preparación específica de muestra, como en el caso de los aceros, arcillas y cements, cuya preparación más común es la perla fundida, o para algunos alimentos y suelos, cuya preparación es por polvos prensados. Las perlas fundidas son las más homogéneas entre estos tipos de preparación de muestras y son las menos afectadas por el efecto matriz (la absorción y el aumento de los rayos X por parte de los componentes).

Pretratamiento de la muestra

Efecto de la homogenización y el tamaño de partícula

Los materiales sólidos de composición multielemental como suelos, rocas, alimentos, entre otros, presentan, en su mayoría, una morfología heterogénea en cuanto a tamaño, textura y estado en el que se encuentran, por lo que algunos componentes de las

muestras pueden no determinarse con precisión mediante la medición directa por XRF. Estas muestras sólidas heterogéneas requieren una cuidadosa homogeneización, mediante pulverización y mezcla, para convertirlas en un polvo fino que minimice los efectos indeseados y permita el procesamiento de la muestra, ya sea como polvos prensados o perlas fundidas [55]. Para estos casos es común hacer uso de equipos de molienda, como morteros [56] y molinos [57], que son fabricados de diversos tamaños y materiales tales como ágata [58], alúmina, acero [59], carburo de tungsteno, carburo de aluminio [60], circonio, entre otros.

Cuando se utiliza un equipo de molienda (por ejemplo, un molino de bolas), se debe considerar que tanto el material de fabricación de las bolas como la cantidad de muestra que se va a moler sean las adecuadas para evitar contaminación, ya que se podría transferir la composición de las bolas y del molino a la muestra, o puede que la muestra no sea pulverizada adecuadamente. En algunos casos, es mejor realizar este tipo de trituraciones o pulverización en un mortero, para así evitar pérdidas que disminuyan el rendimiento de la molienda; esto dependerá del tipo de muestra, su dureza y la cantidad de muestra que se desee homogeneizar. Para trituración, maceración, molienda u homogeneización en alimentos, se suele hacer uso de los morteros de ágata o de carburo de tungsteno que no son tan agresivos con la muestra, como por ejemplo en el estudio realizado por Jolly *et al.* [61], quienes usaron un mortero de carburo de tungsteno para la molienda de unas muestras de leche previamente calcinadas. En el trabajo de Chubarov *et al.*, utilizaron un mortero de ágata para moler muestras de suelo hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 75 μm [62].

Para los análisis cuantitativos, se deben mantener las mismas condiciones de pulverización (cantidad de muestra y tiempo de pulverización) tanto para los materiales de referencia (MR) o MRC como para las muestras de concentración desconocida, cuando se identifique que el tamaño de partícula no es el adecuado para las mediciones por XRF. Es muy importante tener en cuenta que los tiempos de pulverización o molienda varían desde segundos hasta minutos y que dependen de la naturaleza de la muestra. La relación entre la intensidad de los rayos X y el tiempo de pulverización es crucial, ya que, a mayor tiempo de pulverización, menor tamaño de partícula y, por lo tanto, mayor intensidad [63]. En el estudio realizado por Morikawa [63], se buscó evaluar la relación entre la intensidad de los rayos X para la línea Si-K α y el tiempo de pulverización para una muestra de dióxido de silicio (SiO $_2$) (ver **figura 13**), la cual fue pulverizada en un mortero de carburo de tungsteno hasta obtener un tamaño de partícula menor a 50 μm . En esta figura se evidencia que, para obtener análisis precisos con esta matriz, el tiempo de pulverización recomendado es de 5 min.

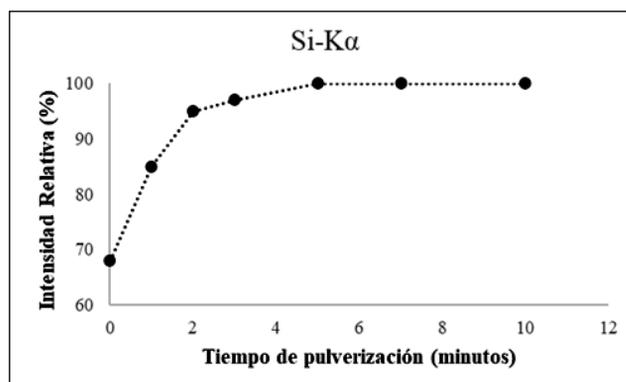


Figura 13. Relación entre el tiempo de pulverización y la intensidad de los rayos X. Elaborado a partir de [63].

Para la homogeneización de una muestra de arroz de marca comercial (de Colombia) realizada en el Instituto Nacional de Metrología (INM), se llevaron a cabo ciertos procedimientos hasta obtener el

tamaño de partícula deseado (< 100 μm). En primera medida, los granos se molieron en un triturador de comida marca NutriBullet Baby®, donde se obtuvieron tamaños de partícula < 350 μm para la fracción minoritaria y > 500 μm para la fracción mayoritaria (tamiz n.º 45). Se observó que el rendimiento relativo (fracción minoritaria (g)/muestra inicial de arroz (g)) de la primera molienda no fue lo suficientemente alto (< 50%) con este triturador de comida, por lo cual se eligió el molino de impacto de rotor SR300, marca Retsch, para moler 200 g de granos de arroz en un tiempo inferior a un minuto. Con esta molienda se obtuvo un polvo fino, con tamaño de partícula inferior a 100 μm (tamiz n.º 170). Los granos de arroz presentaron un aspecto visiblemente homogéneo después de la molienda (**figura 14**).

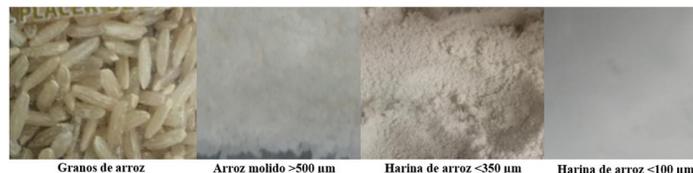


Figura 14. Molienda de muestras de arroz hasta obtener tamaños de grano < 100 μm .

Para determinar la homogeneidad química de las muestras pulverizadas, se debe hacer una estimación experimental a partir de la cantidad total de la muestra de polvo y del volumen de muestreo. Esta homogeneidad puede estimarse de forma sencilla de la siguiente manera: primero, preparar aproximadamente cinco a diez submuestras de la muestra de polvo y analizarlas con un espectrómetro de XRF; a continuación, calcular la variación en los resultados utilizando la desviación estándar relativa (RSD) de la intensidad de los rayos X fluorescentes de cada analito; finalmente, la RSD se compara con la estadística teórica de los rayos X estimada a partir de la intensidad de los rayos X fluorescentes y el tiempo de recuento [64]. De esta manera, será posible evaluar la homogeneidad química de los analitos de interés en la muestra, después de molida o pulverizada, hasta el tamaño de partícula requerido.

En el estudio realizado por Chuparina *et al.*, evaluaron el efecto que tiene la variación del tamaño de partícula en la heterogeneidad de la determinación de óxidos de Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn y Fe en residuos de carbón [47]; la variación de estas desviaciones depende notablemente de la preparación de la muestra y, por lo tanto, del tamaño de partícula (**figura 15**). En esta figura se muestran tres intervalos de tamaño de partícula donde, para el primer intervalo (125 a 250 μm), es notable una alta heterogeneidad que resulta de la variedad de tamaños que presentan los óxidos analizados; en el segundo intervalo la heterogeneidad disminuye; y en el último intervalo, cuando la muestra de residuo de carbón se homogeneizó y se preparó con un tamaño de partícula < 50 μm , las variaciones en la RSD disminuyeron en gran medida al controlar mejor el tamaño de la partícula.

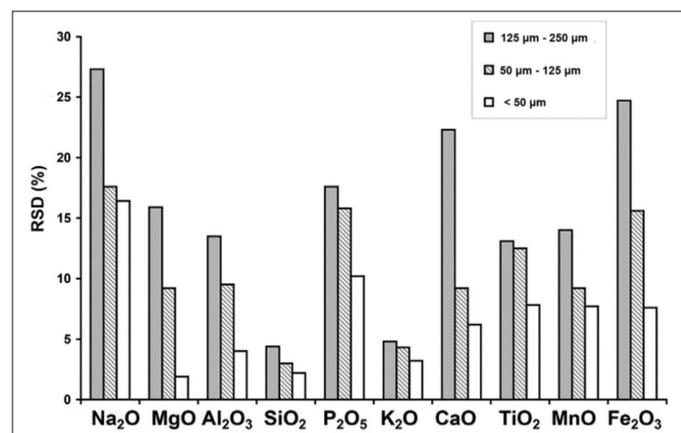


Figura 15. Desviación estándar relativa (% RSD) de la determinación por XRF de óxidos de Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn y Fe en muestras prensadas para diferentes tamaños de partículas. Tomado de [47].

Efecto del secado y la calcinación

El secado de la muestra de interés, que se desea medir por XRF, es otro de los parámetros que se debe tener en cuenta para obtener resultados confiables. La presencia de agua (humedad) afecta no solo la preparación de los polvos prensados y de las perlas fundidas, sino que, al momento de realizar una medición, disminuye la intensidad de las señales obtenidas por XRF para los analitos y, por lo tanto, el valor medido disminuye [65]. Al preparar un polvo prensado a partir de una muestra húmeda, la muestra se calienta por la irradiación con los rayos X primarios, lo que puede ocasionar que esta se agriete o se rompa; además, el polvo puede estallar cuando se mide bajo una atmósfera de vacío. Por lo tanto, cuando se preparan polvos sueltos y polvos prensados, la muestra se debe secar primero para eliminar humedad.

Las condiciones de secado de una muestra (método, temperatura y tiempo de secado) pueden establecerse de acuerdo con los estudios realizados por otros autores, es decir, lo que reporta la bibliografía; esto incluye implementar las condiciones de secado que se definen en el certificado de un MRC, siempre y cuando la matriz de análisis sea similar a la del MRC. En el INM, para la preparación de polvos prensados de matrices alimenticias como harina de arroz y harina de trigo, se han tomado como referencia el tiempo y temperatura de secado descritos en el certificado del MRC 1568b *rice flour* [66] y del MRC 1567b *wheat flour* [67], respectivamente, secando las muestras en un horno de convección por gravedad marca Binder, a una temperatura de 90 °C durante 2 h. Así mismo, cuando se requieran preparar polvos prensados de un MRC, es necesario seguir las recomendaciones dadas en los certificados para mantener la trazabilidad de las mediciones. Kulail *et al.*, en su estudio para determinar trazas de algunos elementos como Fe, Mn y Co en plantas medicinales, utilizaron el MRC 1573a *tomato leaves* para evaluar la exactitud tanto en términos de veracidad como de sesgo. En este estudio secaron las muestras de hojas de tomate a 60 °C hasta que obtuvieron un peso constante; sin embargo, las condiciones de secado descritas en el certificado del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) dicen que se debe liofilizar el material durante 24 h a un vacío de 13,3 Pa. Los resultados de las mediciones muestran sesgos de 17,91, 12,42 y 25,60% para Fe, Mn y Co, respectivamente [68], que pueden atribuirse a no utilizar las condiciones establecidas por el NIST para el secado del MRC, puesto que los valores medidos por XRF fueron menores a los certificados.

Ahora bien, en algunas situaciones no solo basta con secar la muestra, sino que es necesario utilizar otro pretratamiento como la calcinación, bien sea para concentrar los analitos de interés, eliminar los elementos interferentes o concomitantes de la matriz de la muestra, o para una mejor preparación del polvo prensado. Esto es necesario cuando la muestra es de difícil manejo, por ejemplo, muestras de chocolate. Un ejemplo es el estudio realizado por Chitkara *et al.*, en el cual tomaron 100 g de una barra energética con chocolate y la dispusieron en crisoles para ser sometida a calcinación en una mufla a una temperatura de 500 a 600 °C. Posteriormente, la ceniza se dejó enfriar en la mufla durante 24 a 30 h hasta que alcanzó la temperatura ambiente, para luego preparar un polvo prensado [69].

Para la preparación de perlas fundidas, la muestra se usa comúnmente calcinada, para eliminar elementos volátiles que pueden ocasionar que se agrieten, se rompan o desvitrifiquen las perlas fundidas. También se calcina la muestra para oxidar materiales reductores, presentes en ciertos metales como el azufre, que de una u otra manera pueden dañar el crisol de Pt-Au en el proceso de fusión [70]. En la industria del cemento, es muy común preparar perlas fundidas para los análisis por XRF. Tal es el caso del trabajo de grado realizado por Venegas, quien para la elaboración de perlas fundidas de cemento calcinó 1 g de cada muestra en un crisol de titanio por

10 min, en una mufla a 1000 °C, determinó la pérdida por ignición y realizó el cálculo de la relación ceniza/fundente, necesario para preparar la perla fundida [71].

