

7

MEDICIONES DE PICO Y FONDO DE RAYOS X

“SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY MICROANALYSIS: A TEXT FOR BIOLOGISTS, MATERIALS SCIENTISTS, AND GEOLOGISTS”- CAPÍTULO 7

JOSEPH GOLDSTEIN, DALE E. NEWBURY, PATRICK ECHLIN, DAVID C. JOY, ALTON D. ROMIG JR., CHARLES E. LYMAN, CHARLES FIORI, ERIC LIFSHIN

TRADUCCIÓN: MAG. ING. JOSÉ LUIS MIJARES, DR. CLAUDIO ARIEL DANÓN

7.1 Consideraciones generales para el manejo de datos de rayos X

Como se discutió en el Capítulo 6, el análisis cualitativo se basa en la capacidad de un sistema de espectrómetro para medir energías de línea características y relacionar esas energías con la presencia de elementos específicos. Este proceso es relativamente sencillo si:

1. El sistema del espectrómetro está correctamente calibrado.
2. Las condiciones de funcionamiento son adecuadas para proporcionar suficientes cuentas de rayos X de modo que un pico determinado pueda distinguirse fácilmente del nivel de fondo subyacente, y
3. No hay superposiciones graves de picos.

El análisis cuantitativo, por otro lado, implica:

1. Medir la intensidad de los picos espectrales correspondientes a elementos preseleccionados tanto para muestras como para patrones en condiciones de funcionamiento conocidas,
2. Calcular relaciones de intensidad (valores k), y
3. Convertir estos valores k en concentración química mediante los métodos descritos en los Capítulos 8 y 9.

Dado que el análisis cuantitativo ahora se puede realizar con una precisión relativa cercana al 1 %, se debe tener mucho cuidado para garantizar que la medición básica de la intensidad característica de los rayos X sea precisa al menos al nivel del 1 %, y preferiblemente mejor. Este nivel de precisión solo se puede lograr si la respuesta medida del sistema detector de rayos X es lineal en un amplio rango de tasas de conteo y si la intensidad característica de los rayos X se puede extraer con precisión del fondo. Como se discutió en el Capítulo 5, las correcciones de tiempo muerto para los contadores proporcionales WDS y las correcciones de tiempo vivo para los detectores EDS deben realizarse con precisión como parte del procedimiento general de procesamiento del espectro. Como es de esperar, las mediciones de fondo precisas se vuelven cada vez más importantes a concentraciones más bajas a medida que las razones pico/fondo se hacen más pequeñas. Por ejemplo, un error del 100 % en una medición de fondo para un pico 100 veces mayor que el fondo introduce un error del 1 % en la intensidad del pico medido, mientras que el mismo error en el caso de un pico dos veces mayor que el fondo introduce un error del 50 %. Como se discutió en el Capítulo 5, las características de los espectros de rayos X EDS y WDS son marcadamente diferentes debido a la gran diferencia en la resolución espectral. El WDS generalmente ofrece una mejor resolución que el EDS por un factor de 20 para la misma energía de rayos X. Las consecuencias prácticas de esta diferencia en la resolución son que las razones pico/fondo son mucho más bajas para EDS, lo que hace que la corrección de fondo precisa sea fundamental para cualquier análisis cuantitativo, y las superposiciones de picos son mucho más comunes con EDS, lo que requiere el uso de métodos de deconvolución de picos para muchas situaciones de análisis. A pesar de la resolución mucho más alta de WDS, se pueden encontrar casos de interferencias severas. Se necesita una corrección precisa de fondo WDS para aproximarse al 1 % de precisión cuantitativa general y ampliar el análisis útil de trazas a niveles de cientos o incluso decenas

de partes por millón. En general, los errores asociados con la extracción de intensidades características de los espectros EDS y WDS son mayores que las incertidumbres introducidas por los procedimientos de corrección cuantitativos por efectos de matriz discutidos en los Capítulos 8 y 9.

7.2. Corrección de fondo

7.2.1. Corrección de fondo para EDS

Como punto de partida para realizar una corrección de fondo precisa, necesitamos ver el pico característico y el fondo adyacente. Debido a que los picos EDS son anchos, las colas del pico gaussiano se extienden sobre un rango de energía sustancial, lo que interfiere con nuestra observación del fondo adyacente. Por lo tanto, las mediciones de fondo con el EDS se dificultan debido al problema de encontrar áreas de fondo adecuadas adyacentes al pico que se está midiendo. Un método posible para la corrección de fondo es la interpolación lineal desde las ubicaciones de fondo adyacentes. La precisión de dicho método depende de las ubicaciones de fondo seleccionadas. La Figura 7.1 muestra una porción de un espectro de Cr puro. El valor de fondo en el canal de pico determinado por interpolación es de unas 100 cuentas si se utilizan los puntos B y D unas 130 cuentas si se utilizan los puntos B y C. El último par es mejor porque el borde de absorción de Cr en 5.989 keV produce una caída abrupta en el fondo a energías más altas, que es enmascarado por los picos característicos de Cr. Si el espectro se hubiera tomado con un sistema detector con una resolución más pobre que la utilizada para obtener la Figura 7.1 (160 eV a 5,89 keV), entonces no se podría utilizar el punto C. En ese caso, la determinación del fondo por extrapolación de los puntos A y B de baja energía al punto C podría usarse preferentemente a la interpolación de los puntos B y D.

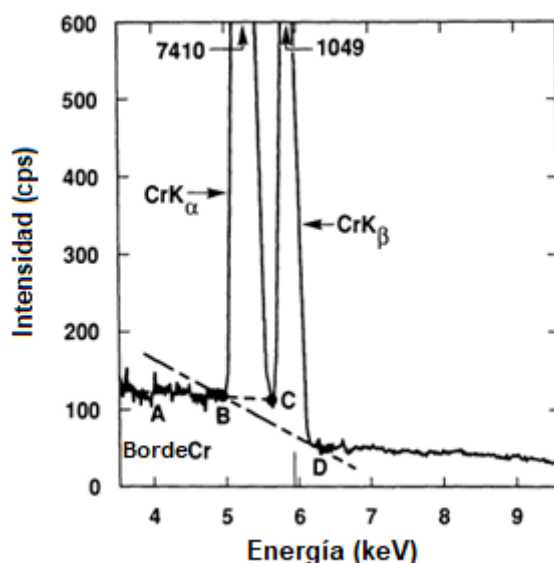


Figura 7.1. Ajuste de fondo EDS por interpolación lineal (puntos B-C o B-D) o extrapolación (puntos A-B) en un espectro simple de Cr (Lifshin, 1975).

El error asociado con el uso de este enfoque afectaría la medición del estándar de Cr puro en menos del 1 %. Si el espectro hubiera sido el de una aleación de cobre 1% en peso Cr, la porción de Cr del espectro se vería sustancialmente igual con una relación de pico a fondo correspondientemente más baja. El error introducido por esta extrapolación de fondo ascendería al 100% para el constituyente 1% Cr. Para una mezcla de elementos, el espectro se vuelve más complejo y, en consecuencia, la interpolación es menos precisa. La Figura 7.2 muestra un espectro de acero inoxidable, tomado bajo las mismas condiciones de operación que la Figura 7.1. Hay un número considerable de picos $K\alpha$ y $K\beta$ de modo que el uso de la extrapolación es cuestionable para Fe y Ni, mientras que la interpolación entre los puntos A y B debe realizarse en un rango de 3 keV. Dado que el fondo real es irregular debido a la presencia de bordes de absorción de Cr y Fe, se produciría un error de alrededor del 3% en la medición de la intensidad de Ni en este espécimen con extrapolación de fondo por interpolación lineal. Aunque estos errores de un pequeño porcentaje de la cantidad presente en los constituyentes principales son mayores de lo que se puede esperar con mediciones WDS de mayor resolución, se encontraría una dificultad mucho mayor en el ejemplo citado en la determinación de un pequeño porcentaje de Mn ($Mn K\alpha = 5.898 \text{ keV}$) o Co ($Co K\alpha = 6.924 \text{ keV}$) en acero inoxidable. Las señales de Mn y Co no solo podrían ser del mismo orden de magnitud que el fondo, sino que estarían ocultas por las líneas espectrales de los componentes principales (Cr $K\beta$ y Fe $K\beta$).

