

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	NO 1971

04.71.05

PMM/I-89

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SEPTIMO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

CALCULO DEL ERROR ESTADISTICO DE LA CONCENTRACION
EXPERIMENTAL EN MICROANALISIS POR SONDA ELECTRONICA

Héctor Espejo

Trabajo de Investigación

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires, Argentina

- 1971 -

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SEPTIMO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

CALCULO DEL ERROR ESTADISTICO DE LA CONCENTRACION
EXPERIMENTAL EN MICROANALISIS POR SONDA ELECTRONICA

Héctor Espejo

Trabajo de Investigación

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires, Argentina

Trabajo realizado por el Ing. Héctor Espejo, de acuerdo al programa de práctica individual del Séptimo Curso Panamericano de Metalurgia, bajo la dirección del Dr. César M. Libanati, en el Departamento de Metalurgia de la Gerencia de Tecnología de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

INDICE

1	Resumen Introducción
5	Expresión general de la concentración experimental $K_A^{\ominus}$
7	Error estadístico en $K_A^{\ominus}$
11	Programación
12	Aplicaciones I Análisis de Fe en $Fe_x Ti_y O_z$
13	Aplicaciones II Variaciones de los errores estadístico y relativo en función de la concentración experimental
16	Aplicaciones III Incidencia sobre el valor de K_A debida a incertidumbres en el valor del tiempo muerto
18	Apéndice I Tiempo muerto
20	Apéndice II Método de medición del tiempo muerto
22	Apéndice III Programa de computadora , lenguaje FORTRAN IV
27	Conclusiones Agradecimientos
28	Bibliografía

CALCULO DEL ERROR ESTADISTICO DE LA CONCENTRACION EXPERIMENTAL EN MICROANALISIS POR SONDA ELECTRONICA

Héctor Espejo *

RESUMEN

Aplicando la primera aproximación de CASTAING, y conociendo además que la emisión de fotones X es un fenómeno estadístico, se calcula la desviación standard que hay que asimilar al dato de concentración experimental para tener el rango de validez de ésta.

La aplicación de un programa de cálculo en FORTRAN IV permite un cálculo rápido y directo.

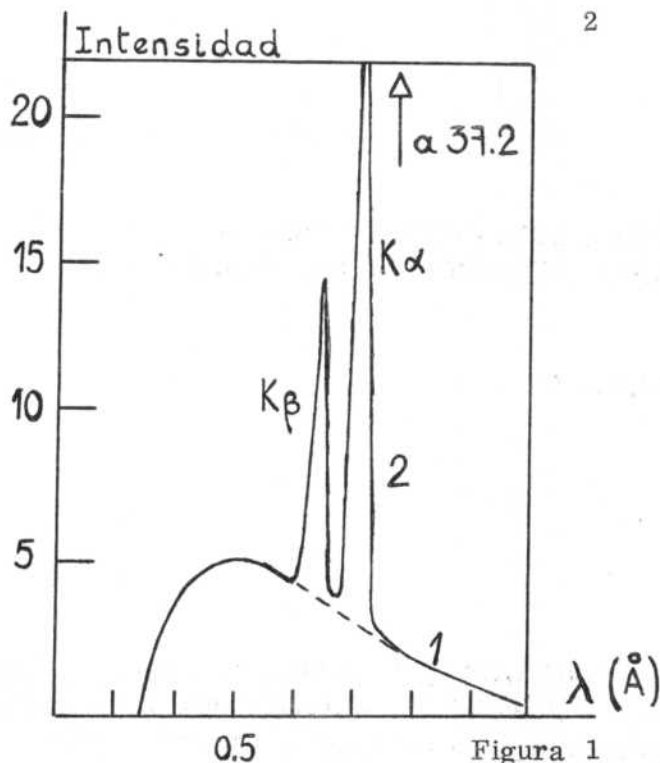
INTRODUCCION

CASTAING (1) introduce el análisis mediante microsonda electrónica, usando un haz de electrones acelerados, focalizado sobre un punto de la muestra a analizar, que produce la emisión de la radiación X, característica de todos los elementos presentes en el microvolumen analizado. Dicho micro-volumen es función directa de la tensión de aceleración impresa a los electrones (E_0) y del potencial crítico de excitación de la raya analizada. (2). El análisis espectrográfico se realiza mediante un espectrómetro con cristal monocromador, que es capaz de separar cada raya característica presente.

Se ve en la Figura 1, un clásico espectro de rayos X, perteneciente al elemento Molibdeno ($Z = 42$).

Por lo tanto, es posible procesar el espectro emitido y posteriormente reconocer cualitativamente qué elementos están presentes en el material sujeto a análisis por medio de la microsonda electrónica.

* Gerencia de Tecnología, Comisión Nacional de Energía Atómica



1. Espectro continuo

2. Espectro característico

Figura 1

Pero además se puede determinar cuantitativamente la composición de la muestra y evaluar con que error estadístico la estamos considerando.

Sea una aleación M, constituida por dos elementos A y B, de números atómicos Z_A y Z_B y pesos atómicos A_A y A_B . Los elementos se hallan en la aleación con composiciones C_A o/p y C_B o/p, respectivamente.

Como patrones disponemos de dos muestras independientes de los elementos A y B puros (99,999 %, por ejemplo).

Supongamos querer saber entonces, el porcentaje de A, en la aleación AB. Operativamente la muestra se encuentra en vacío, junto también con los patrones. Primeramente ubicamos el haz de electrones sobre un punto del patrón A. Tendremos consecuentemente, un espectro de emisión como el que vimos antes y monocromatizamos convenientemente la radiación $K\alpha_1$, ubicando el espectrómetro en la posición $\psi_{K\alpha_1}$ (Figura 2). Lo importante es poder medir la intensidad de la línea $K\alpha_1$, para lo cual una vez discriminada ésta por el cristal, la hacemos incidir sobre un contador proporcional por ejemplo, y el conteo de impulsos eléctricos a la salida, nos permitirá saber que intensidad nos provee la línea $K\alpha_1$, del elemento puro A.

La intensidad medida en la posición $\psi_{K\alpha_1}$, no es la que realmente emergió de la muestra, debido a que el conjunto detector-electrónica de conteo, posee una acción de tipo inercial en el conteo de fotones X, es decir, habrán algunos de ellos que no son detectados por el contador, por lo cual éste transmite al escalímetro, menos impulsos de los que realmente llegaron. La estimación correcta de esta diferencia, ha sido objeto de numerosas interpretaciones y cálculos desde hace muchos años y se ha llegado a aceptar que las cuentas medi-

das pueden ser pasadas a cuentas verdaderas a través de una expresión como la siguiente:

$$N_v = \frac{N_m}{1 - \tau N_m} \quad (1)$$

donde

N_v = número de cuentas verdaderas

N_m = número de cuentas medidas

τ = tiempo muerto total

El valor τ , tiene en cuenta el tiempo en que el contador permaneció impenetrable a la llegada de un nuevo pulso. En este intervalo, si llegó un fotón X, luego del primero, el contador no lo detectó y de ahí surge que lo que realmente se mide es menor de lo que realmente es.