Efecto del espesor y del diámetro de la muestra

El espesor de la muestra (masa por unidad de superficie) es un factor importante para el análisis confiable por XRF, es importante que las muestras tengan un espesor adecuado para evitar errores analíticos derivados de los efectos de absorción de la muestra. Cuando se analizan rayos X fluorescentes de alta energía de elementos pesados, en muestras que contienen elementos ligeros, la profundidad analítica puede superar el espesor de la muestra [72]. En este caso, el espesor se vuelve incluso más importante que el tamaño de las partículas, porque la intensidad de los rayos X fluorescentes aumenta con el espesor hasta la profundidad analítica. El problema de la profundidad analítica respecto al espesor de la muestra se produce con frecuencia en los siguientes análisis: 1) muestras compuestas principalmente por elementos ligeros con pequeños coeficientes de absorción de masa; 2) rayos X fluorescentes de alta energía como los espectros K de elementos pesados; 3) muestras de baja densidad como polvos sueltos, y 4) muestras delgadas. Respecto al diámetro de la muestra, también es un parámetro que influye en las intensidades de los rayos X fluorescentes de forma similar al espesor de la muestra [73].

En el estudio realizado por Inui *et al.*, se evaluó la relación que hay entre las intensidades de los rayos X fluorescentes y el espesor, utilizando granos de arroz blanco y marrón que contenían 10 mg/kg de Cd. La **figura 16** muestra la variación de la intensidad de Cd-K α según el espesor de la muestra. Los autores concluyeron en su estudio que las intensidades de Cd-K α , en los granos de arroz blanco y marrón, aumentaron gradualmente con el aumento del espesor de la muestra, hasta 0,87 g/cm (utilizando 7 g de muestra) [74]. De igual manera, ellos evaluaron en su estudio el efecto del diámetro de la muestra, variaron el diámetro del colimador de 1 a 30 mm y observaron que, cuando el diámetro del colimador era inferior a 10 mm, la intensidad del Cd-K α era débil, causando un % de RSD entre el 15 y el 5%. Para diámetros superiores a 10 mm, observaron un incremento directamente proporcional con las intensidades de la línea de emisión del Cd, tal como se muestra en la **figura 16**, por lo que los autores concluyeron que el diámetro óptimo de la muestra y, por ende, del colimador es de 30 mm, ya que consiguieron intensidades más altas, así como % de RSD más bajos (inferiores al 2%).

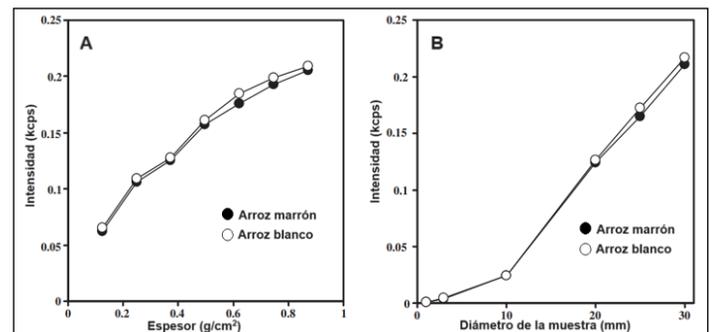


Figura 16. Variaciones de las intensidades de rayos X fluorescentes de Cd-K α en el grano de arroz marrón y en el grano de arroz blanco con A: el espesor de las muestras y B: el diámetro de la muestra. Tomado de [74].

Preparación de las muestras antes de la medición

Medición directa

La medición directa puede ser utilizada en el análisis de algunas muestras sólidas, especialmente cuando la muestra no debe ser destruida. Por ejemplo, el hierro, el acero y sus aleaciones pueden analizarse de forma no destructiva mediante mediciones directas por XRF para el control de procesos y la clasificación de productos [75]. En Japón, las normas industriales especifican que el pretrata-

miento y el análisis de muestras del hierro, el acero y sus aleaciones se miden directamente por XRF [76, 77].

Por simplicidad y conveniencia, la selección y los análisis *in situ* suelen realizarse mediante medición directa por XRF, sin que se prepare la muestra. Por ejemplo, los constituyentes metálicos peligrosos en suelos [78], en plásticos [79] y en componentes electrónicos [80] se analizan normalmente por medición directa. De igual manera, objetos preciosos y joyería, artefactos arqueológicos y piezas de arte (figura 17) suelen analizarse de forma no destructiva mediante XRF (incluyendo los dispositivos portátiles) [81, 82].

La medición directa de las muestras en XRF no solo se aplica en los casos mencionados anteriormente, también ha sido implementada en el análisis de alimentos. Autores como Inui *et al.* han realizado análisis de muestras de granos de arroz por WDXRF por medición directa, donde buscaban determinar la concentración de cadmio en las muestras de arroz [74].



Figura 17. Medición de piezas de arte con un espectrómetro de EDXRF portátil. Tomado de [83].

Polvo suelto

Para el análisis de muestras que deben recuperarse después de la medición, o muestras en polvo como el grafito y la mica, que son difíciles de preparar en polvos prensados (incluso utilizando aglutinantes), la muestra puede medirse en atmósfera de vacío por el método de polvo suelto, así mantiene su condición original, sin necesidad de alta presión ni un proceso de fusión. El análisis de material en polvo suelto generalmente requiere que la muestra se coloque en una copa para muestras líquidas con una película como soporte (Prolene, PP Mylar®, entre otros) (figura 18). Esto asegura una superficie plana para que la muestra sea irradiada con los rayos X. Cuanto más pequeño es el tamaño de partícula de la muestra (< 100 μm), más probable es que sea homogénea y que los espacios vacíos sean limitados, esto permite hacer una medición directa del polvo sin necesidad de preparar un *pellet* o una perla. Para ello se debe usar suficiente muestra en polvo, esto asegura que se obtenga un espesor infinito para todos los elementos de interés. Este requisito se puede cumplir utilizando 15 g de muestra para la mayoría de los materiales [84].

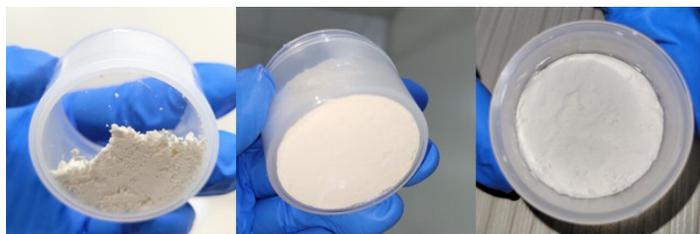


Figura 18. Preparación de una muestra de polvo suelto de harina de arroz para el análisis por XRF.

Los polvos sueltos tienen varias desventajas que requieren atención. En primera medida, hay que tener en cuenta que los rayos X fluorescentes de menor energía (especialmente de elementos como Na, Mg, etc.) son absorbidos considerablemente por la película o film y, por lo tanto, disminuye su intensidad (figura 19) [81]. Esta absorción de rayos X podría corregirse, en cierta medida, con un cálculo teórico, utilizando parámetros como la composición elemental, el espesor de la película (tabla 4), entre otros. En segundo lugar, la reproducibilidad en la preparación de muestras en polvo suelto no es tan alta en comparación con la del método de polvo prensado [85], esto se debe a que las densidades de empaquetado son varia-

bles y las superficies analíticas son gruesas. En tercer lugar, el resultado analítico puede ser poco fiable cuando los polvos y los granos tienen composiciones elementales heterogéneas.

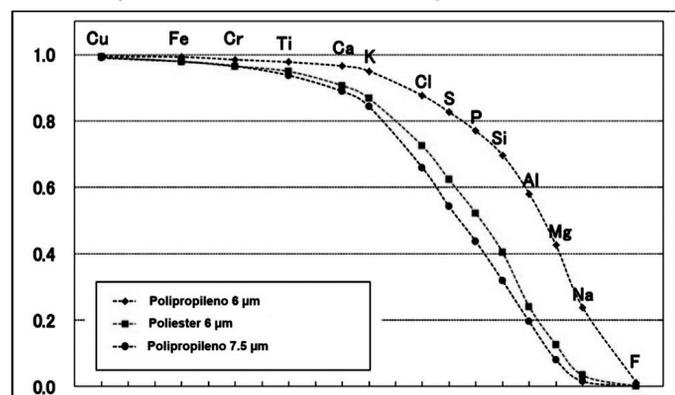


Figura 19. Índices de transmisión de rayos X de varias películas usadas en la preparación de polvos sueltos. Tomado de [86].

Tabla 4. Lista de películas poliméricas más usadas en preparación de polvos sueltos. Tomado de [87].

Nombre	Espesor (μm)
Ultra-Poliéster	1,5
Mylar®	2,5
Mylar®	3,6
EntonProlene®	4,0
Polipropileno	6,0
Kapton	7,5
Polipropileno	12,0
Polipropileno	6,0
Poliéster	6,0

Mylar y Kapton: marca registrada por Du Pont, EE. UU.
Prolene: marca registrada por Chemplex, EE. UU.

Polvos prensados

Los polvos prensados son una preparación relativamente sencilla, que busca moldear y prensar un polvo fino. La muestra en polvo se ubica en una matriz de compactación, posteriormente se somete a presión y así se obtiene la muestra prensada (figura 20). La facilidad de compactación de la muestra depende de sus características, del tamaño de partícula, del tiempo de prensado y de la presión de compactación.

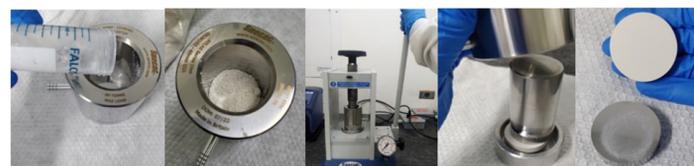


Figura 20. Esquema general de la compactación de una muestra de harina de arroz utilizando una prensa manual.

La preparación de una muestra en polvos prensados es más rigurosa que verter polvos sueltos en una copa para muestra, pero es muy recomendada porque los resultados son más precisos y reproducibles; esto se debe a que las partículas son más uniformes en tamaño y forma, lo que garantiza que, durante la compactación, el polvo se distribuya uniformemente y se obtenga una superficie adecuadamente plana. Adicionalmente, el prensado mejora la durabilidad de la muestra, lo que permite la medición de rayos X fluorescentes de baja energía de elementos ligeros en condiciones de vacío.

La preparación de polvos prensados requiere una atención considerable al tamaño heterogéneo de las partículas y a la composición química de la muestra, ya que utilizar tamaños de partícula mayores a 100 μm [88] podría causar variaciones en la intensidad de los rayos X fluorescentes, lo que llevaría a resultados erróneos, tal como

se mencionó en la sección “Efecto de la homogenización y el tamaño de partícula”. Para asegurar una alta precisión y reproducibilidad, la homogeneidad de la muestra pulverizada debe ser examinada adecuadamente, especialmente cuando se determinan elementos ligeros con poca profundidad analítica. Además, antes de la preparación, el polvo debe secarse para eliminar los componentes húmedos y volátiles, como se describe en la sección “Efecto del secado y la calcinación”; si se omite este paso, el polvo prensado puede resultar dañado durante la medición por XRF.

Los polvos, que son difíciles de compactar por sí solos, requieren del uso de un aglutinante para facilitar la compactación. Medir una muestra que no está lo suficientemente compacta puede generar que las partículas del polvo fino se desprendan y contaminen la cámara de la muestra del espectrómetro, especialmente si la medición se realiza en el modo de vacío. Los polvos cuyas partículas tienen forma esférica, como el SiO_2 o las cenizas, son difíciles de prensar y la proporción de la mezcla muestra-aglutinante suele ser de 10:1 o 10:2. Es muy importante determinar la pureza del aglutinante, ya que hay que seleccionar un aglutinante que no incluya los elementos que se van a analizar. Los más utilizados son la cera [89], los polvos a base de poliestireno, los polvos de ácido bórico [90] y la celulosa [91].