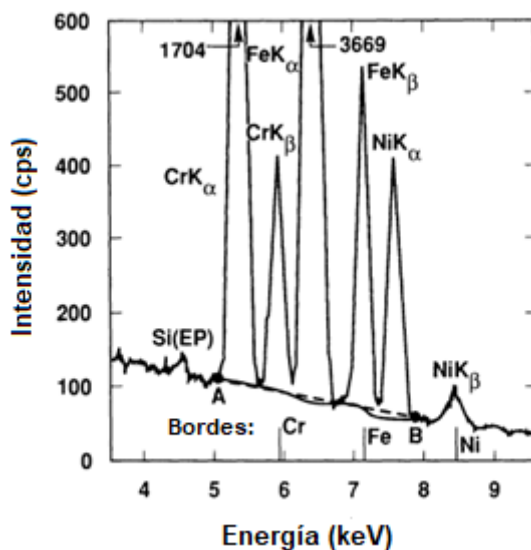


Figura 7.2. Ajuste de fondo EDS por interpolación lineal en un espectro complejo de acero inoxidable.

La compensación por el fondo, por sustracción u otros medios, es fundamental para todos los análisis EDS. Básicamente hay dos enfoques para este problema. En el primer enfoque, se calcula o mide una función continua de distribución de energía y se combina con una descripción matemática de la función de respuesta del detector. La función resultante se usa luego para calcular un espectro de fondo, que se puede restar de la distribución espectral

observada. Este método se puede llamar *modelado del fondo*. En el segundo enfoque, la física de la producción y emisión de rayos X generalmente se ignora y el fondo se ve como una señal indeseable, cuyo efecto puede eliminarse mediante filtrado matemático o modificación de la distribución de frecuencia del espectro. Los ejemplos de la última técnica incluyen el filtrado digital y el análisis de Fourier. Este método se puede llamar *filtrado del fondo*. Debe recordarse aquí que un espectro de rayos X real consta de intensidades características y continuas, ambas moduladas por los efectos de las estadísticas de conteo. Cuando se elimina el fondo de un espectro, por cualquier medio, las intensidades características restantes todavía están moduladas por ambas incertidumbres. Podemos restar el efecto promedio del fondo, pero los efectos de las estadísticas de conteo no se pueden restar. Este último punto es extremadamente importante y entraremos en más detalles en la Sección 9.9 sobre las consideraciones estadísticas compuestas cuando se eliminan los efectos promedio del fondo y los efectos promedio de los picos que se interfieren mutuamente en la misma región de energía de un espectro. En la práctica, tanto el filtrado de fondo como el modelado de fondo han resultado exitosos.

7.2.1.1. Modelado del fondo

Varios autores han investigado el modelado de fondo (Ware y Reed, 1973; Fiori et al., 1976; Rao-Sahib y Wittry, 1972; Smith et al., 1975; y Small et al., 1987). Describiremos aquí solo un enfoque (Fiori et al., 1976) para comunicar la esencia del método. Los primeros trabajos teóricos de Kramers (1923) demostraron que la distribución de intensidad del continuo, en función de la energía de los fotones emitidos, es

$$I_E \Delta E = k_E \bar{Z} (E_0 - E) \Delta E \quad (7.1)$$

En esta ecuación, $I_E \Delta E$ es la energía promedio de la radiación continua producida por un electrón en el rango de energía de E a $E + \Delta E$, E_0 es la energía del electrón incidente en keV, E es la energía del fotón de rayos X en keV, Z es el número atómico promedio de la muestra y k_E es una constante, a menudo llamada constante de Kramers, que supuestamente es independiente de Z , E_0 y $(E_0 - E)$. El término “intensidad” I_E en la ecuación (7.1) se refiere a la energía de los rayos X. El número de fotones N_E en el intervalo de energía de E a $E + \Delta E$ por electrón incidente viene dado por

$$N_E \Delta E = k_E \bar{Z} \left(\frac{E_0 - E}{E} \right) \Delta E \quad (7.2)$$

Este punto ha sido una fuente de considerable confusión en la literatura, ya que la Ec. (7.1) a menudo se usa incorrectamente para describir la forma de la distribución espectral del fondo generado dentro de una muestra en volumen. La ecuación (7.2) para la intensidad del continuo se analizó en el Capítulo 3. Esta ambigüedad en la definición de intensidad sin duda se vio complicada por el hecho de que los primeros detectores de ionización integraban la energía radiante total recolectada en lugar de contar los fotones de rayos X individuales. Tal detector de ionización produciría la misma salida para un fotón de energía $2E$ que para

dos fotones, cada uno de energía E , que llegan simultáneamente al detector. La diferencia en la forma de las dos curvas descritas por las Ecs. (7.1) y (7.2) se ilustra en la Figura 7.3.

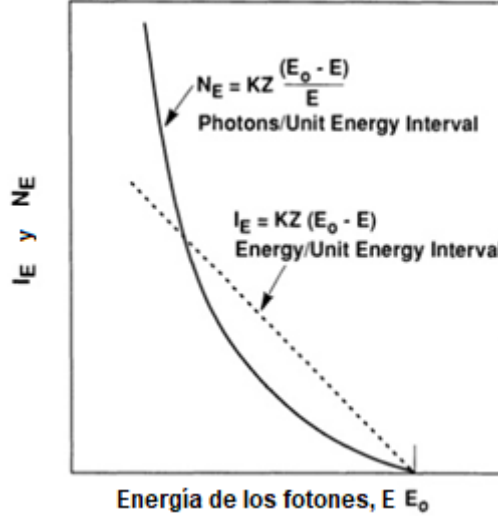


Figura 7.3. Forma teórica del espectro continuo de rayos X según la ecuación de Kramers (Green, 1962).

El número medido de fotones $N(E)$, dentro del rango de energía E a $E + \Delta E$, producidos en el tiempo t con una corriente de haz i (electrones por segundo), observado por un detector de eficiencia P_E y que subtiende un ángulo sólido Ω , es igual a

$$N(E) = \frac{\Omega}{4\pi} i t f_E P_E N_E \Delta E$$

$$N(E) = \frac{\Omega}{4\pi} i t f_E P_E k_E \bar{Z} \left(\frac{E_0 - E}{E} \right) \Delta E \quad (7.3)$$