La manera de establecer la expresión (1), puede verse en el Apéndice I.

La intensidad a considerar en cálculos posteriores no es la altura de la línea tomada desde el eje de abscisas y corregida por tiempo muerto como venimos de expresar, sino la altura existente entre el punto máximo ya corregido y la base de él. Esta se obtiene midiendo la radiación de fondo continuo a ambos lados de la posición $\psi_{K\alpha_1}$. Promediando estos dos valores es posible medir la altura de la base de la línea $K\alpha_1$, que se la deberemos descontar a la que ya hemos corregido. En forma gráfica, resumiremos las dos correcciones básicas denominadas de "tiempo muerto" y de "fondo".

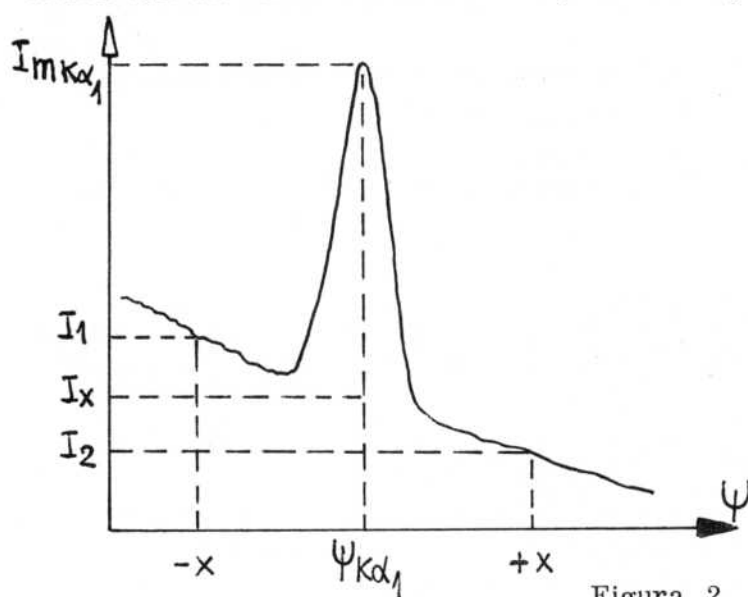


Figura 2

$I_{mK\alpha_1}$ = Int. medida

$$I'_{vK\alpha_1} = \frac{I_{mK\alpha_1}}{1 - \tau \cdot I_{mK\alpha_1}} \quad (2)$$

I_1 e I_2 Valores del fondo

$$\therefore I_x = \frac{I_1 + I_2}{2} \quad (3)$$

Resultado:

$$I_{vK\alpha_1} \equiv I_A = I'_{vK\alpha_1} - I_x \quad (4)$$

La forma de medir ζ , se indica en el Apéndice II.

Se ha visto entonces, cómo se puede medir la intensidad de la línea $K\alpha_1$, de un elemento puro A, por ejemplo. Si pasamos ahora a la aleación AB y efectuamos un proceso totalmente similar obtendremos la intensidad del elemento A pero esta vez en la aleación.

La magnitud de esta nueva intensidad ya no es la misma que antes, debido a que normalmente la composición de A en AB, ya es muy diferente al 100%.

Para simplificar la nomenclatura y poder generalizar llamaremos $I_{(A)}$ a la intensidad de rayos X del elemento A puro, ya corregida por tiempo muerto y fondo e I_A a la intensidad del elemento A, ya corregida, en la muestra.

Las medidas de todas estas intensidades, las efectuamos en un cierto tiempo, que para cada una de ellas puede ser variable. Los tiempos de contaje son del orden de 10, 40 o 100 segundos mientras que el orden de magnitud del tiempo muerto ζ , es del microsegundo.

Por lo tanto, como primera aproximación, podemos establecer en forma muy elemental, que:

$$\% C_A = \frac{I_A}{I_{(A)}} \cdot 100 \quad (5)$$

Esta expresión es la denominada "primera aproximación de CASTAING" y ya nos permite hacer un análisis cuantitativo de la composición de un pequeño volumen (aprox. $1 \mu m^3$), o de uno muy grande, si la muestra incógnita hubiera sido totalmente homogénea.

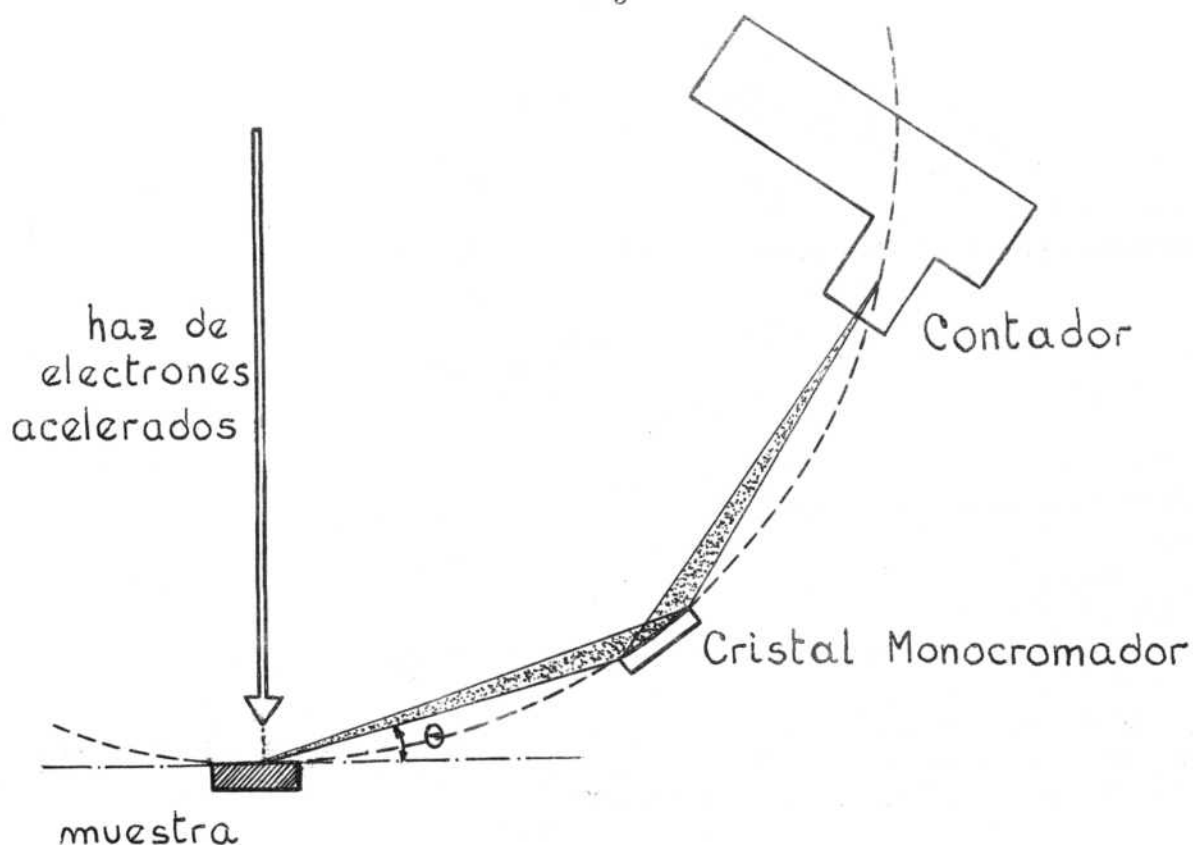
Es de gran interés saber el valor de C_A porcentualmente. Pero lo es también, conocer el error absoluto que admite el valor que venimos de indicar.