Como se mencionó anteriormente, la presión de compactación es una variable a tener en cuenta en la preparación de polvos prensados, esto se debe a que la intensidad de los rayos X cambia en función de esta variable. La **figura 21** muestra la relación entre la presión de compactación y la intensidad de los rayos X para una muestra de cemento. En este gráfico se evidencia que la intensidad de los rayos X aumenta con la presión aplicada, debido a que aumenta la densidad de la muestra. Por encima de una determinada presión, la intensidad de los rayos X se satura. Los errores debidos a este efecto pueden minimizarse manteniendo constantes la cantidad de muestra y la presión de compactación para cada polvo prensado que se prepare. Para obtener resultados reproducibles, lo más recomendado es que la muestra se compacte a la presión en la que se satura la intensidad de los rayos X [92].

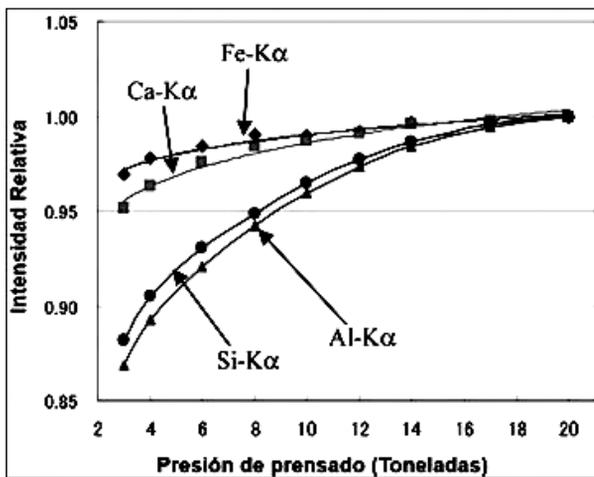


Figura 21. Relación entre la presión de compactación y la intensidad de los rayos X en una muestra de cemento. Elaborado a partir de [92].

Perlas fundidas

La preparación en general de muestras por perlas fundidas (**figura 22**) se realiza de la siguiente manera: inicialmente se pesa la muestra, finamente pulverizada y seca, junto con el fundente (por ejemplo, tetraborato de litio [93], metaborato de litio, o una mezcla de metaborato y tetraborato). En algunas situaciones se pesa un agente oxidante, si las muestras a fundir presentan alto contenido de carburos, sulfuros o metales y se llevan a oxidar entre 600 a 800 °C. Una vez pesada la muestra y los reactivos involucrados durante la fusión, se transfieren al crisol donde ocurrirá la fusión. Se deben

mezclar muy bien, de manera manual, la muestra y los reactivos antes de la fusión, además de añadirse un agente liberador (como el yoduro de litio [94], el bromuro de litio [95] o el cloruro de litio, que se añade en cantidades menores al 1% en masa) para facilitar la extracción de la perla del molde.

En matrices como el cemento y la piedra caliza, el CaO de la muestra puede estar presente como CaCO_3 , por lo que se debe llevar a cabo una calcinación de la muestra a 800 °C antes de la fusión, debido a que el aumento repentino de la temperatura puede generar la formación de una espuma (liberación de CO_2) causada por la reacción química $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. La calcinación reduce el riesgo de sobreflujo de la muestra y de que quede aire atrapado dentro de las perlas fundidas. Las cenizas obtenidas son utilizadas para la preparación de las perlas fundidas.

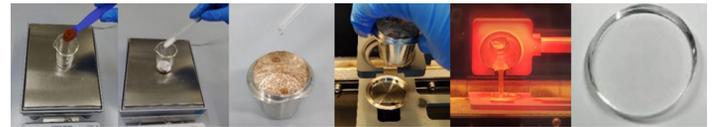


Figura 22. Proceso de preparación de una perla fundida.

Para llevar a cabo la fusión, la mezcla se funde a altas temperaturas (1000 a 1200 °C) en un crisol de Pt-Au [96], el cual se mantiene inmóvil hasta que la mezcla se funde. Entre mayor sea la temperatura aplicada, mayor será la fluidez durante la fusión, pero esto puede aumentar la volatilización del fundente y de los analitos, además de disminuir la vida útil del crisol. Si se mantiene fijo el tiempo de fusión, la volatilización del fundente es constante y, por lo tanto, puede ignorarse su efecto. Sin embargo, para minimizar la variación en la volatilización de la muestra debida a diferencias en la composición de la muestra, es aconsejable fundir a temperaturas más bajas [97].

Una vez fundida la muestra, el crisol empieza a sufrir pequeños movimientos para homogeneizar el líquido y eliminar las burbujas de aire. Es importante enfriar la muestra fundida manteniendo sus propiedades vítreas, ya que un enfriamiento rápido puede hacer que la muestra se agriete, mientras que un enfriamiento demasiado lento puede provocar la cristalización. Por ello, se recomienda un enfriamiento lento pasivo al inicio, seguido de un enfriamiento activo [98]. El tiempo de enfriamiento variará en función de la muestra, el tipo de fundente y la proporción de dilución. La **figura 23** ilustra el tiempo de enfriamiento de la muestra.

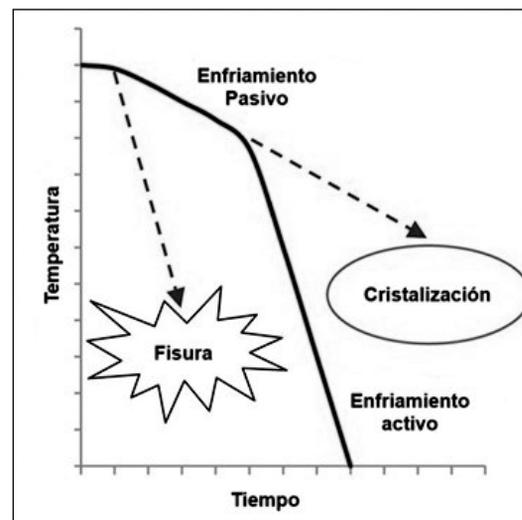


Figura 23. Efecto del tiempo de enfriamiento en la calidad de una perla fundida. Elaborado a partir de [98].

El producto vítreo se desmolda del crisol después de que se enfría a temperatura ambiente y, posteriormente, se envuelve en papel de parafina y se mantiene en un desecador a temperatura ambiente [96]. La cantidad de muestra utilizada durante la preparación de

una perla fundida depende del tamaño del crisol y del factor de dilución establecido para los analitos que interesa medir. Así mismo, el rendimiento de la fusión depende de la relación muestra-fundente y de la composición de la muestra, por lo que utilizar factores de dilución muy bajos (1:1 o 1:2) o extremadamente altos (1:300) afecta negativamente el rendimiento de la fusión. El efecto matriz (efecto de absorción y realce) puede reducirse considerablemente si se realiza una mayor dilución de las muestras; no obstante, la determinación de elementos menores o trazas se hace más difícil. Diversos estudios han utilizado varias relaciones de dilución según los fines analíticos, por ejemplo, alrededor de 1:10 [99] de dilución para los óxidos principales, alrededor de 1:5 [100] de dilución para elementos mayoritarios y minoritarios y alrededor de 1:1 de dilución para los componentes traza. En la **tabla 5** se muestra el efecto del factor de dilución con respecto a la intensidad de los rayos X fluorescentes para líneas de emisión del Si- $K\alpha$, Ca- $K\alpha$, Ti- $K\alpha$ y Fe- $K\alpha$ [101].

Tabla 5. Relación entre la dilución y la intensidad relativa de los rayos X. Tomado de [101].

Factor de dilución	Intensidad relativa			
	Si- $K\alpha$	Ca- $K\alpha$	Ti- $K\alpha$	Fe- $K\alpha$
1	62	78	91	92
2	45	64	83	85
5	24	42	67	70
10	14	27	50	54
20	7,4	15	33	38

Análisis cuantitativo

La XRF está sujeta a importantes efectos matriz, que deben tenerse en cuenta cuando se lleve a cabo un análisis cuantitativo. El efecto matriz puede deberse a diferencias físicas en la muestra, lo que ocasiona tanto efectos de absorción como de realce, los cuales afectan la magnitud de la señal del analito [102]. En la **figura 24** se muestra un ejemplo del efecto matriz que sufre el Fe en diferentes matrices binarias. Cuando los efectos de la matriz son insignificantes o constantes, se obtiene una relación lineal entre la intensidad de la radiación y la fracción másica del analito (curva A). La curva B se obtiene cuando los elementos de la matriz en la muestra absorben la radiación en mayor proporción que el analito (absorción positiva), por ejemplo, en binarios como FeCr, donde el Cr absorbe en mayor medida la radiación en comparación con el Fe, por lo que se obtiene un comportamiento similar al de la curva B. La curva C muestra un efecto de aumento en la intensidad del analito, por ejemplo, en el

caso de la determinación de Fe en binarios como FeNi, donde la presencia del Ni en la matriz realza la intensidad del Fe. Por último, la curva D muestra cuando el elemento matriz de la muestra absorbe la radiación en menor medida que el analito (absorción negativa), por ejemplo, en binarios como FeMn, donde el Mn no causa un efecto significativo sobre el Fe, por lo que se puede presentar un comportamiento un poco similar al de la curva A [103].

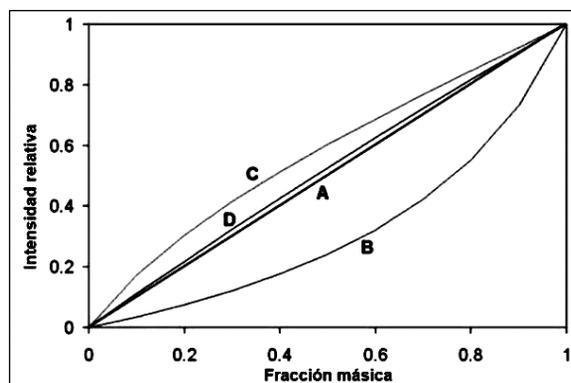


Figura 24. Relación entre la intensidad de la radiación de Fe y la fracción en peso de Fe. Curva A: efecto despreciable, curva B: FeCr, curva C: FeNi y curva D: FeMn. Tomado de [103].

En el análisis cuantitativo por XRF, la intensidad de la señal característica va a depender de factores como el tipo de muestra, su preparación, la matriz de la muestra, la rugosidad de la muestra, la superficie irradiada, el flujo, la distribución espectral, la geometría del espectrómetro, entre otros. La interpretación de estas señales se logra utilizando métodos teóricos, los cuales se basan en modelos matemáticos que involucran parámetros físicos como coeficientes de atenuación, probabilidad de transición, procesos de excitación y relajación, etc. [104]. Los métodos más utilizados en el análisis cuantitativo pueden dividirse en tres categorías: métodos de compensación, métodos de corrección y métodos de reducción de los efectos de matriz (**figura 25**). En los métodos de corrección de matriz, la mayor parte de las variables involucradas durante el proceso de excitación se calculan teóricamente y otras de manera experimental. Con el avance de la tecnología en los últimos años, los métodos teóricos (parámetros fundamentales) y el método de los coeficientes influyentes se han convertido en los más utilizados en el análisis por XRF. Los métodos de reducción de los efectos de matriz buscan la disminución de los efectos de reforzamiento y absorción y esto se logra preparando la muestra con un espesor muy fino (películas delgadas), así, los efectos de matriz se vuelven despreciables [105].

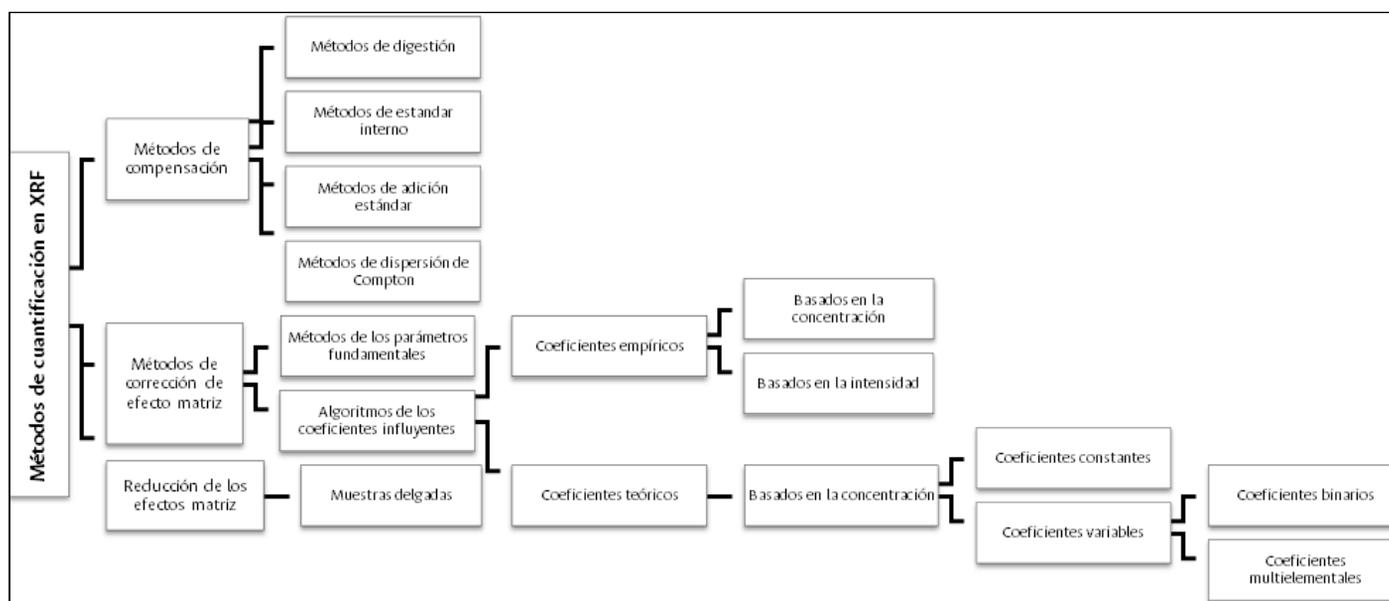


Figura 25. Clasificación general de los métodos aplicados en el análisis cuantitativo por XRF. Elaborado a partir de [105].