Aquí, el término f_E (factor de absorción para el continuo) denota la probabilidad de absorción de un fotón de energía E dentro del blanco. En la ecuación (7.3), el término $\Omega/4\pi$, la fracción de esfera que subtiende el detector, es igual a la fracción de fotones emitidos hacia el detector sólo si la generación del continuo es isotrópica. Esta suposición de isotropía es una aproximación razonable para un blanco grueso, aunque existe un pequeño grado de anisotropía. Si definimos a igual a $(\Omega/4\pi) i t \Delta E$, entonces obtenemos

$$N(E) = a f_E P_E k_E \bar{Z} \left(\frac{E_0 - E}{E} \right) \quad (7.4)$$

La dependencia de la energía y el número atómico de $N(E)$, expresada por la ecuación (7.4), es sólo aproximada. La corrección residual se ha llevado a cabo al menos de dos formas: (1) aplicando cálculos teóricos más refinados y modificando los exponentes desde la unidad en el

término de energía y número atómico Z en la ecuación de Kramers o (2) usando un término aditivo de corrección dependiente de la energía en la ecuación (7.4), según lo propuesto por Ware y Reed (1973):

$$N(E) = a[f_E P_E \bar{Z} \left(\frac{E_0 - E}{E} \right) + F(E)] \quad (7.5)$$

donde $F(E)$ se toma de una tabla determinada empíricamente; los autores indicaron que para energías de fotones dentro del continuo por encima de 3 keV, el término aditivo era innecesario. Lifshin (1974) desarrolló y probó empíricamente una relación más general para $N(E)$:

$$N(E) = f_E P_E \bar{Z} \left[a \left(\frac{E_0 - E}{E} \right) + b \frac{(E_0 - E)^2}{E} \right] \quad (7.6)$$

en el que a y b son factores de ajuste y los términos restantes son los definidos para la ecuación (7.4). Fiori et al. (1976) encontraron que es posible determinar a y b para cualquier blanco midiendo $N(E)$ a dos o más energías fotónicas separadas y resolviendo las ecuaciones resultantes en n incógnitas. Este procedimiento supone que tanto I_E como P_E en la ecuación (7.6) son conocidos. Dado que la determinación de $N(E)$ se realiza únicamente a partir de mediciones en el blanco de interés, las imprecisiones de la ley de Kramers con respecto al número atómico no afectan el método. Los puntos elegidos para la medición de $N(E)$ deben estar libres de interferencias de picos y artefactos del detector (colección de carga incompleta, acumulación de pulsos, picos de doble energía y picos de escape). Dado que a y b se determinan para cada espectro que se ajusta, el término cuadrático agrega gran solidez a la calidad del ajuste.

Factor de absorción, f_E . Para los fotones de rayos X primarios característicos, la absorción dentro del blanco se tiene en cuenta mediante un factor denominado $f(x)$ (consultar la Sección 9.2). El factor $f(x)$ se puede calcular a partir de la ecuación (9.18) (ecuación PDH), o se puede utilizar una forma más simple debida a Yakowitz et al. (1973):

$$\frac{1}{f(\chi)} = 1 + a_1 \gamma \chi + a_2 \gamma^2 \chi^2 \quad (7.7)$$

donde γ es $E_0^{1,65} - E_C^{1,65}$, E_C es el potencial de excitación crítico para la capa de interés, y $\chi = (\mu/\rho)^i \csc \psi$. El término $(\mu/\rho)^i$ es el coeficiente de absorción de masa del elemento de interés en el blanco, y ψ es el ángulo de emisión de rayos X. Los valores utilizados actualmente para los coeficientes a_1 y a_2 son

$$a_1 = 2.4 \cdot 10^{-6} gcm^{-2} keV^{-1.65}, a_2 = 1.44 \cdot 10^{-12} g^2 cm^{-4} keV^{-3.3}$$

Si se supone que la generación del espectro continuo de rayos X tiene la misma distribución

de profundidad que la de la radiación característica y si $E = E_C$, entonces la ecuación (7.7) se puede modificar escribiendo

$$\frac{1}{f_E} = 1 + a_1 (E_0^{1,65} - E^{1,65}) \chi_c + a_2 (E_0^{1,65} - E^{1,65})^2 \chi_c^2 \quad (7.8)$$

donde $\chi_C = (\mu/\rho)^E \csc \psi$. El término $(\mu/\rho)^E$ es el coeficiente de absorción de masa para fotones del espectro continuo de energía E en el blanco, y f_E es el factor de absorción para estos fotones. Otros autores han utilizado supuestos y expresiones similares. Como señalaron Ware y Reed (1973), el término de absorción f_E depende de la composición del blanco. En consecuencia, cuando se desconoce la composición del blanco, es necesario incluir la ecuación (7.6) en un ciclo de iteración cuando se aplica el método ZAF para microanálisis de rayos X (ver Capítulo 9).

Eficiencia del detector P_E : como se discutió en el Capítulo 5, la radiación emitida desde el blanco hacia el detector penetra varias capas de material de “ventana” antes de llegar a la parte “activa” del detector. El propósito nominal de la primera “ventana” es proteger al chip detector enfriado del vacío relativamente bajo en la cámara de muestra. La primera ventana se puede hacer de una variedad de materiales. Históricamente, se ha utilizado una ventana de berilio, de aproximadamente $7,6 \mu\text{m}$ de espesor. Durante los últimos años, los materiales para ventanas con un espesor másico considerablemente menor han ganado gran popularidad. Estos materiales para ventanas son boro, nitruro de silicio, diamante o son orgánicos. El segundo material de la ventana es un contacto de barrera de superficie (alrededor de 20 nm de espesor y generalmente hecho de oro). El propósito de esta ventana es proporcionar un contacto eléctrico al diodo. El oro no tiene un espesor uniforme y tiende a formar islas. La tercera ventana es una capa inactiva de silicio que se extiende 200 nm o menos en el detector. Esta capa tampoco es uniforme y a menudo se denomina “capa muerta” o “zona muerta de silicio”. Luego, la radiación ingresa a la región activa (intrínseca) del detector, que tiene un espesor típicamente entre 2 y 5 mm. Como ejemplo de cómo modelaríamos la transmisión a través de estas diversas ventanas, proporcionaremos una expresión para el detector de ventana de berilio tradicional. Las pérdidas por absorción en la ventana de berilio, el oro, la capa muerta de silicio y la transmisión a través de la zona activa de silicio se pueden calcular a partir de la combinación lineal de la Ley de Beer aplicada a cada material por separado:

$$P_E = \exp - \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Be}^E t_{Be} + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Au}^E t_{Au} + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Si}^E t_{Si}^D \right] \{ 1 - \exp [\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Si}^E t_{Si}] \} \quad (7.9)$$

En (7.9), t_{Si}^D y t_{Si} son los espesores de masa (g/cm^2) de la capa muerta de silicio y de la región detectora activa, respectivamente. Los coeficientes de atenuación de masa de berilio, oro y silicio en la energía E , $(\frac{\mu}{\rho})_{Be}^E$, $(\frac{\mu}{\rho})_{Au}^E$ y $(\frac{\mu}{\rho})_{Si}^E$ se calculan como describen Myklebust et al. (1979). Dado que los valores precisos no suelen estar disponibles del fabricante, las estimaciones de los espesores de masa se pueden ajustar para optimizar el ajuste entre los valores calculados y los experimentales. En la Figura 7.4 se presenta un ejemplo de aplicación de esta técnica para ajustar el fondo continuo de una muestra compleja. La muestra es un

mineral, hornblenda de Kakanui. Es posible detectar incluso concentraciones de Mn de menos de 700 ppm.