La nomenclatura utilizada por PHILIBERT (3), da para la expresión (5), generalizada, la siguiente:

$$K_A^\Theta$$

indicando que la concentración experimental del elemento A, en la aleación desconocida AB, habiendo efectuado el análisis de la radiación X emergente, según un "ángulo de emergencia" Θ .

Esto se puede apreciar gráficamente, en la siguiente figura:



A la expresión $K_A^\ominus$, se la denomina concentración experimental y en primera aproximación, debido a que no es realmente la verdadera composición de A en AB. Para hallarla, es necesario relacionar las intensidades de rayos X "engendradas" y no las "emergentes". Pero el pasar de éstas a aquéllas presupone aplicar toda la teoría de corrección establecidas por varios autores, entre ellos CASTAING (1), PHILIBERT (4), DUNCUMB, THEISEN, TONG (5), etc. los cuales con un formalismo más o menos complejo, permiten efectuar este pasaje. No es motivo de este trabajo el análisis de las correcciones generales y sólo nos interesaremos de la faz experimental.

Hemos hablado de medir A en AB. Lo mismo pudiéramos haber hecho en medir B en AB y con la misma metodología analizar otras aleaciones.

Es necesario aclarar en este punto, que se ha indicado el proceso con respecto al uso de patrones puros. A veces ésto no es posible porque no se cuenta con ellos y es dable utilizar patrones compuestos donde la composición de cada elemento sea conocida con suficiente exactitud. Puede ocurrir a veces, que los patrones puros no son químicamente estables bajo vacío o bajo el bombardeo de un haz de electrones acelerados, y por ello es que hay que recurrir al uso de patrones compuestos conocidos, y de composición lo más cercana posible a la muestra incógnita a analizar.

EXPRESION GENERAL DE $K_A^\ominus$

Dijimos anteriormente que:

$$\% K_A^\theta = \frac{I_A \cdot 100}{I(A)} \quad (6)$$

Pero el numerador surge de aplicar

$$I_A = \frac{I_{Am}}{1 - \zeta I_{Am}} - F_p \quad (7)$$

donde

I_{Am} = valor de la intensidad medida

ζ = tiempo muerto

F_p = promedio del fondo continuo, tal como lo expresáramos antes.

En forma experimental, I_{Am} se la determina, registrando la intensidad durante un cierto intervalo de tiempo que denominaremos T_p y a su vez el fondo continuo F_p , es medido en el tiempo T_{pp} . Puede ocurrir que $T_{pp} \gg T_p$.

Reemplazando en (7), resulta por lo tanto

$$I_A = \frac{\frac{I_{Am}}{T_p}}{1 - \zeta \frac{I_{Am}}{T_p}} - \frac{F_{pp}}{T_{pp}} \quad (8)$$

Donde ahora:

I_{Am} = es el número de cuentas medidas (intensidad), en el tiempo T_p , estando el espectrómetro en la posición $\psi_{K\alpha_1}$.

F_{pp} = es el número de cuentas promedio del fondo continuo en el tiempo T_{pp} .

En vista a que todas estas expresiones serán procesadas a través de un computador, hemos cambiado el nombre de estas variables debido a la imposibilidad de utilizar subíndices. Sin alterar entonces para nada el razonamiento, establecemos la expresión final de I_A , de la siguiente manera:

$$I_A = \frac{\frac{NP}{TP}}{1 - \zeta \frac{NP}{TP}} - \frac{FPP}{TPP} \quad (9)$$

Similarmente, para el patrón, resulta alto totalmente semejante, donde lo único que cambia son los literales.

$$I(A) = \frac{\frac{NS}{TS}}{1 - \zeta \frac{NS}{TS}} - \frac{FSS}{TSS} \quad (10)$$

La denominación de cada una de estas variables (de las expresiones 9 y 10) se pueden observar en el programa en FORTRAN IV preparado (Apéndice III).

En la experiencia es necesario utilizar el mismo espectrómetro, tanto para la muestra como para el standard, por lo tanto, el tiempo muerto ζ es siempre el mismo (en las expresiones 9 y 10).

De acuerdo a CASTAING, nos resulta:

$$K_A^\theta \Rightarrow C_A\% = \frac{\frac{\frac{NP}{TP}}{1 - \zeta \frac{NP}{TP}} - \frac{FPP}{TPP}}{\frac{\frac{NS}{TS}}{1 - \zeta \frac{NS}{TS}} - \frac{FSS}{TSS}} \quad (11)$$

Debido a la experiencia acumulada en determinaciones cuantitativas, es posible comprobar que no alteramos en absoluto el resultado de K_A^θ , si no corregimos por el tiempo muerto los valores de intensidad del fondo continuo tanto en la muestra como en los patrones. Ello es debido a que son normalmente intensidades muy pequeñas, no aceptando corrección de este tipo. (+)

ERROR ESTADISTICO EN LA EXPRESION DE K_A

Cuando sometemos a análisis una aleación AB homogénea comparada contra patrones puros, no hacemos nunca una única medida y en un único punto, sino que lo hacemos reiteradamente en varios puntos dependiendo del grado de confiabilidad que querramos para determinar si es realmente homogénea o no. La cantidad de posiciones en cada caso varía, pudiendo llegar a ser 10, 50 o bien 100 puntos, por ejemplo. En cada punto debemos contar un cierto tiempo ya que la emisión X, es un proceso totalmente aleatorio. Si elegimos 50 puntos, en un periodo de 100 segundos cada uno, son 5000 segundos de conteo total, al cual hay que sumarle los tiempos de desplazamiento de una posición a otra de la muestra.