Los dos métodos más eficaces para corregir los efectos de matriz son los algoritmos de los coeficientes influyentes y el método de los parámetros fundamentales. Dado que las concentraciones de elementos presentes en un espécimen son bastante difíciles de cuantificar con certeza, para los métodos presentados a continuación se puede suponer que las muestras son homogéneas, tienen una superficie plana y pulida y un espesor infinito con respecto a la radiación incidente y a las emisiones del XRF [106].

Método de parámetros fundamentales

El método de parámetros fundamentales, empleado para la cuantificación en XRF, es único porque se basa en la relación teórica entre las intensidades de los rayos X y las concentraciones de los elementos en la muestra, sin el uso de estándares [107]. Esta relación teórica se basa en la física de los rayos X y en los valores de los parámetros atómicos fundamentales de la región de rayos X del espectro electromagnético [108].

Algoritmo de los coeficientes influyentes

El método de los coeficientes influyentes se basa en coeficientes numéricos que corrigen el efecto de cada elemento de la matriz sobre el elemento a determinar (analito) en una muestra dada. Los coeficientes de influencia pueden clasificarse en dos categorías: empíricos y teóricos. En el enfoque multielemental, los coeficientes empíricos se obtienen a partir del análisis de regresión lineal múltiple, utilizando intensidades medidas y composiciones de materiales de referencia multielementales. Por otra parte, los coeficientes empíricos se calculan una vez para un conjunto determinado de materiales de referencia y pueden corregir otros efectos de interferencia como los efectos del tamaño de las partículas, los efectos mineralógicos y los efectos de la rugosidad de la superficie, así como el conocimiento deficiente de la composición de los materiales de referencia y la preparación deficiente de las muestras [109].

Validación del método

La validación es importante para garantizar la fiabilidad de un método analítico, incluida la preparación de la muestra y el método de cuantificación [110]. La validación busca garantizar que un método analítico genera resultados confiables bajo las condiciones de trabajo del laboratorio. El Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) define la validación como una “verificación, donde los requisitos especificados son adecuados para un uso previsto”, entendiéndose que la verificación es el proceso de presentar de manera objetiva la evidencia de que se cumplen unos requisitos específicos [111]. En los análisis por XRF, los parámetros de validación que más reportan los autores en sus estudios son el límite de detección (LOD), el límite de cuantificación (LOQ) y la exactitud, aunque no se puede dejar de lado que existen otros parámetros importantes como linealidad, selectividad y robustez. A continuación, se describen estos parámetros teniendo en cuenta su definición en el VIM, la Eurachem y la ISO 3534, esto con el fin de aclarar algunos conceptos inequívocos que se utilizan en lo referente a estos parámetros. De igual manera, se describe la forma de evaluarlos y se presentan ejemplos aplicados en XRF por algunos autores.

Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)

El VIM define el LOD como “el valor medido, obtenido mediante un procedimiento de medición dado, con una probabilidad β de declarar erróneamente la ausencia de un constituyente en un material, dada una probabilidad α de declarar erróneamente su presencia” [111]. De esta definición se destaca que se hace referencia a un valor medido y, para evaluar los límites de detección, se debe realizar su confirmación mediante mediciones y no solo estimarlo.

En los espectrómetros de XRF, el LOD puede alcanzar valores de aproximadamente 0,2 mg/kg; no obstante, este va a depender de

varios factores como, por ejemplo, la preparación de la muestra, el tiempo de medición, la matriz de la muestra y la presencia de elementos de interferencia [112]. En la Ec. (1) se muestra una manera de calcular el LOD del elemento de interés:

$$\text{LOD} = \frac{3,3\sigma}{m} \quad (1)$$

dónde LOD es el límite de detección del elemento objetivo, m es la pendiente de la curva de calibración y σ es la desviación estándar de mediciones para una muestra ($N-1$) [113].

Por otro lado, el LOQ se define como la cantidad mínima de analito que puede ser cuantificada con un desempeño aceptable [114]. La estimación del LOQ de manera experimental se lleva a cabo de acuerdo con la mayoría de las convenciones: la desviación estándar obtenida (σ) a niveles bajos multiplicada por un factor k_Q que puede ser igual a diez. También es posible calcular el LOQ con cualquiera de los métodos empleados para el cálculo del límite de detección, pero en lugar de multiplicar por tres se debe multiplicar por el factor k_Q mencionado anteriormente, como muestra la Ec. (2):

$$\text{LOQ} = \frac{10\sigma}{m} \quad (2)$$

donde, al igual que en la Ec. (1), m es la pendiente de la curva de calibración y σ es la desviación estándar de mediciones para una muestra.

Por último, de acuerdo con la guía para la validación de métodos en análisis químico cuantitativo, publicada por el INM, es válido tomar el límite inferior del intervalo de trabajo como el límite de cuantificación [115].

En la **tabla 6** se muestran valores del LOD calculados para un método de medición de leche en polvo por WDXRF, los cuales fueron calculados por Fernandes *et al.* [116] utilizando las Ec. (1) y (2). De los datos reportados por los autores, se tiene que los límites de detección de los metales incluidos en este estudio estaban en el intervalo de 0,2 a 1,8 mg/kg, excepto para el Al, para el que se estimó un LOD de 7,0 mg/kg. Los resultados del límite de cuantificación variaron considerablemente desde Cu, donde el LOQ se estimó desde 0,6 hasta 21,2 mg/kg.

Tabla 6. Valores de los límites de detección y cuantificación obtenidos durante la validación del método de WDXRF para análisis de leche en polvo. Tomado de [116].

Elemento	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Al	7,0	21,2
Cu	0,8	2,4
Fe	1,8	5,5
Zn	0,2	0,6

Exactitud: veracidad y precisión

El VIM define la exactitud “como la proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando” [111]. Sin embargo, conocer el valor verdadero del mensurando en la práctica no es posible. De igual manera, la ISO 3534 define la exactitud “como la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado” [117]. Cuando este término se aplica a resultados de medición, se involucra la combinación de errores aleatorios y errores sistemáticos o sesgo. De acuerdo con lo anterior, para evaluar la exactitud se estiman los errores sistemáticos y aleatorios de los resultados en varias mediciones, los cuales están representados por los parámetros de veracidad y precisión, respectivamente. En la **figura 26** se presenta un esquema que muestra la relación que existe entre la exactitud, los tipos de errores y los parámetros del método [118].

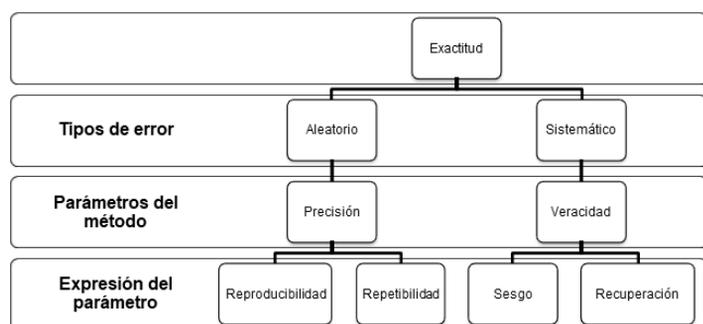


Figura 26. Determinación de la exactitud de un método de medición. Tomado de [118].

Para realizar la validación de estos parámetros (precisión y veracidad) en XRF, es importante tener clara la definición de cada uno. Para hablar de precisión, el VIM la define como “la proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones específicas” [111]. Por lo tanto, se deben tener en cuenta una serie de criterios para la validación de la precisión, tales como [115]:

- Realizar un mínimo de diez réplicas instrumentales.
- Expresarla como una medida de dispersión (desviación estándar o desviación estándar relativa).
- Evaluarla bajo condiciones específicas como repetibilidad y reproducibilidad.

La precisión, en condiciones de repetibilidad, busca determinar la dispersión del método manteniendo condiciones repetibles de medición: muestras idénticas y homogéneas, mismo laboratorio, mismo analista y mismo equipo en intervalos de tiempo cortos. La precisión como reproducibilidad se entiende como la máxima dispersión del método en condiciones en las que los resultados de medición se obtienen de muestras idénticas, pero que se realizan en diferentes laboratorios, con diferente analista, diferentes equipos y durante un intervalo de tiempo en el que se pueden presentar diferencias entre los materiales y equipos, ocasionando la máxima dispersión de un mismo proceso analítico. La precisión como reproducibilidad es bastante costosa y, por tiempos, no tan fácil de llevar a cabo, por lo que suele validarse en condiciones de precisión intermedia.

La precisión intermedia evalúa la dispersión de los resultados de mediciones independientes que utilizan el mismo método y la misma muestra en el mismo laboratorio, pero que se llevan a cabo por distintos analistas, diferentes equipos o en diferentes días.

Tabla 7. Repetibilidad y precisión intermedia del método de XRF para evaluar tres métodos de preparación de arcilla. Tomado de [89].

Elemento	Repetibilidad (% RSD)			Precisión intermedia (% RSD)		
	LP	PPB	FPP	LP	PPB	FPP
Si	1,85	1,57	0,41	2,35	2,15	0,75
Al	1,52	1,96	1,14	1,71	2,10	2,60
Fe	1,22	0,88	0,84	1,32	2,00	1,34
Mg	2,81	1,23	1,27	3,64	3,82	3,53
Ca	0,72	0,23	0,21	0,86	0,71	0,53
Na	1,48	1,25	1,37	1,78	1,26	2,04
K	0,27	0,30	0,31	0,85	0,42	0,36
Ti	0,47	0,43	0,11	0,72	0,49	0,25
P	2,09	0,64	1,43	4,11	1,89	2,25
Mn	0,63	0,23	0,72	1,26	0,46	0,79
S	2,01	2,16	1,96	2,61	4,56	2,70

PPB: polvos prensados sin aglutinante.

FPP: polvos prensados calcinados.

LP: polvos sueltos.

En la **tabla 7** se muestran los resultados relacionados con el parámetro de precisión como repetibilidad y como precisión intermedia, los cuales fueron evaluados por Mijatović *et al.* en su estudio de medición de arcillas por XRF. La precisión fue evaluada teniendo en cuenta tres preparaciones de muestra diferentes: polvos prensados sin aglutinante (PPB), polvos prensados calcinados (FPP) y polvos sueltos (LP) y fue expresada como la RSD de tres réplicas instrumentales. La repetibilidad se estimó en las mismas condiciones, midiendo las mismas muestras de MRC para las tres preparaciones, el mismo día y por triplicado; la precisión intermedia fue evaluada midiendo muestras de MRC en condiciones diferentes, con dos analistas y en diferentes días [89]. Los autores concluyen que la precisión de las muestras de arcilla, calcinadas y preparadas como FPP, fue mejor para los elementos ligeros, debido a la mayor homogeneización de la muestra en comparación con las otras preparaciones (LP y PPB). Esta conclusión podría estar relacionada con las ventajas destacadas de la preparación de FPP como método de preparación de muestras de arcilla para mediciones por EDXRF.