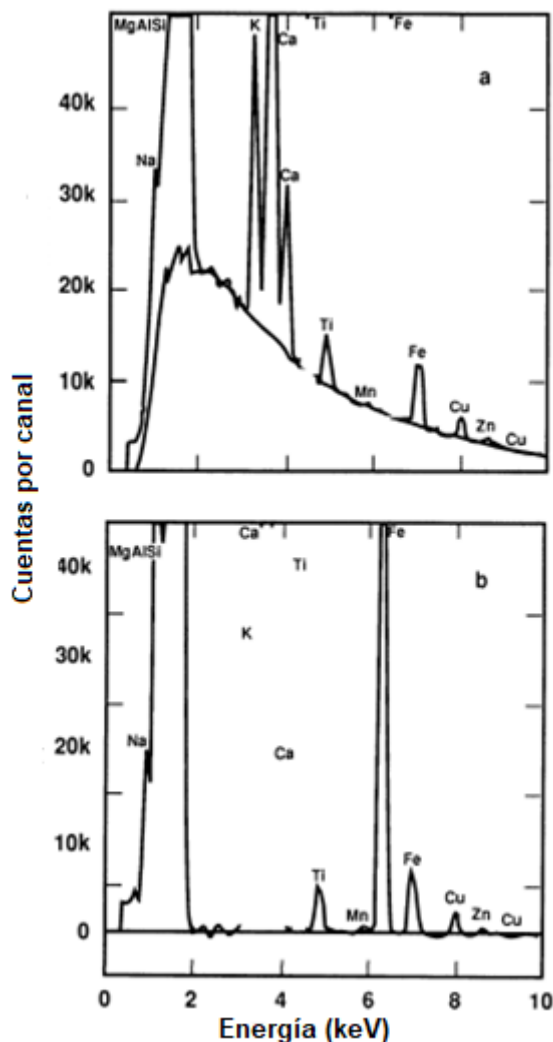


Figura 7.4. Corrección de fondo en hornblenda Kakanui. (a) Curva continua ajustada calculada por Ec. (7.7); se superpone el espectro observado. Obsérvese la presencia del pico Mn $K\alpha$ en 5,9 keV; la concentración de Mn es inferior a 700 ppm. (b) Fondo sustraído.

7.2.1.2. Filtrado del fondo

En este método de cálculo del fondo, el componente continuo de un espectro de rayos X se ve como una señal indeseable cuyo efecto puede eliminarse mediante un filtrado matemático o mediante la modificación de la distribución de frecuencias del espectro. No se requiere conocimiento de la física de la producción, emisión y detección de rayos X. Las técnicas de filtrado aprovechan el hecho de que el componente continuo de un espectro de rayos X es suave y varía lentamente, en función de la energía, en relación con los picos de rayos X característicos, excepto en los bordes de absorción. Si transformamos matemáticamente

(transformada de Fourier) un espectro de rayos X del espacio de energía al espacio de frecuencia, el resultado sería como se muestra en la Figura 7.5. El eje horizontal da la frecuencia de un componente de onda sinusoidal equivalente. Por ejemplo, una onda sinusoidal con un período completo de 0 a 10 keV se representaría en el canal 1, mientras que una onda sinusoidal con un período completo en 10 eV se representaría en el canal 1000. El eje vertical $|F|$ proporciona la población de cada onda sinusoidal. En esta representación, el fondo continuo que tiene una variación de largo período se encuentra en el extremo de baja frecuencia. Los picos característicos varían más rápidamente que el fondo y se encuentran a mayor frecuencia. El ruido se encuentra en todas las frecuencias. Ahora podemos suprimir matemáticamente las componentes de frecuencia responsables del continuo que varían lentamente y, además, suprimir una parte de las componentes de frecuencia responsables del ruido estadístico. Al realizar una transformada de Fourier inversa, volvemos al espacio de energía con un espectro que ahora debería estar compuesto únicamente de picos característicos desprovistos del continuo y que, además, está suavizado en cuanto a la variación estadística. Desafortunadamente, un examen detallado de la Figura 7.5 revela que las tres componentes principales de la transformada se superponen. En consecuencia, no es posible suprimir todas las componentes indeseables sin sacrificar parte de las componentes de pico.

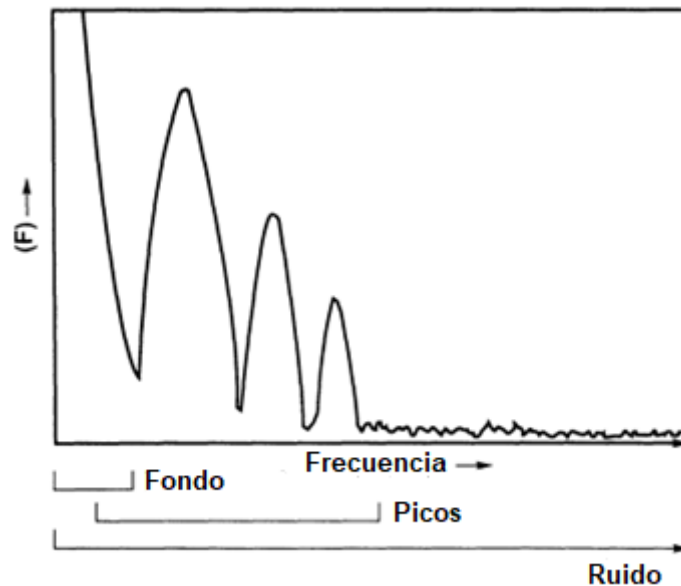


Figura 7.5. Ilustración esquemática de la representación en el espacio de frecuencias (transformada de Fourier) del espectro de rayos X excitado por electrones. (Ver texto para explicación.)

De manera similar, no es posible mantener todas las componentes de pico sin incluir parte de las componentes indeseables. El resultado en cualquier caso será un espectro con distorsiones indeseables. Aunque el enfoque de la transformada de Fourier se ha aplicado con éxito a una serie de sistemas específicos, la cuestión de qué sucede con los bordes de absorción instrumentalmente ampliados y las componentes de frecuencia comunes entre el fondo y

los picos no se ha estudiado con suficiente detalle para garantizar un análisis preciso en todos los sistemas. La representación de frecuencia es útil principalmente para propósitos de instrucción. Schamber (1978) desarrolló otra técnica de filtrado ampliamente utilizada en la actualidad. Se ha aplicado con éxito a una amplia variedad de sistemas y utiliza lo que se conoce como el filtro digital “sombrero de copa”. El filtro de sombrero de copa es un algoritmo simple y elegante, un hecho que puede oscurecerse fácilmente por el formalismo matemático requerido para describirlo. En pocas palabras, el filtro de sombrero de copa es una forma especial de promediar un grupo de canales adyacentes de un espectro, asignando el “promedio” al “canal” central del filtro y colocando este valor en un canal en un nuevo espectro que llamará al espectro filtrado. Luego, el filtro se mueve un canal y se obtiene un nuevo “promedio”. El proceso se repite hasta que se ha recorrido todo el espectro. El filtro no modifica en modo alguno el espectro original; los datos se toman del original para crear un nuevo espectro. El “promedio” se realiza de la siguiente manera. El filtro (ver Figura 7.6) se divide en tres secciones: una sección central, o lóbulo positivo, y dos secciones laterales, o lóbulos negativos. El lóbulo central es un grupo de canales adyacentes en el espectro original r del cual se suman los contenidos y la suma se divide por el número de canales. Los lóbulos laterales, de manera similar, son dos grupos de canales adyacentes de los cuales los contenidos se suman y la suma se divide por el número total de canales en ambos lóbulos. Luego se resta el “promedio” de los lóbulos laterales del “promedio” del lóbulo superior.

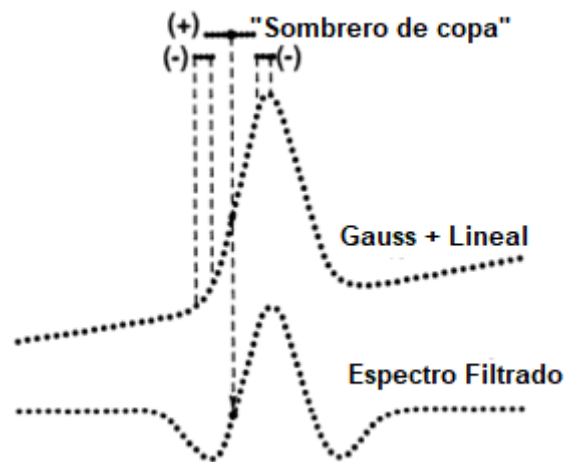


Figura 7.6. Efecto del filtro digital “sombrero de copa” sobre un espectro compuesto por un pico gaussiano más un fondo lineal inclinado. El espectro filtrado se traza inmediatamente debajo del espectro real. Se muestra la correspondencia de canales para un cálculo del filtro de sombrero de copa.