(+) Cuando las concentraciones en la muestra son muy bajas, NP también lo es, luego tampoco observaría corrección por tiempo muerto y la expresión (11) se simplificaría mucho.

Los valores individuales de cada medida diferirán uno del otro por el proceso al azar que rigió la emisión X. Terminado el conteo de los 50 puntos tendremos que calcular el valor medio de cada una de las variables.

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{n} \quad (12)$$

Por lo tanto cada uno de los términos que intervienen en la expresión de K_A^θ , hay que determinarlos como promedio estadístico de una serie más o menos larga de mediciones. Independientemente admitimos que los tiempos están exentos de error y a su vez es determinado en forma totalmente independiente.

Ahora bien, cada conteo registrado en un intervalo fijo de tiempo en una serie de mediciones, están distribuidos según una ley de POISSON. Si el promedio del número de cuentas es $\bar{N}$, la desviación standard de este promedio será:

$$\sigma = \pm \sqrt{\bar{N}} \quad (13)$$

y el error de conteo de $\bar{N}$, puede definirse por σ , lo cual significa que un 68% de las mediciones están en un intervalo $\bar{N} \pm \sigma$. Por lo tanto teniendo en cuenta que las desviaciones standard están dadas por (13), el error absoluto en K_A^θ , es posible obtenerlo a partir de la fórmula clásica

$$\sigma(f(x,y,z)) = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2 + \dots \right]^{1/2} \quad (14)$$

En nuestro caso, podemos decir que:

$$K_A^\theta \equiv f(NP, NS, \tau) \quad (15)$$

y por lo tanto:

$$\sigma_{K_A^\theta} = \left[\left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial NP} \right)^2 (\sigma_{NP})^2 + \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial NS} \right)^2 (\sigma_{NS})^2 + \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial \tau} \right)^2 (\sigma_\tau)^2 \right]^{1/2} \quad (16)$$

Siendo:

$$\sigma_{NP} = \sqrt{NP} \quad \therefore (\sigma_{NP})^2 = NP \quad (17)$$

$$\sigma_{NS} = \sqrt{NS} \quad \therefore (\sigma_{NS})^2 = NS \quad (18)$$

Sustituyendo (17) y (18) en (16), resulta:

$$\sigma_{K_A^\Theta} = \pm \left[\left(\frac{\partial K_A^\Theta}{\partial NP} \right)^2 \cdot NP + \left(\frac{\partial K_A^\Theta}{\partial NS} \right)^2 \cdot NS + \left(\frac{\partial K_A^\Theta}{\partial \tau} \right)^2 \cdot \tau^2 \right]^{1/2} \quad (19)$$

que es el error estadístico en la concentración experimental.

La expresión (11), es posible operarla algebraicamente como sigue:

$$K_A^\Theta \Rightarrow C_i = \frac{U}{V} \quad (11 \text{ a})$$

Donde

$$U = U_1 - U_2 + U_3 - U_4 + U_5 - U_6 \quad (20)$$

$$V = V_1 - V_2 + V_3 - V_4 + V_5 - V_6 \quad (21)$$

Siendo

$$U_1 = TS \cdot TSS \cdot NP \cdot TPP \quad (22)$$

$$U_2 = TS \cdot TSS \cdot TP \cdot FPP \quad (23)$$

$$U_3 = TS \cdot TSS \cdot FPP \cdot TAU \cdot NP \quad (24)$$

$$U_4 = TAU \cdot NS \cdot TSS \cdot NP \cdot TPP \quad (25)$$

$$U_5 = TAU \cdot NS \cdot TSS \cdot TP \cdot FPP \quad (26)$$

$$U_6 = (TAU)^2 \cdot NS \cdot TSS \cdot FPP \cdot NP \quad (27)$$

y

$$V_1 = TP \cdot TPP \cdot NS \cdot TSS \quad (28)$$

$$V_2 = TP \cdot TPP \cdot TS \cdot FSS \quad (29)$$

$$V_3 = TP \cdot TPP \cdot FSS \cdot TAU \cdot NS \quad (30)$$

$$V_4 = TAU \cdot NP \cdot TPP \cdot NS \cdot TSS \quad (31)$$

$$V_5 = TAU \cdot NP \cdot TPP \cdot TS \cdot FSS \quad (32)$$

$$V_6 = (TAU)^2 \cdot NP \cdot TPP \cdot FSS \cdot NS \quad (33)$$

La expresión del error absoluto (19) resulta:

$$a) \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial NP} \right)^2 = \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial NP} \right) \cdot \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial NP} \right) = C_1 \cdot C_1 \quad - \quad K_A^\theta = U/V$$

$$C_1 = \frac{\partial U / \partial NP \cdot V - \partial V / \partial NP \cdot U}{V^2} \quad (34) \quad \therefore \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial NP} \right)^2 = C_1^2 \quad (35)$$

$$b) \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial NS} \right)^2 = \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial NS} \right) \cdot \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial NS} \right)$$

$$C_2 = \frac{\partial U / \partial NS \cdot V - \partial V / \partial NS \cdot U}{V^2} \quad (36)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial NS} \right)^2 = C_2^2 \quad (37)$$

$$c) \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial \phi} \right)^2 = \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial \phi} \right) \cdot \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial \phi} \right)$$

$$C_3 = \frac{\partial U / \partial \phi \cdot V - \partial V / \partial \phi \cdot U}{V^2} \quad (38)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial K_A^\theta}{\partial \phi} \right)^2 = C_3^2 \quad (39)$$

Con lo cual:

$$\sigma = \pm \sqrt{C_1^2 \cdot NP + C_2^2 \cdot NS + C_3^2 \cdot \sigma_\phi^2} \quad (40)$$

FAINSTEIN (6), utiliza en su tesis una expresión más simplificada basándose en el mismo concepto del error estadístico de la concentración experimental.

Obtenido σ , podemos calcular el error relativo de la siguiente manera:

$$\epsilon \% = \frac{\sigma}{C_i} \cdot 100 \equiv \frac{\sigma}{U/V} \cdot 100 \quad (41)$$

Es decir que en una experiencia para determinar o/p A, en una aleación AB, a partir de los datos:

NP	TP	FPP	TPP	TAU	= ERTAU
NS	TS	FSS	TSS	σ_{TAU}	

es posible calcular:

- 1o. $\% C_i \equiv K_A^{\Theta}$ $\longrightarrow$ (primera aproximación de CASTAING)
- 2o. $\pm \sigma$ $\longrightarrow$ (error estadístico de C_i)
- 3o. $\epsilon \%$ $\longrightarrow$ (error relativo porcentual, respecto al valor medido de la concentración experimental)

Con el valor de σ , acotaremos estadísticamente el valor de C_i

$$C_i - \sigma_{C_i} \leq C_i \leq C_i + \sigma_{C_i}$$

que es de gran importancia para la posterior interpretación de C_i y como límites a ingresar al programa general de correcciones a fin de obtener la concentración verdadera.