En otro estudio, Margui *et al.* [119] evaluaron la precisión intermedia del método de WDXRF para la medición de muestras vegetales; para ello, midieron una muestra tres veces durante un período de un mes. Los resultados que se reportan en el trabajo muestran que la RSD fue inferior al 6%, excepto para el Na, el Al y el P, que presentaron un valor de RSD que oscila entre el 9 y el 20%. Los autores atribuyen este hecho a la posible deformación de la superficie plana del polvo prensado, por lo que se sugiere que el tiempo entre el prensado de la muestra y el análisis sea lo más corto posible para evitar cambios en la superficie del polvo prensado, los cuales podrían alterar la intensidad medida de algunos elementos y, por lo tanto, la concentración de analitos.

Por otra parte, el parámetro veracidad es definido por el VIM “como la proximidad entre la media de un número infinito de valores medidos repetidos y un valor de referencia” [111]. Esta definición indica que experimentalmente no es posible estimar este parámetro, pues no se pueden llevar a cabo un número infinito de mediciones, por lo que la veracidad se expresa en términos de sesgo y porcentaje de recuperación. La veracidad como sesgo se define como la diferencia entre el valor esperado de los valores medidos y un valor de referencia:

$$\text{Sesgo} = \bar{X}_i - X_r \quad (3)$$

donde \bar{X}_i es el promedio de las n mediciones realizadas y X_r corresponde a un valor de referencia aceptado, que puede ser establecido al realizar las mediciones con un método de referencia o puede ser dado por los valores certificados de un MRC.

La veracidad como recuperación corresponde a la concentración medida del analito y la concentración conocida o añadida a la muestra, expresadas en términos de porcentaje; es decir, la recuperación estima el error sistemático y, de manera similar al sesgo, puede dar valores positivos (superiores al 100%) y valores negativos (inferiores al 100%) [115].

Experimentalmente, para evaluar la veracidad como recuperación, a una muestra considerada como blanda de muestra (sin presencia de analito) se le adiciona una cantidad de analito en concentración conocida y, posteriormente, esta muestra fortificada es analizada utilizando el método de medición que se está validando o evaluando. La estimación del porcentaje de recuperación se realiza mediante la Ec. (4):

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Valor obtenido por XRF}}{\text{Valor fortificado}} \times 100 \quad (4)$$

En algunos casos no es posible obtener un blanco de muestra, por lo que se puede realizar el experimento de recuperación midiendo

Tabla 8. Resultados de la evaluación de la veracidad como sesgo de un método de WDXRF para el análisis de plantas medicinales. Tomado de [68].

Elemento	1573a (tomato leaves)			1570a (spinach leaves)			CTA OTL 1 (tobacco leaves)		
	Valor MRC (mg/kg)	Valor XRF (mg/kg)	Sesgo (%)	Valor MRC (mg/kg)	Valor XRF (mg/kg)	Sesgo (%)	Valor MRC (mg/kg)	Valor XRF (mg/kg)	Sesgo (%)
Fe	368	3302,08	17,91	455	376,82	17,18	989	1033,4	4,4
Cr	1,99	2,21	10,85	NA	1,77	NA	2,59	2,39	7,75
Mn	246	215,45	12,42	76	81,49	7,22	412	426,3	3,48
Co	0,57	0,42	25,60	0,39	0,36	8,42	0,87	0,96	8,78
Ni	1,59	2,08	30,95	2,14	1,66	22,5	6,32	6,28	0,59
Cu	4,7	5,17	9,96	12,22	11,3	7,5	14,1	14,55	3,18
Zn	30,9	28,67	7,2	82,3	82,51	0,26	49,9	50,74	1,69
As	0,112	0,11	2,65	0,06	0,07	4,61	0,53	0,54	0,03
Pb	NA	1,02	NA	0,2	0,29	4,47	4,91	4,89	0,49

una muestra que puede contener el analito, pero idealmente en concentraciones inferiores al límite inferior del intervalo de trabajo. En este caso, una alícuota de la muestra sin fortificar y una alícuota de la muestra fortificada son medidas para estimar posteriormente el porcentaje de recuperación usando la Ec. (5):

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Valor obtenido por XRF} - \text{Valor obtenido muestra sin fortificar}}{\text{Valor obtenido muestra fortificada}} \times 100 \quad (5)$$

Autores como Kulal *et al.* utilizaron tres MRC, 1573a (tomato leaves), 1570a (spinach leaves) y CTA OTL 1 (tobacco leaves), para la validación del parámetro de veracidad como sesgo. En la **tabla 8** se muestran los resultados que los autores obtuvieron durante la validación, los menores porcentajes de sesgo se obtuvieron con las mediciones realizadas al MRC de tobacco leaves [68].

Método de referencia

La validación requiere que el MRC o MR y la muestra objetivo tengan matrices similares, pero esto no siempre es posible, ya que puede que no exista un MRC adecuado o de matriz similar a la muestra. Es posible desarrollar nuevos MR como puntos (niveles) para la construcción de una curva de calibración, pero estos estándares de calibración preparados deben analizarse con otro método de medición (por ejemplo, AA, ICP-MS, ICP-OES, LIBS, etc.) para hacer una comparación cruzada de los resultados por los dos métodos. Autores como Perring y Blanc [120] desarrollaron y validaron un método rápido y eficaz para la determinación de hierro en cereales infantiles de marcas comerciales mediante EDXRF. Para la validación, ellos utilizaron un conjunto de veinte muestras, las cuales fueron medidas por el método que desarrollaron y compararon los resultados con los obtenidos por el método de referencia, el cual fue la ICP-OES (también conocida como espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente o ICP-AES). Durante la validación, para el parámetro de repetibilidad midieron tres muestras con

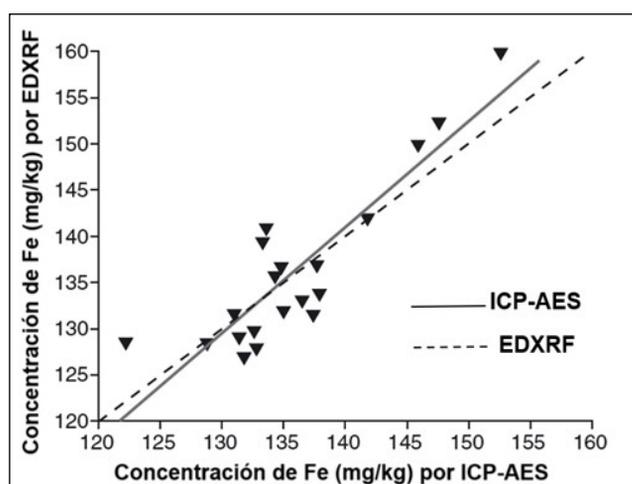


Figura 27. Valores de concentración de Fe (mg/kg) por EDXRF vs concentración de Fe (mg/kg) por ICP-AES. Tomado de [120].

tres réplicas instrumentales, y obtuvieron un valor de 134,1 mg/kg de Fe, tanto para las mediciones por el método de EDXRF como por ICP-AES. En la **figura 27** se correlacionan los valores de concentración de Fe (mg/kg) obtenidos por los dos métodos, los autores concluyeron que no se presentaron diferencias significativas entre ambos.

Algunos investigadores utilizan métodos de referencia, aunque cuenten con MRC para llevar a cabo la validación del método. Tal es el caso de Oliveira *et al.* [121], quienes desarrollaron un método para análisis elemental en muestras de cocoa y chocolate en polvo usando la EDXRF. Para validar los parámetros de precisión y exactitud, utilizaron el MRC 2384 (baking chocolate) del NIST, también compararon los resultados con el método de referencia ICP-OES y concluyeron que no había diferencias significativas entre las concentraciones obtenidas por medio de los dos métodos. En la **figura 28** se muestra la correlación entre los dos métodos comparados en este estudio, donde se obtuvo un $R^2 > 0,99$.

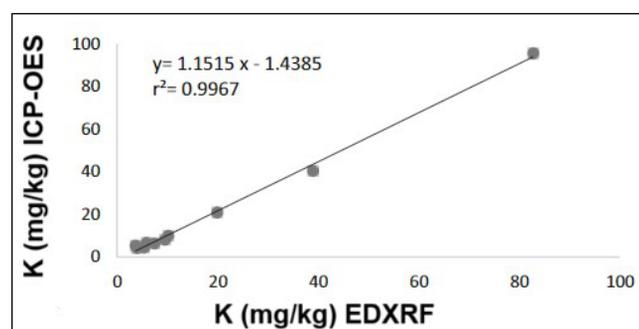


Figura 28. Valores de concentración de K (mg/kg) por EDXRF vs concentración de K (mg/kg) por ICP-OES. Tomado de [121].

Aplicaciones recientes de la XRF

El uso de la espectrometría de XRF en aplicaciones industriales se ha incrementado debido a la flexibilidad de la técnica en los análisis cualitativos y cuantitativos, tanto a nivel de laboratorio como *in situ*. Los últimos avances en el análisis por XRF se han logrado gracias al desarrollo de nuevas ópticas y detectores de rayos X. Por ejemplo, en la investigación realizada por Tsuji *et al.*, se utilizó la microfluorescencia de rayos X (μ -XRF) con focal para visualizar la distribución elemental de Au-L α , Ni-K α , Ti-K α , Cu-K α y Br-K α mientras se realizaban mediciones directas a una tarjeta de memoria microSD y, de manera paralela, los autores propusieron la modificación de un espectrómetro de dispersión por longitud de onda para la obtención rápida de imágenes XRF elementales, utilizando un nuevo detector de rayos X bidimensional, el detector Pilatus [122].

Las mediciones *in situ* se han vuelto cada vez más relevantes, por lo tanto, los equipos de XRF portátiles se han convertido en una poderosa herramienta para los análisis en campo. Tal es el caso de las

Tabla 9. Resumen de las especies de plantas, enfermedades y elementos detectados en muestras de plantas sanas y enfermas. Tomado de [124].

Planta	Enfermedad	A	B	C	D
Quimbombo	Nematodo del nudo de la raíz (<i>Meloidogyne incognita</i>)	Al, Ca, Cl, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Rb, S, Si, Sr, Ti, Zn, Zr	Ca, Cl, K, Mg, Na, S	Cu, Mn, P, Si, Zn	Ag, Al, Cr, Pd, Ti
Papaya	Nematodo del nudo de la raíz (<i>Meloidogyne incognita</i>)	Al, Ca, Cl, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti, Zn	Al, Ca, Fe, Mg, Ni, Si, Ti	Cl, Cr, Cu, K, Mn, Na, P, Sr, Zn	Zr
Arroz	Falso tizón (<i>Ustilaginoidea virens</i>)	Al, Ca, Cl, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Rb, S, Si, Zn	Cl, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, s, Rb	Al, Ca, Cu, Cr, Si, Zn	-

A: elementos detectados en plantas mediante WDXRF.

B: elementos con aumento de la concentración en muestras de plantas enfermas.

C: elementos con disminución de la concentración en muestras de plantas enfermas.

D: elementos detectados sólo en plantas enfermas.

mediciones realizadas por Turner y Filella [123] para la cuantificación de antimonio (Sb), utilizando XRF con energía dispersiva portátil (p-XRF), en una serie de productos poliméricos de uso frecuente, como aparatos electrónicos (televisores, neveras y computadores), juguetes, bombillas, tapicería, ropa de tela sintética, gafas de sol, productos de PET, entre otros; de este estudio los autores concluyen que hay presencia de Sb catalítico en los envases de alimentos y en los juguetes para niños, lo cual es un tema preocupante por su riesgo para la salud, lo que requiere seguir investigando la toxicidad del Sb y su migración en matrices poliméricas, así como reconsiderar los medios de eliminación y reciclaje de los residuos plásticos y electrónicos con contenido de Sb.

En la industria alimentaria, la XRF se sigue utilizando como una técnica que permite el análisis cuantitativo de elementos mayoritarios y trazas. En el estudio realizado por Vivek *et al.* [124], utilizaron la WDXRF para el estudio de enfermedades agrícolas en plantas y granos de arroz, midiendo los cambios elementales causados por la presencia de nematodos y falso tizón. Utilizaron un método de referencia llamado espectroscopia de descomposición inducida por láser (LIBS) y concluyeron que los resultados obtenidos por las dos técnicas son similares; además, evidenciaron que hay cambios significativos en las concentraciones elementales (elementos mayores, traza y metales pesados) debido a la presencia de la enfermedad, tal como se muestra en la **tabla 9**.

La determinación de impurezas en las materias primas destinadas a la fabricación de productos farmacéuticos es importante para garantizar la calidad del producto final, así como para evitar daños a la salud. Las impurezas metálicas pueden presentar efectos tóxicos incluso a bajas concentraciones, por lo que las agencias reguladoras y las farmacopeas definen los niveles permisibles. En este sentido, técnicas rápidas, sensibles y precisas, como la técnica de XRF, son una alternativa para el análisis de metales en materiales de uso farmacéutico.