Luego, esta cantidad se coloca en un nuevo espectro en un canal que corresponde al canal central del filtro. El efecto de este procedimiento de promediado particular es el siguiente. Si el espectro original es recto, a lo ancho del filtro, entonces el “promedio” es cero. Si el espectro original es cóncavo hacia arriba, a lo ancho del filtro, el “promedio” es negativo. De manera similar, si el espectro es convexo hacia arriba, el “promedio” es positivo. Cuanto mayor sea la curvatura, mayor será el “promedio”. Los efectos anteriores se pueden observar,

para una gaussiana superpuesta sobre un fondo lineal, en la Figura 7.6. Para que el filtro responda tanto como sea posible a la curvatura encontrada en los picos espectrales y lo menos posible a la curvatura encontrada en el fondo espectral, el ancho del filtro debe elegirse cuidadosamente. Para un tratamiento detallado del tema ver Schamber (1978) y Statham (1977). En general, el ancho del filtro para cualquier sistema de espectrómetro dado se elige para que sea el doble del ancho total a la mitad de la amplitud máxima (FWHM) del pico Mn K, con el número de canales en el lóbulo superior igual o ligeramente mayor que el número combinado de canales en los lóbulos laterales. Debido a que el filtro de sombrero de copa “promedia” una cantidad de canales adyacentes, los efectos estadísticos de conteo en cualquier canal se suprimen fuertemente. En consecuencia, además de suprimir el fondo bajo los picos espectrales, el filtro digital también “suaviza” un espectro. Téngase en cuenta que en la Figura 7.6, el filtro de sombrero de copa convierte el fondo inclinado en un fondo plano. En resumen, los efectos de pasar un filtro digital de sombrero de copa a través de un espectro de rayos X registrado por un sistema de espectrómetro de Si (Li) suprimen fuertemente la dispersión de fondo y estadística y alteran significativamente la forma de los picos espectrales. El resultado se parece mucho a la segunda derivada suavizada; sin embargo, esta distorsión no tiene efectos estadísticos o matemáticos adversos de ninguna consecuencia. Las claras ventajas del método son la simplicidad y el hecho de que no se requiere un modelo explícito del continuo. Sin embargo, dado que se suprimió el continuo, la información que contenía (es decir, número atómico promedio, espesor másico, etc.) ya no está disponible. El método de filtro es actualmente el procedimiento más utilizado para eliminar los efectos de fondo. El resultado de filtrar digitalmente un espectro generado experimentalmente en una muestra geológica compleja, la hornblenda de Kakanui, se muestra en la Figura 7.7.

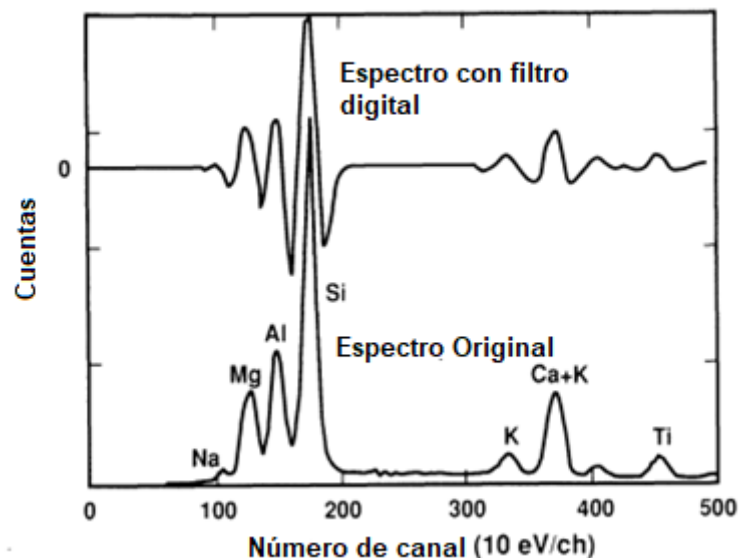


Figura 7.7. Espectro de hornblenda de Kakanui (gráfico inferior) y el filtro digital de este espectro (gráfico superior).

7.2.2. Corrección de fondo para WDS

7.2.2.1. Interpolación

La alta resolución espectral del WDS da como resultado picos bien separados para la mayoría de las situaciones analíticas, incluso con mezclas complejas de elementos. Debido a que los picos están bien separados, se puede acceder al fondo entre los picos simplemente moviendo el espectrómetro fuera de la posición del pico, como se ilustra en la Figura 7.8. El método de medición de fondo más comúnmente utilizado con un espectrómetro de dispersión en longitud de onda es “sintonizar” longitudes de onda ligeramente por encima y por debajo de las colas del pico característico y luego establecer el valor del fondo en la configuración del pico mediante interpolación lineal. El método de interpolación no es infalible cuando se realiza un análisis de trazas, ya que el fondo no es una línea recta sino que tiene una curvatura. Esta curvatura resulta no solo de la forma predicha por la ley de Kramers, sino también de la presencia de picos “grandes” cercanos. Como se describe en el Capítulo 5, los picos de WDS tienen un perfil lorentziano en lugar de los perfiles gaussianos que se ven en EDS. Los perfiles de pico lorentzianos tienen colas que se extienden una distancia mayor que las de los picos gaussianos. Por lo tanto, cuando se van a medir componentes menores o trazas mediante WDS, es una buena práctica escanear el espectrómetro a través del pico para inspeccionar las regiones de fondo cercanas. Se pueden reconocer desviaciones inesperadas del fondo suave esperado debido a líneas de orden superior, bordes de absorción, colas lorentzianas, etc., y la corrección de fondo se puede ajustar adecuadamente.

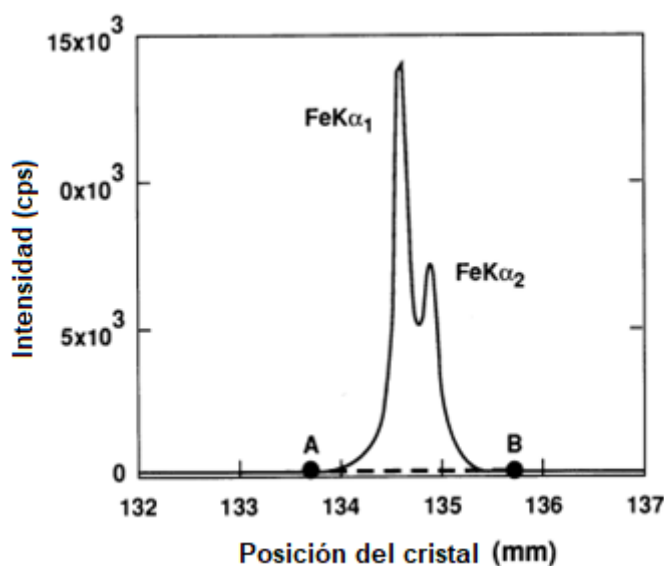


Figura 7.8. Método comúnmente usado de medición de fondo con un WDS usando interpolación lineal entre las posiciones de fondo medidas en A y B. La posición del cristal es equivalente a la longitud de onda en esta figura.