PROGRAMACION FORTRAN IV

Como se ha visto, tanto la expresión de C_i (v.g. K_A^{Θ} o U/V), como la de σ o bien la expresión de ϵ , son operativamente tediosas. Al pensar en un programa de computadora para la obtención de dichos valores, no se ha eliminado ningún término en las expresiones generales (20 y 21) y (34, 36 y 38). Ver Apéndice III.

En la transcripción del programa, procesado normalmente a través de una computadora IBM 360/65, del Centro Unico de Procesamiento de Datos del Ministerio de Bienestar Social, se indican todas las sentencias correspondientes al cálculo de las derivadas parciales para el cálculo de σ . Se han incluido varias leyendas con el fin de explicitar más el programa.

APLICACIONES I

Con el fin de participar en un test de utilizadores de microsonda, se procedió a analizar una muestra incógnita. Solo se sabía que era un compuesto de Fe, Ti y O. Podría eventualmente ser artificial o natural. La búsqueda bibliográfica permitió reconocer la existencia de dos compuestos posibles.

a) ILMENITA ($\text{FeO} - \text{TiO}_2$)

$$\text{o/p Fe} = 36,8$$

$$\text{o/p Ti} = 31,56$$

$$\text{o/p O} = 31,56$$

b) PSEUDOBROOKITE ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$)

$$\text{o/p Fe} = 46,62$$

$$\text{o/p Ti} = 20,00$$

$$\text{o/p O} = 33,4$$

Los datos experimentales para el Fe, como ejemplo, medidos con un potencial de aceleración de electrones de 20 Kev, son los siguientes:

TABLA No. 1

NP	=	14.372 cuentas -
		TP = 20 seg.
NS	=	39214 cuentas -
		TS = 20 seg.
FPP	=	172 cuentas -
		TPP = 100 seg.
FSS	=	263 cuentas -
		TSS = 100 seg.
TAU	=	20 microseg.
		ERTAU = 1 microseg.

El valor experimental de la concentración de Fe, resulta de

$$\% \text{ Fe} = 35,69 \Rightarrow 35,7.$$

El error estadístico, es:

$$\sigma_{\text{Fe}} = \pm 0,35$$

El error relativo respecto a la concentración experimental:

$$\epsilon_{\text{Fe}} = 0,9983 \Rightarrow 1\%.$$

El tiempo de ejecución total para este caso ha sido de un décimo de segundo.

Fácilmente podemos imaginar, que es posible extender lo mismo hacia el análisis del titanio, y permitir acotar el valor de su concentración experimental. A los fines de ver una aplicación del programa de cálculo solo haremos el análisis del Fe.

Nota: El valor de o/p Fe, medido difiere de los valores de o/p Fe, en los dos compuestos que hemos encontrado en la bibliografía. El procesamiento de la composición medida a través de un programa de computación PRO, o bien CONV, elaborado y en uso normal en el laboratorio, para pasar a la concentración verdadera, permitió decidir que la muestra incógnita analizada era Pseudobrookite. Como dijimos antes, no es motivo de este trabajo el pasaje del valor experimental al correcto.

APLICACIONES II

En la Tabla no. 1, habíamos indicado los datos experimentales del análisis de Fe en el compuesto $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$.

Supongamos variar de 10 en 10%, los valores medidos de la variable N_p y en una misma proporción los valores de la variable F_{pp} , es decir simular una posible variación en la composición con respecto a la concentración porcentual de Fe.

El valor del tiempo muerto, lo mantenemos constante. En las columnas 2 y 3, de la Tabla no. 2, están indicados los nuevos valores N_{p+} y F_{pp+} .

Procesados cada par de datos manteniendo todos los demás constantes, se tienen los resultados de las columnas 4, 5 y 6.

TABLA 2

1	2	3	4	5	6
	N_{p+}	F_{pp+}	Ci o/p	%	%
10%	12.935	155	32,07	0,33	1,0
20%	11.498	138	28,47	0,31	1,1
30%	10.061	121	24,87	0,28	1,14
40%	8.624	104	21,29	0,25	1,2
50%	7.187	87	17,72	0,23	1,3
60%	5.750	70	14,15	0,20	1,4
70%	4.313	63	10,60	0,17	1,6
80%	2.876	36	7,06	0,13	1,9
90%	1.439	19	3,53	0,09	2,7
95%	721	11	1,76	0,06	3,8



Se representan a continuación las variaciones del error relativo y del error estadístico, en función de la concentración experimental.

El análisis del gráfico es de suma importancia ya que nos indica que las concentraciones bajas tienen errores relativos muy altos mientras que el error estadístico disminuye.