Paulino *et al.* [125] vieron la necesidad de investigar la presencia de contaminantes y sus niveles de concentración en productos farmacéuticos, su trabajo se centró en validar un método para utilizar la técnica EDXRF para identificar y cuantificar la composición química de materias primas y productos farmacéuticos. Las muestras se homogeneizaron utilizando un mortero de ágata y un mezclador rotativo que contenía bolas de acero en su interior y, posteriormente, la mezcla se separó en porciones de 4 g y se compactó cada submuestra a una presión de 10 t durante 30 s. Una vez preparadas las muestras, se procede con la validación del método, donde los parámetros validados fueron la selectividad, la linealidad, la precisión, LOD, LOQ y la robustez. Los resultados de la validación demostraron que la EDXRF puede ser utilizada como técnica de detección y cuantificación de impurezas elementales pertenecientes a la clase 1 (Cd, Pb, As, Hg) y a la clase 2A (Co, V, Ni).

Otro estudio realizado en el campo farmacéutico fue el realizado por Cruz *et al.* [126], donde utilizaron la TXRF para el análisis cuantitativo de metales tóxicos (Pb, As, Cr y Hg) en muestras de suplementos dietarios. Se realizó la validación del método, evaluando los parámetros de linealidad, repetibilidad, reproducibilidad, LOD y LOQ. Los valores obtenidos para el LOD fueron 0,59; 0,41; 0,57 y 0,75 µg/L y para el LOQ fueron 1,95; 1,35; 1,9 y 2,5 µg/L para Pb, As, Cr y Hg, respectivamente. Los autores concluyeron que los resultados que obtuvieron fueron satisfactorios, según lo recomendado por la IUPAC y la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) de los EE. UU.

Por último, la investigación en materiales inorgánicos se encuentra actualmente en fase de crecimiento (en particular, en el campo de los nanomateriales) y la XRF está desempeñando un papel importante en la caracterización de dichos materiales. El estudio de los procesos de deposición de nanopartículas sobre muestras de superficie plana y lisa, el tamaño medio de las nanopartículas y su forma, fueron realizados por Tiwari [127] utilizando un espectrómetro de XRF de incidencia rasante (GIXRF), que es una versión mejorada de la TXRF. El empleo de esta técnica permitió determinar el tamaño medio de las nanopartículas tras realizar una única medición, por lo que se concluye que es una técnica que puede emplearse con éxito para analizar la morfología superficial de materiales nanoestructurados, que estén dispersos sobre una superficie pulida o incrustados en el interior de la matriz de análisis.

Conclusiones

Este artículo de revisión dio a conocer las generalidades de la técnica de XRF, los diferentes tipos de espectrómetros, las ventajas y el alcance de estos. Así mismo, se logró evidenciar que la técnica de XRF es ampliamente utilizada para el análisis elemental de muestras sólidas y en polvo debido a ventajas tales como su versatilidad, su carácter no destructivo y sus buenos niveles de precisión.

Es importante mencionar que, para el análisis de matrices orgánicas, se presentan grandes retos durante la medición como, por ejemplo, el efecto matriz, por lo que, en las mediciones por XRF, se hace indispensable lograr una muy buena preparación de las muestras sólidas, esto incluye el pretratamiento al que se debe someter la muestra, tanto para la obtención de muestras en polvo que se puedan medir directamente en el equipo de XRF o para preparar polvos prensados o perlas fundidas; y la elección correcta del método de preparación de la muestra, que dependerá de las características de la misma, de los analitos de interés y del método de medición. Es indispensable realizar la validación del método analítico (la cual incluye la preparación y la determinación de la cantidad mínima de muestra), haciendo uso de MR y MRC, con el fin de garantizar que los métodos de medición cumplan con los criterios establecidos para su uso previsto (sesgo, precisión, selectividad, exactitud, etc.) y se pueda asegurar la validez de los resultados.

Finalmente, toda la información recopilada en este artículo puede ser utilizada por diversos investigadores como base para el desarrollo de sus diferentes proyectos donde se requiera hacer uso de la técnica de XRF.

Abreviaturas

- AA:** Absorción atómica
DSP: Procesador de señal digital
EDXRF: Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva
FDA: Administración de Alimentos y Medicamentos
FPP: Polvos prensados calcinados
GIXRF: espectrómetro de fluorescencia de rayos X de incidencia rasante
IC: Cromatografía iónica
ICP-AES: Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente
ICP-MS: Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
ICP-OES: Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente
INM: Instituto Nacional de Metrología
INAA: Análisis instrumental de activación de neutrones
IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LIBS: Espectroscopia de descomposición inducida por láser
LOD: Límite de detección
LOQ: Límite de cuantificación
LP: Polvos sueltos
NIST: Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
PIXE: Emisión de rayos X inducido por partículas
PPB: Polvos prensados sin aglutinante
MR: Material de referencia
MRC: Material de referencia certificado
RSD: Desviación estándar relativa
TXRF: Fluorescencia de rayos X por reflexión total
VIM: Vocabulario Internacional de Metrología
WDXRF: Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda
XRF: Fluorescencia de rayos X
p-XRF: Fluorescencia de rayos X con energía dispersiva portátil
μ-XRF: Microfluorescencia de rayos X

Referencias

- [1] D. Maria y L. Posso, "Validación del método de determinación de calcio y magnesio por espectroscopia de absorción atómica de llama para el laboratorio de análisis de Aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira", tesis de grado, Universidad Tecnológica de Pereira, 2013. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.utp.edu.co/server/api/core/bitstreams/a9fcd46b-3fad-4d84-b627-fa4942db5f3c/content>.
- [2] R. Thomas, "A Beginner's Guide to ICP-MS. Part VII: Mass Separation Devices-Double Focusing Magnetic-Sector Technology", *Spectroscopy Tutorial*, vol. 16, nro. 11, pp. 22-27, 2001.
- [3] M. Jiménez, A. Grijalva y H. Ponce, "Plasma acoplado inductivamente en espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES)", *Recimundo*, vol. 4, nro. 4, pp. 4-12, 2020. DOI: [https://doi.org/10.26820/recimundo/4.\(4\).octubre.2020.4-12](https://doi.org/10.26820/recimundo/4.(4).octubre.2020.4-12)
- [4] E. Trujillo, G. Fonseca, M. García y V. Martínez, "Evaluación de la Cromatografía Iónica para fomentar su uso en la investigación y estudios de posgrado en ciencias del agua", *Formación universitaria*, vol. 2, nro. 1, 2009. DOI: <https://doi.org/10.4067/s0718-50062009000100003>
- [5] XRF scientific, "Limitaciones de la tecnología de fluorescencia de rayos X", 2015. [En línea]. Disponible en: <https://es.xrfscientific.com/limitaciones-de-la-tecnologia-de-fluorescencia-de-rayos-x/>. [Último acceso: 12/06/2024].
- [6] P. Wobrauschek, "Total reflection x-ray fluorescence analysis—a review", *X-Ray Spectrometry*, vol. 36, nro. 1, pp. 289-300, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1002/xrs>
- [7] M. Radtke, U. Reinholz y H. Riesemeier, "Synchrotron Radiation Induced X-Ray Fluorescence for the characterization of ancient gold objects", *ArchéoSciences*, nro. 33, pp. 39-44, 2009. DOI: <https://doi.org/10.4000/archeosciences.1969>
- [8] L. Tallandini et al., "Naturally occurring levels of elements in fishes as determined by PIXE y XRF methods", *Nuclear Instruments y Methods in Physics Research*, vol. 40, nro. 41, pp. 630-634, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(89\)91063-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)91063-X)
- [9] M. Castro, "Activación Neutrónica Cíclica para la determinación del contenido en fluor de muestras de mineral de fluorita", tesis doctoral, Universidad de Oviedo, 2012. [En línea]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/71839524.pdf>. [Último acceso: 05/08/2023].
- [10] F. Li, L. Ge, Z. Tang, Y. Chen y J. Wang, "Recent developments on XRF spectra evaluation", *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 55, nro. 4, pp. 263-287, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1580715>
- [11] R. Dalipi, E. Marguá, L. Borgese, F. Bilo y L. E. Depero, "Analytical performance of benchtop total reflection X-ray fluorescence instrumentation for multielemental analysis of wine samples", *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 120, pp. 37-43, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.04.001>
- [12] Bruker, "¿Cómo funciona la TXRF?". [En línea]. Disponible en: <https://www.bruker.com/es/landingpages/bna/how-does-TXRF-work.html>. [Último acceso: 12/06/2024].
- [13] M. Moradi, Y. Yamini, J. Kakehnam y K. Ahmadi, "A review in the sample preparation of aqueous solutions combined with X-ray fluorescence detection", *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 12, nro. 5, pp. 831-838, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13738-014-0545-0>
- [14] A. Molina, "Validación del método de determinación de azufre en combustibles por Fluorescencia de Rayos X", tesis de grado, Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, 2011. [En línea]. Disponible en: <http://repositoriodigital.tuxtla.tecnm.mx/xmlui/handle/123456789/701?show=full>. [Último acceso: 16/06/2023].
- [15] V. Aldazabal, M. Silveira, G. Custo y M. Ortiz, "Colores al norte del Lago traful, Neuquén, Argentina", *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino*, vol. 19, nro. 2, pp. 95-105, 2014. DOI: <https://doi.org/10.4067/S0718-68942014000200006>
- [16] M. Moreno, "Aplicación de análisis de componentes principales y conglomerados a datos de Fluorescencia de Rayos X (FRX) en suelos", tesis de especialización, Fundación Universitaria Los Libertadores, Bogotá, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.libertadores.edu.co/server/api/core/bitstreams/d4df816d-d614-4dfa-87a6-a3e096f64aac/content>. [Último acceso: 02/08/2023].
- [17] M. Uo, T. Wada y T. Sugiyama, "Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental y medical specimens", *Japanese Dental Science Review*, vol. 51, nro. 1, pp. 2-9, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2014.07.001>
- [18] Consejo de Seguridad Nuclear, "Tema 2: Interacción de la radiación con la materia". [En línea]. Disponible: https://csn.ciemat.es/MDCSN/recursos/ficheros_md/133100241_2411200913036.pdf. [Último acceso: 22/11/2021].
- [19] D. Montufar, "Simulación de los efectos radiobiológicos en el ADN inducidos por partículas alfa del Ra 223 utilizando Geant4-DNA", tesis de maestría., Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2021. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/79848/1085282844.2021.pdf?sequence=2&isAllowed=y>