7.2.2.2. Método del material de sustitución

En los instrumentos más antiguos, por lo general, no es conveniente “desintonizar” el espectrómetro entre las mediciones del estándar y de la muestra porque la posición del espectrómetro no se puede reproducir con precisión. El contragolpe mecánico normalmente impide un reposicionamiento preciso al valor de pico anterior. También es difícil obtener una reproducibilidad del 1% en la intensidad determinando la señal máxima en un contador mientras se ajusta manualmente el control del espectrómetro. Si deseamos evitar mover el espectrómetro al medir el fondo, a veces es posible ubicar un material sustituto que tenga aproximadamente el mismo número atómico promedio que el material de interés pero que no contenga el elemento que se está analizando. Dado que el fondo generado a cualquier energía es aproximadamente proporcional al número atómico promedio, en igualdad de condiciones, es posible obtener una estimación del fondo bajo el pico de rayos X característico en la muestra de interés. Como ejemplo, al medir el fondo de Ni $K\alpha$, se podría usar un estándar de cobre. Este método de material sustituto debe utilizarse con precaución. La región de fondo del espectro del material sustituto candidato debe inspeccionarse mediante exploración para asegurarse de que no haya picos inesperados. A veces no es posible encontrar un material adecuado con un número atómico promedio lo suficientemente cercano al de una muestra desconocida. Cuando la relación pico-fondo es baja, como en el caso del análisis de concentraciones por debajo del 1 %, los errores introducidos al cambiar a un material sustituto pueden llegar a ser inaceptablemente grandes. Afortunadamente, en las unidades WDS modernas es posible determinar con precisión la posición de un pico, “desintonizar” para obtener una lectura del fondo y volver a la posición del pico simplemente marcando la configuración de longitud de onda. En los instrumentos WDS modernos, se puede usar un escaneo de pasos controlado por computadora en la longitud de onda para volver a generar picos, aunque se producirá cierta pérdida de tiempo en la recopilación de datos.

7.3. Corrección de superposición de picos

7.3.1. Corrección de superposición de picos EDS

Para medir la intensidad de una línea de rayos X en un espectro, debemos separar la línea de otras líneas y del fondo continuo. La sección anterior discutió cómo eliminar el efecto promedio del fondo. Esta sección discutirá varias formas de aislar una línea de rayos X del efecto promedio de otras líneas cuando ocurre una superposición espectral. Supondremos en la siguiente discusión que nuestros espectros han sido corregidos por fondo. La resolución es la capacidad de un espectrómetro para separar picos cercanos en energía o longitud de onda. Se caracteriza convencionalmente por el FWHM. Como se discutió en el Capítulo 5, la resolución de un detector dispersivo en energía generalmente se especifica en la energía de Mn $K\alpha$ (5.89 keV). Los detectores típicos tienen una resolución entre 130 y 155 eV.

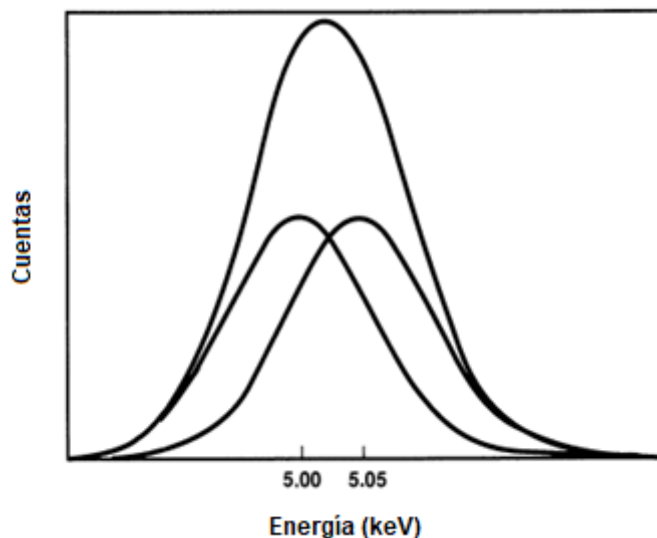


Figura 7.9. Generación por computadora de dos picos espectrales y su convolución.

Debido a la complejidad de los espectros de rayos X de especímenes de múltiples elementos, este nivel de resolución da como resultado situaciones frecuentes de superposición de picos. Entonces es necesario aislar un pico de rayos X característico de los efectos promedio de otros picos mediante algún tipo de procedimiento matemático. Las curvas continuas generadas por computadora en la Figura 7.9 ilustran el problema. La curva superior, que es una combinación de las dos curvas subyacentes, es el tipo de espectro que veríamos en un detector dispersivo energía si no hubiera fondo o modulación estadística y el eje horizontal (energía) fuera esencialmente continuo en lugar de discreto. Las curvas subyacentes son lo que debemos reconstruir dada solo la información contenida en la curva superior. El área debajo de cada una de las curvas inferiores representa el número de fotones de rayos X característicos registrados por el sistema detector dispersivo energía y es una de las cantidades que necesitamos en cualquier esquema de reducción de datos cuantitativos (véanse los Capítulos 8 y 9). Los procedimientos que se dirigen a la solución de este problema tienen una variedad de nombres, como ajuste de curvas, deconvolución, eliminación de picos, remoción de picos, ajuste de curvas de cuadrados mínimos lineales múltiples, etc. Intentaremos aclarar las distinciones. Todos los procedimientos que acabamos de mencionar comienzan con un conjunto de datos generalmente obtenidos de un analizador de rayos X computarizado (CXA). El conjunto de datos obtenido existe como una matriz unidimensional en la memoria de una computadora. En consecuencia, los datos son discretos. Consideremos ahora un segundo pero correspondiente espectro que también existe en una matriz unidimensional. Llamaremos a esto un espectro “calculado”. Este espectro se puede generar de varias formas. Una forma es utilizar un modelo matemático para describir por separado cada pico en el espectro. En cada canal del espectro calculado, los efectos de todos los picos en ese canal se suman juntos. Este proceso se llama convolución, y es mediante este proceso que podemos generar un espectro. El modelo matemático utilizado para describir la forma de cada pico suele tener un mínimo de tres parámetros, uno para especificar la amplitud del pico, otro para describir su ancho y otro

para describir su posición (energía). El perfil gaussiano (normal) es el modelo más utilizado para los picos. Un método alternativo para generar un espectro es sumar espectros más simples (corregidos por los efectos promedio del fondo) obtenidos al medir especímenes de composición conocida bajo condiciones conocidas. Cada uno de estos espectros se denomina espectro de “referencia”. Por ejemplo, si el espectro desconocido se obtuvo de una aleación de cobre y zinc, los dos espectros de referencia se obtendrían midiendo cobre puro y zinc puro. En este caso los únicos parámetros que tenemos que ajustar son las amplitudes de cada uno de los dos espectros de referencia. Un error común es confundir una referencia con un estándares importante tener en cuenta que una referencia es simplemente una función de forma. Las condiciones analíticas requeridas para un buen estándar a menudo no son las requeridas para tener una buena referencia. En general, se adquiere un espectro de referencia a partir de elementos puros o compuestos simples que no tienen por qué ser estables bajo el haz de electrones. Como ejemplo, NaCl es una excelente referencia para Na o Cl, pero como estándar para cualquiera de esos elementos es una elección extremadamente mala porque sufre daños extremos bajo el haz, por lo que las alturas de los picos cambian, pero no las formas de los mismos. Ya sea que obtengamos un espectro calculado mediante el uso de un modelo matemático para cada pico constituyente y luego los agreguemos, o si registramos varios espectros más simples, que luego se escalan y se suman, se necesita un criterio para determinar si el espectro calculado coincide con el desconocido lo más cercanamente posible. También necesitamos un procedimiento para ajustar los diversos parámetros para proporcionar este “mejor” ajuste. Es el procedimiento mediante el cual se ajustan los parámetros lo que sirve principalmente para distinguir los diversos métodos utilizados para dar cuenta de las superposiciones espectrales (Fiori y Myklebust, 1979; Fiori et al., 1984; Schamber, 1973; 1977; Statham, 1976). Las siguientes secciones describen lo que queremos decir con linealidad y bondad de ajuste y brindan una descripción general de los métodos importantes para tratar las superposiciones de picos.