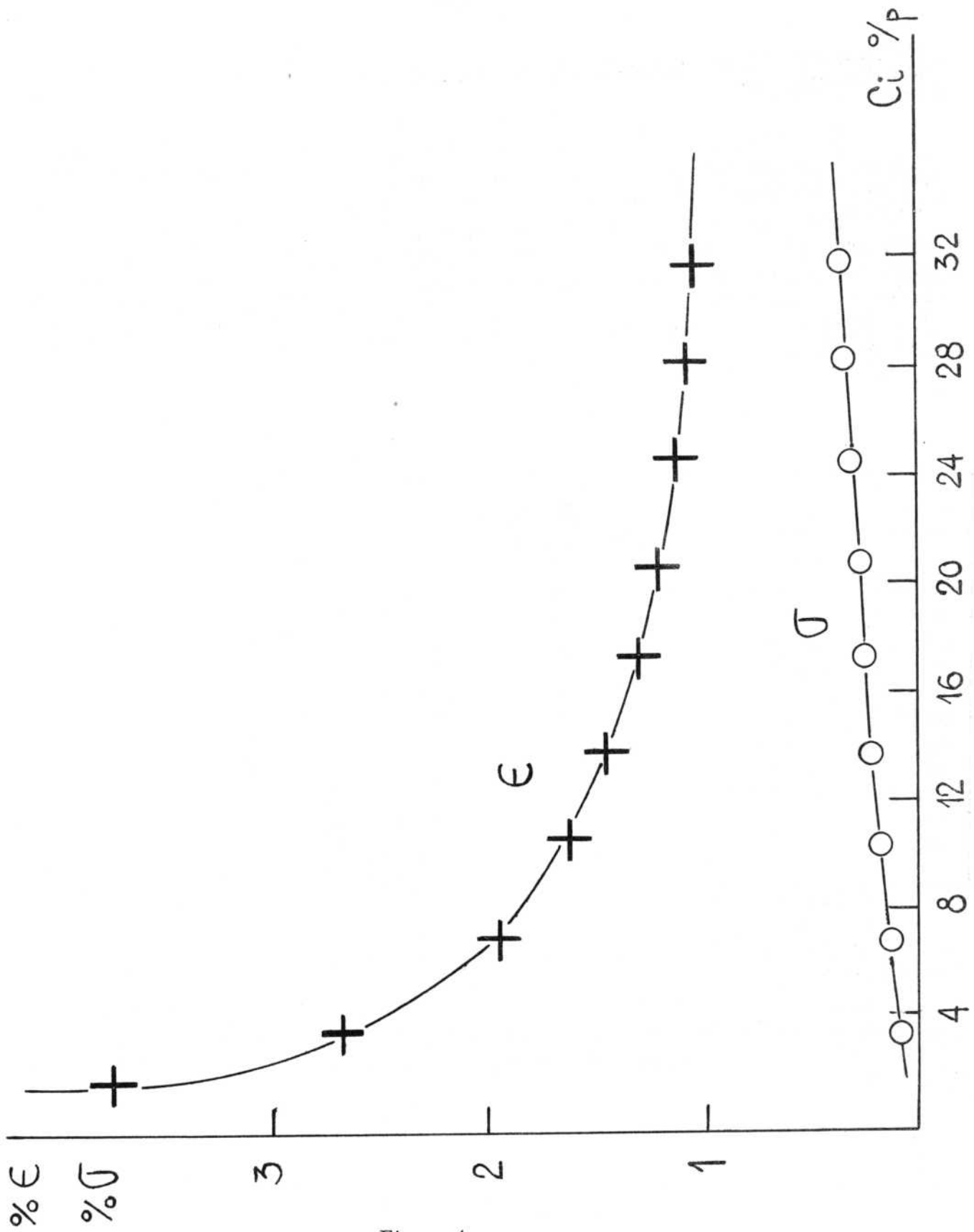


Figura 4

APLICACIONES III

INCIDENCIA SOBRE EL VALOR C_i , DEBIDO A LA INCERTIDUMBRE DEL VALOR DEL TIEMPO MUERTO

El valor de τ , debe ser conocido perfectamente para cada espectrómetro de la microsonda utilizada (Modelo CAMECA MS46) por aplicación de los métodos puestos en práctica por PALACIOS (7), PHILIBERT (4), HEINRICH, VIETH y YAKOWITZ (8), y controlado el valor reiteradamente para tener dudas sobre un cambio que se haya producido tanto por alteraciones del contador proporcional en sí, como en la electrónica anexa (preamplificador, integrador, analizador, etc.). La incidencia se nota en el análisis de los datos obtenidos simulando una indeterminación de los valores de τ , partiendo de los datos experimentales de la Tabla No. 1, manteniendo todos los demás constantes. Resultan así los siguientes valores de C_i .

TABLA 3

τ (μ seg)	C_i (%)
50	34.25
45	34.50
40	34.74
35	34.98
30	35.22
25	35.45
20	35.69
10	36.15
5	36.38
4	36.38
3	36.47

En la Figura 5, se representa la variación de la concentración función de τ .

PALACIOS (7), encuentra para el contador utilizado un $\tau = 20 \mu$ seg, por lo tanto el valor de la concentración experimental resulta ser de $35,69\text{o/p} = 35,7 \text{ o/p}$.

Si τ no se lo hubiera conocido correctamente, se ve del gráfico de la Figura 5, que incertidumbres entre 3 y 50μ seg, dan cambios bastante notorios de la concentración experimental.