- [20] M. González, "Programación de un sistema de adquisición de datos para detectores de radiación", tesis de grado, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, 2015.
- [21] J. Díaz, "Desarrollo de un código para el transporte de fotones ionizantes en agua con la técnica evento-por-evento", tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, 2017. [En línea]. Disponible en: <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/69412/Tesis%20JorgeDiaz.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. [Último acceso: 12/06/2023].
- [22] J. Amado, "Estudio de los mecanismos de cristalización y maduración de fosfatos de calcio en medio biológico usando radiación de sincrotrón", tesis de grado, Universidad Nacional de Córdoba, 2009. [En línea]. Disponible en: <https://rdu.unc.edu.ar/bitstream/handle/11086/150/DFis135.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. [Último acceso: 12/06/2023].
- [23] F. Viñas, F. Hernández, M. Pabelo, I. Salazar y J. Muglia, "Determinación de la composición de materiales mediante la Fluorescencia de Rayos X", Universidad Nacional de La Plata, 2007. [En línea]. Disponible en: <https://franchsebs.wordpress.com/wp-content/uploads/2007/12/91.pdf>. [Último acceso: 12/06/2024].
- [24] G. Dolenko, O. Poleschchuk y J. Latosińska, "X-ray emission spectroscopy, methods", *Encyclopedia of Spectroscopy y Spectrometry*, vol. 3, pp. 691–694, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00313-7>
- [25] J. Da-Col, R. Sanchez, J. Terra y M. Bueno, "Análise exploratória rápida e não destrutiva (Screening) da presença de elementos químicos tóxicos em material escolar por fluorescência de raios X", *Química Nova*, vol. 36, nro. 6, pp. 874–879, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000600023>
- [26] A. Khalid, S. Anwar, S. Siddiqi y M. Anwar, "Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) for studying coinage from the Indo-Pak subcontinent", 2011. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/268264113_Energy_dispersive_X-ray_fluorescence_EDXRF_for_studying_coinage_from_the_Indo-Pak_subcontinent. [Último acceso: 12/06/2024].
- [27] M. Navas, A. Asuero y A. Jimenez, "A review of energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) as an analytical tool in numismatic studies", *Applied Spectroscopy*, vol. 70, nro. 1, pp. 207–221, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1177/0003702815616594>
- [28] J. Pushie, I. Pickering, M. Korbas, M. Hackett y G. George, "Elemental y chemically specific x-ray fluorescence imaging of biological systems", *Chemical Reviews*, vol. 114, nro. 17, pp. 8499–8541, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr4007297>
- [29] R. Jenkins, "X-Ray Techniques: Overview", en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, vol. 1, A. Meyers, ed., John Wiley & Sons Ltd., 2006, pp. 1–20. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a6801>
- [30] J. Heckel, M. Haschke, M. Brumme y R. Schindler, "Principles y Applications of Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis With Polarized Radiation", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 7, pp. 281–286, 1992.
- [31] P. Wobrauschek, C. Strelly y E. Selin Lindgren, "Energy Dispersive, X-Ray Fluorescence Analysis X-Ray Spectrometry", en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, vol. 3, A. Meyers, ed., John Wiley & Sons Ltd., 2010, pp. 1–17. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470027318.A6806.PUB2>
- [32] L. Yi et al., "A new background subtraction method for energy dispersive X-ray fluorescence spectra using a cubic spline interpolation", *Nuclear Instruments y Methods in Physics Research A*, vol. 775, pp. 12–14, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.11.100>
- [33] R. Schramm, "Use of X-ray fluorescence analysis for the determination of rare earth elements", *Physical Sciences Reviews*, vol. 1, nro. 9, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0061>
- [34] Bruker, "¿Cómo funciona XRF? - WDXRF". [En línea]. Disponible en: <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/elemental-analyzers/xrf-spectrometers/how-does-xrf-work.html>. [Último acceso: 12/06/2024].
- [35] C. Millholland, "Fluorescencia de Rayos X para monitoreo ambiental", Thermo Fisher Scientific, 2021. [En línea]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/blog/cienciaacelerada/materiales/fluorescencia-de-rayos-x-para-monitoreo-ambiental/>. [Último acceso: 30/09/2023].
- [36] Bruker, "Periodic Table of the Elements". [En línea]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/339282717/Tabla-Periodica-Bruker-pdf>. [Último acceso: 21/08/2023].
- [37] Dynatech International, "Conceptos básicos de los principios de funcionamiento de XRF". [En línea]. Disponible en: <https://dynatech-int.com/id/page/5/?p=page-18480>. [Último acceso: 30/09/2023].
- [38] Malvern Panalytical, "Fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF)", 2021. [En línea]. Disponible en: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/xray-analysis/x-ray-fluorescence/wavelength-dispersive-x-ray-fluorescence>. [Último acceso: 23/11/2021].
- [39] E. Kingland, "¿Cómo utilizar un XRF portátil para PMI?", Sweet fish. [En línea]. Disponible en: <https://www.sweetfishmedia.com/blog/handheld-xrf-for-pmi>. [Último acceso: 13/06/2024].
- [40] Bruker, "Handheld XRF: How it works?". [En línea]. Disponible en: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers/how-xrf-works.html>. [Último acceso: 13/06/2024].
- [41] Thermo Fisher Scientific, "How does handheld XRF work?". [En línea]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/co/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-technology.html#:~:text=X%20Drays%20are%20produced%20by,electronic%20pulses%20to%20the%20preamp>. [Último acceso: 13/06/2024].
- [42] S. Kovac y P. Konopatzki, "Utilization of Portable X-Ray Fluorescence Spectrometers for the Registration of Contaminated Sites in Vietnam", 2018.
- [43] G. Guild y J. Stangoulis, "EDXRF for screening micronutrients in lentil y sorghum biofortification breeding programs", *Plant Soil*, vol. 463, nro. 1–2, pp. 461–469, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11104-021-04922-z>
- [44] G. Guild, N. Paltridge, M. Andersson y J. Stangoulis, "An energy-dispersive X-ray fluorescence method for analysing Fe y Zn in common bean, maize y cowpea biofortification programs", *Plant Soil*, vol. 419, nro. 1–2, pp. 457–466, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11104-017-3352-4>
- [45] L. Perring y D. Andrey, "EDXRF as a tool for rapid minerals control in milk-based products", *Journal of Agricultural y Food Chemistry*, vol. 51, nro. 15, pp. 4207–4212, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf034158p>
- [46] P. Sosa, G. Guild, G. Burgos, M. Bonierbale y T. zum Felde, "Potential y application of X-ray fluorescence spectrometry to estimate iron y zinc concentration in potato tubers", *Journal of Food Composition y Analysis*, vol. 70, pp. 22–27, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.03.004>
- [47] E. Chuparina, V. Chubarov y L. Paradina, "A comparative determination of major components in coal power plant wastes by wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence using pellet y fused bead specimens", *Applied Radiation y Isotopes*, vol. 152, pp. 162–167, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.06.040>
- [48] A. Idris, "Between-bottle homogeneity test of new certified reference materials employing wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry", *BMC Chem*, vol. 13, nro. 1, pp. 1–11, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-019-0528-4>
- [49] M. Bouchard et al., "Global cement y raw materials fusion/XRF analytical solution", *Powder Diffraction*, vol. 26, nro. 2, pp. 176–185, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1154/1.3591181>
- [50] L. Tian, D. Zou, Y. Dai y G. Tang, "Determination of tungsten in tantalum-tungsten alloy by X-ray fluorescence spectrometry using fusion, thin layer y pressed powder pellet techniques", *Spectrochimica Acta - Part B*, vol. 110, pp. 136–138, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.06.007>

- [51] N. Mijatović, M. Vasić, L. Miličić, M. Radomirović y Z. Radojević, "Fired pressed pellet as a sample preparation technique of choice for an energy dispersive X-ray fluorescence analysis of raw clays", *Talanta*, vol. 252, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123844>
- [52] D. Zhang, D. Xue, Y. Liu, B. Wan, Q. Guo y J. Guo, "Comparative study of three mixing methods in fusion technique for determining major y minor elements using wavelength dispersive x-ray fluorescence spectroscopy", *Sensors*, vol. 20, nro. 18, pp. 1-17, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/s20185325>
- [53] J. Morales, "Cuantificación de los elementos mayoritarios en material arqueológico de la provincia nor lizep utilizando fluorescencia de rayos x por energía dispersiva", tesis de grado, Universidad Mayor de San Andres, La paz, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.umsa.bo/bitstream/handle/123456789/25934/T-2902.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. [Último acceso: 10/06/2023].
- [54] Premier Lab Supply, "XRF Sample Preparation Specialists". [En línea]. Disponible en: www.premierlabsupply.com. [Último acceso: 08/05/2023].
- [55] Malvern Panalytical, "Preparación de muestras para análisis XRF e ICP". [En línea]. Disponible en: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/category/sample-preparation-equipment/>. [Último acceso: 25/05/2022].
- [56] A. Sada, "Heavy metals distribution in soil y paddy plants (super) a case study of kibokwa basin, zanzibar", tesis de maestría, The State University of Zanzibar, Zanzibar, 2017. [En línea]. Disponible en: <http://repository.suza.ac.tz:8080/bitstream/handle/123456789/163/FINALTHESIS.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. [Último acceso: 09/08/2021].
- [57] C. Costa Vinicius, F. A. C. Amorim, D. V. de Babos y E. R. Pereira Filho, "Direct determination of Ca, K, Mg, Na, P, S, Fe y Zn in bivalve mollusks by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) y laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)", *Food Chem*, vol. 273, pp. 91-98, feb. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.016>
- [58] E. Folch, "Determinación de hierro en arroz: aplicación de la Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (XRF) y Espectrometría de Emisión Atómica (ICP-AES)", *Invenio: Revista de investigación académica*, vol. 10, nro. 18, pp. 129-137, 2007.
- [59] C. Beninca, C. de Oliveira, C. Bet, R. Bisinella, C. Gaglieri y E. Schnitzler, "Effect of ball milling treatment on thermal, structural y morphological properties of phosphated starches from corn y pinhão", *Starch*, vol. 72, nro. 3, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/STAR.201900233>
- [60] A. Muhammad, C. Tasrina Rabia, H. Babul y A. Md Panna, "Determination of traces of molybdenum y lead in foods by x-ray fluorescence spectrometry", *Springerplus*, vol. 3, nro. 1, pp. 1-9, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1186/2193-1801-3-341>
- [61] Y. Jolly, S. Iqbal, M. Rahman, J. Kabir, S. Akter y I. Ahmad, "Energy dispersive X-ray fluorescence detection of heavy metals in Bangladesh cows' milk", *Heliyon*, vol. 3, nro. 9, pp. 1-22, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.E00403>
- [62] V. Chubarov, G. Pashkova, S. Panteeva y A. Amosova, "Multielement analysis of continental y lacustrine ferromanganese nodules by WDXRF, TXRF y ICP-MS methods. Intercomparison study y accuracy assessment", *Applied Radiation y Isotopes*, vol. 178, nro. 109981, pp. 1-8, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109981>
- [63] A. Morikawa, "Sample preparation for X-ray fluorescence analysis II. Pulverizing methods of powder samples", *Rigaku Journal*, vol. 30, nro. 2, pp. 23-27, 2014.
- [64] K. Nakayama y T. Nakamura, "X-Ray Fluorescence Spectroscopy for Geochemistry", en *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, 2.a ed., vol. 15, Elsevier Ltd., 2013, pp. 181-194. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01413-3>.
- [65] P. Masson, A. Gallet y J. Guezenc, "LIBS y XRF: dos técnicas para una medición rápida de los elementos nutritivos en los suelos", *Technical Reviews*, 2020. DOI: <https://doi.org/10.20870/ives-tr.2020.4518>
- [66] S. Christopher et al., "Certificate of Analysis Analytical Standard Reference Material® 1568b Rice Flour", Gaithersburg, 2021.
- [67] S. Christopher et al., "Certificate of Analysis Analytical Standard Reference Material® 1567b Wheat Flour", Gaithersburg, 2014.
- [68] C. Kulal, R. Padhi, K. Venkatraj, K. Satpathy y S. Mallaya, "Study on Trace Elements Concentration in Medicinal Plants Using EDXRF Technique", *Biological Trace Element Research*, vol. 198, nro. 1, pp. 293-302, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02037-7>
- [69] M. Chitkara, R. Kohli, I. Sandhu, D. Singh, G. Kaur y R. Sindhu, "Mineral content analysis of polyherbal energy bar using X-ray fluorescence technique", *Pharmacognosy Journal*, vol. 11, nro. 1, pp. 53-56, 2019. DOI: <https://doi.org/10.5530/pj.2019.1.10>
- [70] INTECO, Análisis químico del cemento por Fluorescencia de Rayos X. Método de ensayo, Costa Rica, 2019, pp. 1-18.
- [71] P. Venegas, "Evaluación del contenido de cromo, plomo y mercurio en cementos hidráulicos de uso general comercializados en Costa Rica", tesis de grado, Universidad Nacional - Campus Omar Dengo, Heredia, 2016. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.una.ac.cr/handle/11056/26436>. [Último acceso: 1/06/2024].
- [72] Y. Shibata, J. Suyama, M. Kitano y T. Nakamura, "X-ray fluorescence analysis of Cr, As, Se, Cd, Hg y Pb in soil using pressed powder pellet y loose powder methods", *X-Ray Spectrometry*, vol. 38, nro. 5, pp. 410-416, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/xrs.1195>
- [73] S. Ichikawa, K. Nakayama y T. Nakamura, "Loose-powder technique for X-ray fluorescence analysis of ancient pottery using a small (100 mg) powdered sample", *X-Ray Spectrometry*, vol. 41, nro. 5, pp. 288-297, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/xrs.2394>
- [74] T. Inui, Y. Koike y T. Nakamura, "Preparation of cadmium-containing brown rice grains as calibration standards for X-ray fluorescence analysis of cadmium in rice grains", *X-Ray Spectrometry*, vol. 43, nro. 2, pp. 112-117, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/xrs.2524>
- [75] A.-E. Mohammad y K. Ahmed, "Elemental analysis of steel products using X-ray fluorescence (XRF) technique", *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, vol. 23, nro. 2, pp. 75-79, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2011.03.002>
- [76] Japanese Industrial Standards, Iron y steel -- Method for X-ray fluorescence spectrometric analysis, Japón, 2013. Disponible en: <https://www.antpedia.com/standard/sp/en/11312.html>
- [77] Japanese Industrial Standards, Copper alloys -- Methods for X-ray fluorescence spectrometric analysis. Japón, 2018. Disponible en: <https://www.antpedia.com/standard/sp/en/11312.html>
- [78] T. Fujimori y H. Takigami, "Pollution distribution of heavy metals in surface soil at an informal electronic-waste recycling site", *Environmental Geochemistry y Health*, vol. 36, nro. 1, pp. 159-168, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-013-9526-y>
- [79] M. Van et al., Study on RoHS y WEEE Directives, European Commission DG Enterprise and industry, 2008.
- [80] L. Hutton, G. O'Neil, T. Read, Z. Ayres, M. Newton y J. MacPherson, "Electrochemical X-ray fluorescence spectroscopy for trace heavy metal analysis: Enhancing X-ray fluorescence detection capabilities by four orders of magnitude", *Analytical Chemistry*, vol. 86, nro. 9, pp. 4566-4572, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac500608d>
- [81] E. Torselli, N. Heinke, S. Ruarte y A. Garbini, "Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry applied to food analysis for determination of lead y cadmium from specific migrations by contact with ceramic containers", *Revista Ciencia Reguladora de la ANMAT*, pp. 16-20, 2019.
- [82] D. Nash et al., "Petrological y geochemical characterisation of the sarsen stones at Stonehenge", *PLoS One*, vol. 16, nro. 8, pp. 1-48, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0254760>