7.3.1.1. Linealidad

Todos los procedimientos que abordan el problema de aislar un pico de los efectos de interferencia de otros picos se pueden clasificar en una de dos categorías: procedimientos lineales y procedimientos no lineales. Requerimos una definición de linealidad tal como se aplica al problema anterior. La linealidad (o no linealidad) es una propiedad de los parámetros de ajuste. Si todos los parámetros que se ajustan para proporcionar el mejor ajuste en un procedimiento dado se usan de forma simple multiplicativa o aditiva, entonces el procedimiento es lineal. Esta definición se aplica solo a los parámetros que realmente se están ajustando. Puede haber otros parámetros que se utilicen de forma no lineal, pero mientras permanezcan fijos durante el ajuste de pico real, el procedimiento seguirá siendo lineal. Un ejemplo ayudará a aclarar estos puntos. El perfil de un pico de rayos X característico obtenido a partir de un análisis EDS se aproxima mucho mediante una función de distribución de probabilidad gaussiana (normal). Es decir, los contenidos, Y_i , de cualquier canal dado que comprende un perfil gaussiano dado se pueden calcular a partir de

$$Y_i = A_p \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(E_p - E_i)^2}{\sigma^2} \right] \quad (7.10)$$

donde E_i es la energía (en unidades de energía apropiadas, por ejemplo, electronvoltios) del i -ésimo canal, E_p es la energía (las mismas unidades de energía que E_i) del centro del perfil y A_p es la amplitud del perfil en su centro. Cabe señalar que el centro del perfil no tiene que coincidir en energía con la energía media de cualquier canal dado. El parámetro σ especifica el ancho del perfil (nuevamente, en las mismas unidades que E). De los tres parámetros, A_p , E_p y σ , solo A_p es lineal ya que está presente con un exponente de primera potencia. En consecuencia, cualquier procedimiento que utilice perfiles gaussianos y ajuste el ancho o el centro del perfil durante el ajuste es un procedimiento no lineal. Hay una excepción que vale la pena mencionar. Si solo se ajusta un pico, es posible tomar el logaritmo natural tanto del espectro desconocido como de la ecuación (7.10) y, después de alguna manipulación algebraica apropiada, derivar un nuevo conjunto de parámetros que son lineales. Estos parámetros se pueden volver a transformar en los parámetros originales después de que se haya realizado la adaptación.

7.3.1.2. Bondad de ajuste

Requerimos un criterio con el cual evaluar la bondad del ajuste para un procedimiento de ajuste de pico dado en una aplicación particular. Es decir, ¿existe una cantidad que nos diga qué tan cerca nuestros picos calculados coinciden con los picos en un espectro desconocido? Un criterio ampliamente utilizado es el criterio chi-cuadrado (χ^2). El conjunto de parámetros utilizados en un procedimiento de ajuste dado que hace que χ^2 alcance un valor mínimo será el conjunto con la mayor probabilidad de contenerlos parámetros correctos. El criterio χ^2 se puede aproximar razonablemente mediante la siguiente forma funcional:

$$\chi^2 \approx \sum_i \frac{(Y_i - X_i)^2}{X_i} \quad (7.11)$$

donde Y_i es el contenido del i -ésimo canal del espectro desconocido y X_i es el contenido del i -ésimo canal del espectro calculado. Para que la ecuación escrita se ajuste correctamente a χ^2 , se requiere que las mediciones repetidas de Y_i para un canal dado i se distribuyan normalmente con una varianza verdadera X_i y que la ecuación que hemos elegido para describir un pico (o el espectro de referencia elegido) sea una representación correcta en todos los aspectos (por ejemplo, una función matemática que incluiría cualquier distorsión de pico, como carga incompleta, etc.). En muchas situaciones de ajuste de picos, las condiciones anteriores se aproximan con una precisión suficiente como para que se alcance un valor mínimo de Ec. (7.11); ello significa que el conjunto de parámetros de ajuste que produjo el mínimo serán los parámetros de “mejor elección”. Téngase en cuenta que debido a que elevamos al cuadrado las diferencias entre los dos espectros, χ^2 es más sensible a las diferencias grandes que a las diferencias más pequeñas. Una variación útil de la Ec. (7.11) es el χ^2 normalizado:

$$\chi_N^2 = \sum_{i=1}^M \frac{1}{X_i} \frac{(Y_i - X_i)^2}{M - f} \quad (7.12)$$

donde M es el número de canales utilizados en el ajuste y f es el número de parámetros utilizados en el ajuste (es decir, A_p , E_p y σ). La utilidad de la ecuación (7.12) se encuentra en el rango de valores de χ^2 que producirá. Cuando $\chi^2 \approx 1$, el ajuste es esencialmente perfecto, mientras que para valores de $\chi^2 \gg 1$, el ajuste es pobre. Para un espectro de alta calidad y bajo ruido, un valor de χ^2 superior a 100 indicaría un mal ajuste.

7.3.1.3. Los métodos lineales

Como se indicó anteriormente, la linealidad requiere que solo aquellos parámetros que se usan de manera multiplicativa o aditiva puedan ajustarse durante el procedimiento de ajuste. Un parámetro aditivo simple tiene el efecto de mover un pico o espectro con respecto al eje vertical (amplitud) y, en consecuencia, es útil principalmente para acomodar el efecto promedio del fondo si se incluyera el fondo en el procedimiento de ajuste. Si bien es posible incluir el fondo junto con los picos de rayos X, complica innecesariamente las matemáticas, puede causar problemas de convergencia y aumenta sustancialmente el tiempo de cálculo. En consecuencia, como se mencionó anteriormente, supondremos que el efecto promedio del fondo se elimina primero de un espectro antes de intentar deconvolucionar las superposiciones espectrales. Además de la suma, el otro método posible por el cual un parámetro puede entrar en una expresión y aun así conservar la propiedad de linealidad es la multiplicación. La consecuencia práctica de la multiplicación es que solo se pueden determinar las amplitudes de los picos en un procedimiento de ajuste lineal. A primera vista, esto parece ser una restricción severa porque requiere que sepamos de antemano la calibración de energía exacta de nuestro sistema de espectrómetro (es decir, la posición precisa de cada pico en el espectro), y requiere que sepamos el ancho exacto de cada pico. Asumir valores para cualquiera de estos parámetros, especialmente la posición del pico, que difieren de los valores correspondientes en nuestro espectro “calculado” puede causar que las amplitudes de algunos o todos los picos se determinen incorrectamente por el procedimiento de ajuste. Afortunadamente, la estabilidad, la linealidad y el rendimiento de la tasa de conteo de los sistemas espectrométricos modernos son generalmente adecuados cuando se observan ciertas precauciones (ver Capítulo 5). El método lineal más popular es la técnica de cuadrados mínimos lineales múltiples. Supongamos que tenemos varios canales que comprenden un espectro medido y corregido por fondo de N picos superpuestos que consisten en Y_i cuentas en cada canal. Supongamos además un espectro calculado de N picos correspondientes. Cada pico se describe mediante un perfil gaussiano [Ec. (7.10)] para lo cual debemos estimar lo mejor que podamos el ancho y la energía. El espectro calculado se puede describir matemáticamente mediante