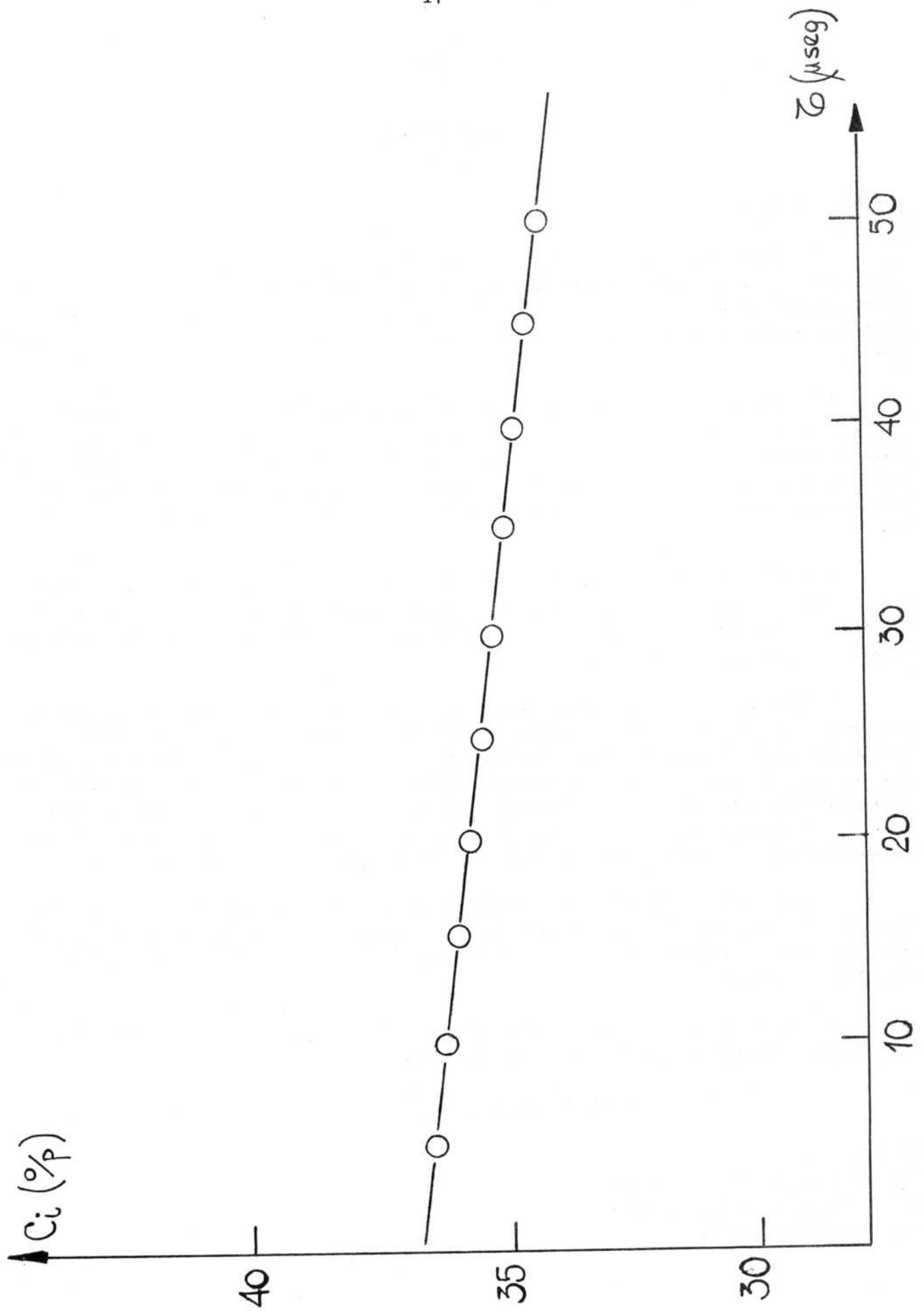


Figura 5

APENDICE II

METODO DE MEDICION DEL TIEMPO MUERTO

PALACIOS (7), desarrolló un método práctico para medir el tiempo muerto de los contadores de la microsonda, basándose en el hecho de que a medida que aumenta el número de cuentas medidas como función del aumento de la corriente del haz de electrones incidente sobre la muestra, la desviación experimentada con respecto al número de cuentas verdaderas, va en aumento.

Es decir, de existir proporcionalidad

$$N \sim i_s$$

escribiríamos

$$N = cte \cdot i_s \quad (II-1)$$

donde la i_s , es medida en la caja de FARADAY.

Pero se tiene realmente

$$N' \neq N$$

ya que si

$$i_s \gg \therefore N \gg$$

y definiendo

$$\Delta N = N - N' \quad (II-2)$$

valorizada ésta cuando $i_s \gg$, luego el valor ΔN crece. Por lo tanto, cuando i_s , es muy grande, deja de cumplirse la relación lineal (II-1), experimentalmente, observándose el siguiente gráfico.

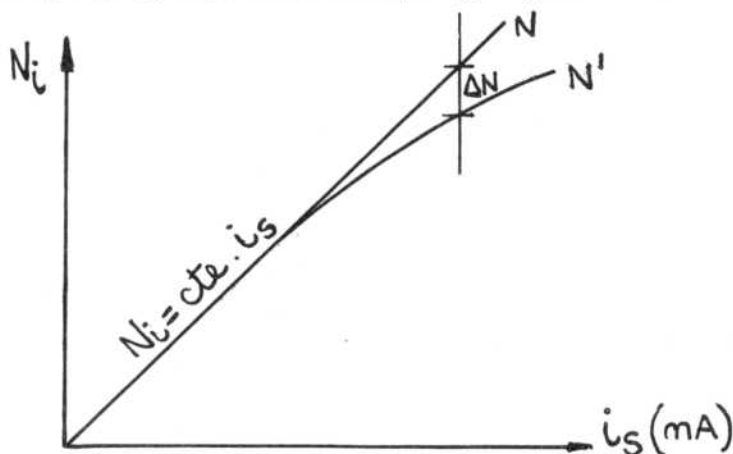


Figura 6

En ese caso cuando i_s , es grande

$$N = N' + \Delta N \quad (\text{II-3})$$

y reemplazando

$$N' + \Delta N = \frac{N'}{1 - \zeta N'} \quad (\text{II-4})$$

resultando

$$\zeta = \frac{\Delta N}{N' (\Delta N + N')} \quad (\text{II-5})$$

La forma de medir ΔN , se basa en extrapolar la zona lineal calculada por el método de los cuadrados mínimos hacia la zona de altas relaciones de conteo y para cada i_s , obtener un valor de ζ . El valor más probable será el que surja como promedio aritmético entre varias determinaciones por aplicación de la expresión II-5. Con esta técnica se verificaron los tiempos muertos de los contadores y electrónica anexa de la microsonda utilizada.

PHILIBERT (4), propone otro método, pero siempre basándose en la alinealidad entre N_m e i_s .

Existe una recopilación de varios métodos y su análisis debida a BEAMAN, LEWIS e ISASI (12)

APENDICE III

PROGRAMACION

Se anexa a continuación, el programa en lenguaje FORTRAN IV, desarrollado para el cálculo de la concentración experimental, los errores estadísticos y relativo en función de los datos de las intensidades experimentales.

Los resultados de este programa denominado ERR, sirven de entrada para el cálculo de la concentración verdadera a través de los programas PRO, CONV, etc., disponibles en el laboratorio.

Cada serie de datos contenidos en una tarjeta a fin de reducir las intensidades de rayos X a composición experimental y permitir el cálculo de los errores, debe darse de la siguiente manera:

COLUMNAS	DENOMINACION	FORMAT
1 a 6	NP	I6
7 a 12	NS	I6
13 a 16	TP	I4
17 a 20	TPP	I4
21 a 24	TS	T4
25 a 28	TSS	I4
29 a 33	FSS	I5
34 a 38	FPP	I5
39 a 40		2X
41 a 52	TAU	F12.6
53 a 64	ERTAU	F12.6

Para cada punto analizado se necesita una tarjeta y se va formando el lote con los datos experimentales a procesar. El programa tal cual, admite 1000 datos experimentales a corregir simultáneamente.

C MICROSONDA ELECTRONICA
C CALCULO DEL ERROR ESTADISTICO EN LA CONCENTRACION EXPERIMENTAL
C
C
C

C SIMBOLOS UTILIZADOS

C NP* NO. DE CUENTAS MEDIDAS EN LA PROBETA EN EL TIEMPO TP
C NS* NO. DE CUENTAS MEDIDAS EN EL STANDARD EN EL TIEMPO TS
C TP* TIEMPO DE CONTAJE DE NP
C TS* TIEMPO DE CONTAJE DE NS
C TPP* TIEMPO DE CONTAJE DEL FONDO EN LA PROBETA
C TSS* TIEMPO DE CONTAJE DEL FONDO EN EL STANDARD
C FSS* FONDO EN EL STANDARD
C FPP* FONDO EN LA PROBETA
C TAU* TIEMPO MUERTO
C ERTAU* ERROR DEL TIEMPO MUERTO
C
C

C INTEGER TP,FPP,TPP,TS,FSS,TSS

C LECTURA DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

C 100 READ(5,510,END=1000) NP,NS,TP,TPP,TS,TSS,FSS,FPP,TAU,ERTAU
C 510 FORMAT(2I6,4I4,2I5,2X,2F12.6)

C CALCULO DE LA CONCENTRACION EXPERIMENTAL (PRIM. APROX. DE CASTAING)