- [83] C. Calza, R. Freitas, A. Brancaglioni y R. Lopes, "Analysis of artifacts from ancient Egypt using an EDXRF portable system", en *International Nuclear Atlantic Conference*, pp. 1–13, 2011.
- [84] Solución KinTek Inc., "Una guía para preparar muestras para el análisis XRF". [En línea]. Disponible en: <https://es.kindle-tech.com/articles/a-guide-to-prepare-samples-for-xrf-analysis>. [Último acceso: 22/09/2023].
- [85] Malvern Panalytical a spectris company, "Sample preparation for XRF analysis of pharmaceuticals". [En línea]. Disponible en: https://www.malvernpanalytical.com/es/assets/pn12735_le_sample_prep_of_pharmaceuticals%20-%20final%20%281%29_tcm61-71707.pdf. [Último acceso: 13/06/2024].
- [86] S. Ikeda, "How to measure trace amounts of sample by X-ray fluorescence analysis", *Rigaku Journal*, vol. 33, nro. 2, pp. 22–25, 2017.
- [87] T. Moriyama y A. Morikawa, "Sample preparation for X-ray fluorescence analysis VII. Liquid sample", *Rigaku Journal*, vol. 33, nro. 1, pp. 24–29, 2017.
- [88] I. Sverchkov, I. Gembitskaya, V. Povarov y M. Chukaeva, "Method of reference samples preparation for X-ray fluorescence analysis", *Talanta*, vol. 252, nro. 123820, pp. 3–8, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123820>
- [89] N. Mijatović, M. Vasić, L. Miličić, M. Radomirović y Z. Radojević, "Fired pressed pellet as a sample preparation technique of choice for an energy dispersive X-ray fluorescence analysis of raw clays", *Talanta*, vol. 252, nro. 123844, pp. 1–8, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123844>
- [90] F. Demir, G. Budak, E. Baydaş y Y. Şahin, "Standard deviations of the error effects in preparing pellet samples for WDXRF spectroscopy", *Nuclear Instruments y Methods in Physics Research B*, vol. 243, nro. 2, pp. 423–428, feb. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.09.019>
- [91] Y. Mino, "Determination of tin in canned foods by X-ray fluorescence spectrometry", *Journal of Health Science*, vol. 52, nro. 1, pp. 67–72, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1248/jhs.52.67>
- [92] G. Takahashi, "Sample preparation for X-ray fluorescence analysis III. Pressed y loose powder methods", *Rigaku Journal*, vol. 31, nro. 1, pp. 26–30, 2015.
- [93] A. Younis, Z. Ahmadi, M. Adams y A. Iqbal, "A simple method for quantitative analysis of elements by WD-XRF using variable dilution factors in fusion bead technique for geologic specimens", *X-Ray Spectrometry*, vol. 46, nro. 1, pp. 69–76, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/xrs.2729>
- [94] A. Bell et al., "X-ray fluorescence analysis of feldspars y silicate glass: Effects of melting time on fused bead consistency y volatilisation", *Minerals*, vol. 10, nro. 5, pp. 442–459, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/min10050442>
- [95] A. Rohiman y A. S. Arifin, "Comparison of Pressed Powder Pellet y Fused Glass Bead Preparation Techniques for Mayor Elements Analysis of Rock Samples using X-Ray Fluorescence (XRF)", *Indonesian Journal of Physics*, vol. 31, nro. 2, pp. 24–27, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5614/itb.ijp.2020.31.2.4>
- [96] M. Ramsey, P. Potts, P. Webb, P. Watkins, J. Watson y B. Coles, "An objective assessment of analytical method precision: comparison of ICP-AES y XRF for the analysis of silicate rocks", *Chem Geol*, vol. 124, pp. 1–19, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00020-M](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00020-M)
- [97] I. Bušatlić, N. Haračić y N. Merdić, "XRF Spectrometer sample preparation by using fused beads technique", Hammamet, 2009. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/316253039>
- [98] M. Watanabe, "Sample preparation for X-ray fluorescence analysis IV. Fusion bead method part 1 basic principals", *Rigaku Journal*, vol. 31, nro. 2, pp. 12–17, 2015.
- [99] T. Yamasaki, "XRF major element analyses of silicate rocks using 1:10 dilution ratio glass bead y a synthetically extended calibration curve method", *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, vol. 65, nro. 7–8, pp. 97–103, 2014. DOI: <https://doi.org/10.9795/bullgsj.65.97>
- [100] T. Yamasaki y K. Yamashita, "Whole rock multiple trace element analyses using fused glass bead by laser ablation-ICP-MS", *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, vol. 67, nro. 1, pp. 27–40, 2016. DOI: <https://doi.org/10.9795/bullgsj.67.27>
- [101] M. Watanabe, "Sample preparation for X-ray fluorescence analysis V. Fusion bead method-part 2: practical applications", *Rigaku Journal*, vol. 32, nro. 1, pp. 17–21, 2016.
- [102] H. Liu, C. Lu, Z. Zhou, F. Huang y X. Hu, "Specimen variation effects on XRF analysis by the Monte Carlo method: thicknesses, densities y particle sizes", *Journal of Applied Mathematics y Physics*, vol. 06, nro. 04, pp. 628–639, 2018. DOI: <https://doi.org/10.4236/jamp.2018.64055>
- [103] R. Sitko y B. Zawisza, "Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry", en *X-Ray Spectroscopy*, Dr. Shatendra K. Sharma, ed., Polonia, Print edition, 2012, pp. 137–162.
- [104] A. Bazaes, "Comparación de corrección teórica de efecto matriz, análisis de interferencias y Corrección por compensación para equipos portátiles de fluorescencia de rayos x en minerales y suelos", tesis de grado, Universidad de Chile, 2013. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/115141>. [Último acceso: 13/06/2023].
- [105] O. Melara, "Determinación de contaminación por metales pesados nefrotóxicos, mediante Fluorescencia de Rayos X, en suelos de áreas rurales del municipio de San Luis Talpa, El Salvador", tesis de grado, Universidad de El Salvador, 2016. [En línea]. Disponible en: <http://ri.ues.edu.sv/id/eprint/12789/1/19201049.pdf>. [Último acceso: 13/06/2023].
- [106] R. Rousseau, "Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis-A tutorial", *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 61, nro. 7, pp. 759–777, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.06.014>
- [107] H. Takahara, "Thickness y composition analysis of thin film samples using FP method by XRF analysis", *Rigaku Journal*, vol. 33, nro. 2, pp. 17–21, 2017.
- [108] V. Thomsen, "Basic Fundamental Parameters in X-Ray Fluorescence", *Spectroscopy*, vol. 22, nro. 5, may. 2007. Disponible en: <https://www.spectroscopyonline.com/view/basic-fundamental-parameters-x-ray-fluorescence>
- [109] R. Rousseau, "Concept of the influence coefficient No title View project", *The Rigaku Journal*, vol. 18, nro. 1, pp. 8–21, 2001. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/313180256>
- [110] S. Ichikawa y T. Nakamura, "Approaches to solid sample preparation based on analytical depth for reliable X-ray fluorescence analysis", *X-Ray Spectrometry*, vol. 45, nro. 6, pp. 302–307, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/xrs.2700>
- [111] Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM) et al., *Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales y términos asociados (VIM)*, 3.ª ed., vol. 1, 2012.
- [112] OMS, *Guía breve de los métodos analíticos para determinar el contenido de plomo de la pintura*, 2.ª ed., vol. 2, Ginebra, 2020.
- [113] W. Guangxi et al., "Determination y analysis of mineral elements content in rice samples", *Nuclear Techniques*, vol. 40, nro. 8, pp. 1–6, 2017. DOI: <https://doi.org/10.11889/J.0253-3219.2017.HJS.40.080501>
- [114] V. Barwick et al., *The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation y related topics*, EuroLab España, vol. 2, 2014.
- [115] D. Ahumada, C. Paredes, J. Abella y I. González, *Guía de validación de métodos en análisis químico cuantitativo*, INM, vol. 1. Bogotá, GQSP Colombia - Programa de Calidad para la Cadena Química, 2023.
- [116] T. Fernandes, J. Brito y L. Gonçalves, "Analysis of Micronutrients y Heavy Metals in Portuguese Infant Milk Powders by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (WDXRF)", *Food Analytical Methods*, vol. 8, nro. 1, pp. 52–57, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/S12161-014-9866-Y>
- [117] ISO, "Parte 1: Términos de Probabilidad y estadística general", en *ISO 3534-1. Estadística- Vocabulario y Símbolos*, 2006, pp. 1–105.

- [118] C. Domarchi, "Estudio de Reproducibilidad de Mediciones Manuales de Flujo Vehicular: hacia la Determinación de la Exactitud y Precisión de los Estudios de Base de Tránsito", *Ingeniería de Transporte*, vol. 13, nro. 5, pp. 3–8, 2009.
- [119] E. Marguá, M. Hidalgo y I. Queralt, "Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities y drawbacks", *Spectrochimica Acta - Part B*, vol. 60, nro. 9–10, pp. 1363–1372, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.08.004>
- [120] L. Perring y J. Blanc, "EDXRF determination of iron during infant cereals production y its fitness for purpose", *International Journal of Food Science y Technology*, vol. 42, nro. 5, pp. 551–555, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01265.x>
- [121] L. Oliveira, W. dos Santos, L. Teixeira y M. Korn, "Direct Analysis of Cocoa Powder, Chocolate Powder y Powdered Chocolate Drink for Multi-element Determination by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry", *Food Analytical Methods*, vol. 13, nro. 1, pp. 195–202, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01565-w>
- [122] K. Tsuji *et al.*, "New developments of X-ray fluorescence imaging techniques in laboratory", *Spectrochimica Acta - Part B*, vol. 113, pp. 43–53, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.09.001>
- [123] A. Turner y M. Filella, "Field-portable-XRF reveals the ubiquity of antimony in plastic consumer products", *Science of the Total Environment*, vol. 584–585, pp. 982–989, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.149>
- [124] V. Singh, N. Sharma y V. K. Singh, "Application of Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence to Agricultural Disease Research", *Spectroscopy*, vol. 36, nro. 22, pp. 23–30, 2021.
- [125] T. Paulino *et al.*, "Validation of the analytical method using the Energy Dispersive X-ray Fluorescence technique (EDXRF) for application in pharmaceutical sciences", *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, vol. 10, nro. 4, pp. 1–20, 2022. DOI: <https://doi.org/10.15392/2319-0612.2022.2080>
- [126] G. Cruz, F. Reza y Y. Yáñez, "Espectroscopía de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF): Validación y aplicación en suplementos alimenticios", *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, vol. 6, nro. 6, pp. 86–93, 2020.
- [127] M. Tiwari, "Recent trends in X-ray fluorescence spectrometry: precise investigation of nanomaterials", *Spectroscopy Europe*, vol. 30, nro. 1, pp. 15–19, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1255/sew.2018.a1>

Citación del artículo:

L. A. Pérez Díaz, J. Serna Saiz y H. Torres Quezada, "Preparación de muestras sólidas para el análisis por fluorescencia de rayos X: una revisión", *Rev. Colomb. Quim.*, vol. 52, nro. 3, pp. 21–40, 2023. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v52n3.111499>