C TAPA=TPP
C U1=TS*TSS*NP*TAPA
C U2=TS*TSS*TP*FPP
C U3=TS*TSS*FPP*TAU*NP
C U4=TAU*NS*TSS*NP*TPP
C U5=TAU*NS*TSS*TP*FPP
C U6=TAU*NS*TSS*FPP*TAU*NP
C V1=TP*TAPA*NS*TSS
C V2=TP*TPP*TS*FSS
C V3=TP*TPP*FSS*TAU*NS
C V4=TAU*NP*TPP*NS*TSS
C V5=TAU*NP*TPP*TS*FSS
C V6=TAU*NP*TPP*FSS*TAU*NS
C U=-U6+U5+U3-U4-U2+U1
C V=-V6+V5+V3-V4-V2+V1
C WRITE(6,643) U1,U2,U3,U4,U5,U6,V1,V2,V3,V4,V5,V6
C 643 FORMAT(/,(6E14.6)/)

```

CONI = U / V
CON = (U / V) * 100

```

CALCULO DEL ERROR ESTADISTICO

```

DUNS = -TAU*TSS*NP*TPP + TAU*TSS*TP*FPP - TAU*TAU*TSS*FPP* NP
DUNP = TS*TSS*TPP + TS*TSS*FPP*TAU - TAU*NS*TSS*TPP - TAU*NS*TSS*F
IPP*TAU
DUTAU = TS*TSS*FPP*NP - NS*TSS*NP*TPP + NS*TSS*TP*FPP - 2*TAU*NS*
ITSS*FPP*NP
DVNS = TP*TPP*TSS + TP*TPP*FSS*TAU - TAU*NP*TPP*TSS - TAU*TAU*NP*
ITPP*FSS
DVNP = -TAU*TPP*NS*TSS + TAU*TPP*TS*FSS - TAU*TPP*FSS*TAU*NS
DVTAU = TP*TPP*FSS*NS - NP*TPP*NS*TSS + NP*TPP*TS*FSS - 2*TAU*NP*
ITPP*FSS*NS
DCONNS = (DUNS*V - DVNS*U)/(V*V)
DCONNP = (DUNP*V - DVNP*U)/(V*V)
DCONTA = (DUTAU*V - DVTAU*U)/(V*V)
SIGMA = SQRT(DCONNP**2*NP + DCONNS**2*NS + DCONTA**2*ERTAU**2)
SIGMA1 = SIGMA * 100

```

CALCULO DEL ERROR RELATIVO

```

EREL = ( SIGMA / CONI ) * 100

```

```

WRITE(6,610)
610 FORMAT(//10X,' DATOS '////)
WRITE(6,620) NP,NS,TP,TPP,TS,TSS,FSS,FPP,TAU,ERTAU
620 FORMAT(2(2X,I6),5X,4(2X,I4),5X,2(2X,I5),2(5X,E14.6))
WRITE(6,630)
630 FORMAT(//' RESULTADOS ' )
WRITE(6,640) CON,SIGMA1,EREL
640 FORMAT(// ' CONC.EXP.= ',F6.2,4H 0/0// , ' ERROR ESTADISTICO = ',F7.4
1,4H 0/0// , ' ERROR RELATIVO = ',F7.4,4H 0/0)
GO TO 100
1000 STOP
END

```

EJEMPLO DE SALIDA POR APLICACION DEL PROGRAMA DEL APENDICE III

Se presenta a continuación, los resultados obtenidos y la presentación, para el análisis del Fe, en la muestra indicada en Aplicaciones I.

El tiempo de procesamiento de este juego de valores y la obtención del resultado es de un décimo de segundo.

DATOS

Np	Ns	TP	Tpp	Ts	Tss	Fss	Fpp	TAU	ERTAU
14372	39214	20	100	20	100	263	172	0.200000E-04	0.999999E-06

RESULTADOS

CONC. EXP. = 35.60 0/0

ERROR ESTADISTICO = 0.3563 0/0

ERROR RELATIVO = 0.5983 0/0

CONCLUSIONES

- 1 Se ha podido desarrollar el cálculo del error estadístico y el error relativo de la concentración experimental en microanálisis por sonda electrónica, de una manera clara y precisa por medio de una adecuada formulación FORTRAN, de la expresión de la primera aproximación de CASTAING, la clásica expresión del error estadístico y del error relativo. El uso en el laboratorio de este programa es de inestimable interés.
- 2 La gran ventaja del programa es que permite introducir datos para una gran cantidad de muestras analizadas, independientemente.
- 3 La representación gráfica de $\epsilon = f(c_i)$, nos permitió ver que el error relativo cometido en la determinación experimental es muy grande cuanto menor es la concentración en que se halla el elemento en la muestra analizada.
- 4 La importancia del conocimiento exacto del tiempo muerto, se nota en la serie de valores diferentes obtenidos de la concentración, simulando una incertidumbre en dicho valor de τ .
- 5 Es posible ahora conocer la cota de error de C_i , a fin de poder introducirla en el programa de corrección total debido a que existe una relación no lineal en la propagación de los errores a través de los programas de cálculo PRO y CONV, en uso en el laboratorio.

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del grupo MICROSONDA, Dr. C.M. Libanati, Ings. T. Palacios y H. Prilutzky y a la señora E. Marengo de Goldfarb, del Servicio de Computación, por los comentarios recibidos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 CASTAING R., publicación ONERA, No. 55. 1951
- 2 DUNCUMB P. y SHIELDS P.K., "Effect of Critical Excitation Potential on the absorption correction". Symposium Washington Octubre 1964, organizado por "The Electrochemical Soc."
- 3 PHILIBERT J., "Aspects quantitatifs de la microanalyse par sonde electronique" Journal de Microscopie, Dec. 67, p. 907
- 4 PHILIBERT J., En "Modern Analytical Techniques for metals and alloys", Intersciencias Publischers 1970, Vol. II, Part. II, p. 522. R.R. Bunshah Editor.
- 5 TONG M., "Méthode de correction en microanalyse". Coloquio sobre microsonda, IRSID, Francia, Junio 1968
- 6 FAINSTEIN D., Tesis. Universidad de Cuyo, Arg. 1970
- 7 PALACIOS T., Informe Microsonda No. 83, CNEA
- 8 HEINRICH K.F., VIETH D., YAKOWITZ H., in "Advances in X rays Anal." No. 9, Plenum Press, N.Y., 1965, p. 208
- 9 BIRKS, L.S., Electron Probe Microanalysis. Inter. Publ. 1963
- 10 SHIFF I., Physical Revue, 50, 1936, p. 88
- 11 RUARK A.E., BRUNNER F.E., Physical Revue, 52, 1937, p. 332
- 12 BEAMAN D.R., LEWIS R., ISSASI J.A., "A study of the deadtime correction in electron probe micro analysis" V International Congress on X-ray optics and micro-analysis. Tübingen, Alemania, Sep. 9-14 1968, Springer Verlag, 1969