$$Y_i = \sum_N A_N \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E_N - E_i}{\sigma_N}\right)^2\right] \quad (7.13)$$

donde A_N es la amplitud, E_N es la energía, σ_N es el parámetro de ancho para cada pico N y E_i es la energía de cada canal en el espectro calculado. E_N , E_i y σ_N tienen dimensiones de energía (generalmente eV o keV). Necesitamos encontrar un conjunto de amplitudes A_N , que haga que el espectro calculado coincida lo más posible con el espectro medido. Los contenidos Y_i de cada canal en el espectro medido tienen un error asociado, ΔY_i , debido a la estadística de conteo de Poisson. Este error es proporcional a $Y_i^{1/2}$. Dado que los canales que están

cerca de los centros de los picos pueden contener muchos más cuentas que los que están en la cola de un pico, es una práctica común ponderar el efecto de cada canal de modo que tenga aproximadamente el mismo efecto en el procedimiento de ajuste que cualquier otro canal. El factor de ponderación W_i normalmente se elige para que sea proporcional a $1/(\Delta Y)^2$, que es igual a $\frac{1}{Y_i}$. El principio de cuadrados mínimos establece que el mejor conjunto de A_N estará constituido por aquellos que minimicen

$$\chi^2 = \sum_i (Y_i - \sum_N A_N G_{Ni})^2 W_i \quad (7.14)$$

donde G_{Ni} es el perfil gaussiano [la parte exponencial de la ecuación (7.10)]. El conjunto deseado de A_N se puede encontrar mediante el siguiente procedimiento. Diferénciese sucesivamente la Ec. (7.14) con respecto a cada uno de los A_N . El resultado es un conjunto de N ecuaciones de la forma

$$2 \sum_i [(Y_i - \sum_N A_N G_{Ni}) (-G_{Ni}) W_i] \quad (7.15)$$

Igualar cada uno de estas ecuaciones a cero sirve para acoplar las ecuaciones (que ahora pueden llamarse ecuaciones simultáneas) y nos permite encontrar el mínimo deseado. Una forma de resolver el conjunto de ecuaciones es mediante la inversión de matrices. La ecuación (7.15) se puede escribir en notación matricial como

$$[\mathbf{B}] \times [\mathbf{A}] = [\mathbf{C}] \quad (7.16)$$

donde

$$B_{mn} = \sum_i G_{mi} G_{ni} W_i$$

y

$$C_m = \sum_i G_{mi} Y_i W_i$$

Los subíndices m y n se refieren a las filas y columnas de la matriz. En consecuencia, podemos encontrar nuestro mejor conjunto de amplitudes A_N por

$$[\mathbf{A}] = [\mathbf{B}]^{-1} \times [\mathbf{C}] \quad (7.17)$$

Observamos que el conjunto A_N se ha encontrado analíticamente. Es decir, hemos determinado un conjunto de ecuaciones que, cuando se resuelven, dan una respuesta única que es más probablemente (en el sentido estadístico) correcta. La propiedad analítica es una distinción importante entre los métodos lineales y no lineales de ajuste de picos. En los métodos no lineales no tenemos un conjunto de ecuaciones de forma cerrada que deba resolverse. Debemos recurrir, por ejemplo, a técnicas de iteración o procedimientos de búsqueda para que nos den la respuesta que necesitamos. Sin embargo, siempre debemos tener en cuenta cómo logramos el lujo de la linealidad. Hemos hecho la suposición bastante audaz de que conocemos muy bien el ancho y la ubicación de cada pico en nuestro espectro observado. La determinación de estos parámetros, con la precisión requerida, es bastante factible, pero está

lejos de ser un ejercicio trivial. En esta descripción, se construyó un espectro calculado a partir de perfiles gaussianos simples. Se podrían haber usado otras funciones, como una gaussiana ligeramente modificada, para acomodar la pequeña desviación de los picos de rayos X observados en el lado de baja energía de una gaussiana verdadera (descrita más adelante). Los espectros de referencia (medidos en elementos puros o compuestos simples) generalmente se usan en lugar de funciones para crear el espectro “calculado”. Finalmente, podrían haberse utilizado espectros filtrados digitalmente tanto para los espectros medidos como para los calculados. El propósito original al aplicar el filtro digital era eliminar los efectos promedio del fondo. La aplicación de un filtro digital a un espectro modifica los picos de rayos X de perfiles casi gaussianos a aproximaciones de derivadas segundas suavizadas de perfiles gaussianos (ver Figura 7.7). Ni la aplicación de un filtro digital ni el uso de funciones que no sean gaussianas afectan la linealidad del método que acabamos de discutir. En todos los casos, el parámetro que se determina es la amplitud de pico, que es un parámetro lineal incluso en el caso de espectros filtrados digitalmente. Este último procedimiento de usar referencias medidas y la aplicación del filtro digital al espectro que se está ajustando ya las referencias es ahora el método más utilizado para extraer las áreas de pico requeridas para el análisis cuantitativo. El procedimiento se ha denominado método de “ajuste de filtro”.

7.3.1.4. Los métodos no lineales

Hemos visto en la sección anterior que una de las principales ventajas de la técnica lineal es que es analítica. Solo tenemos que resolver un conjunto de ecuaciones para obtener la información que necesitamos. Las amplitudes resultantes de un procedimiento de ajuste de pico lineal son únicas y son las amplitudes más probablemente correctas. Sin embargo, el precio que se paga para ganar linealidad es que el usuario debe proporcionar al procedimiento de ajuste información sobre el ancho y la posición de todos los picos, y no al revés. El procedimiento lineal usa entonces esta información sin cambios, ya que es, por definición, correcta. Hay una escuela de pensamiento que sugiere que el usuario no siempre puede estar tan seguro de su conocimiento del ancho y la ubicación de los picos y que estos deben incluirse, junto con la amplitud, como cantidades que determinará el procedimiento de ajuste. Tanto el ajuste de pico lineal como el no lineal funcionan bien en general, y cada uno tiene áreas en las que es superior. Si bien las técnicas no lineales son capaces de determinar parámetros de ajuste distintos de las amplitudes, el precio que debemos pagar por este lujo es tratar con un procedimiento no analítico y bastante capaz de devolver una respuesta incorrecta si no se observan ciertas precauciones. En los siguientes párrafos describiremos con cierto detalle uno de los métodos actualmente en uso, el simplex secuencial. Un procedimiento simplex secuencial es una técnica que también se puede utilizar para la selección del conjunto de variables independientes en una expresión matemática que hace que la expresión se ajuste “mejor” (en un sentido estadístico) a un conjunto de puntos de datos (Nelder y Mead, 1962; Deming y Morgan, 1973). En este procedimiento, a cada una de las n variables independientes de la función a ajustar se le asigna un eje en un sistema de coordenadas n -dimensional. Un simplex, en este sistema de coordenadas, se define como una figura geométrica que consta de $n + 1$ vectores [en esta discusión usaremos la definición puramente matemática de un vector, es decir, una n -upla ordenada $(X_1, X_2, \dots, X_n)$]. En una dimensión, un simplex es un segmento de línea; en dos dimensiones, un triángulo; y en tres o más dimensiones un poliedro

cuyos vértices son los $n + 1$ vectores antes mencionados. El simplex se desplaza hacia el conjunto de variables independientes que optimiza el ajuste según un conjunto de reglas específicas. La función utilizada para determinar la calidad del ajuste de cualquier conjunto de variables independientes se denomina “función de respuesta”. Usaremos un ejemplo simple para demostrar la esencia del método. Consideremos el problema de encontrar la “mejor” línea recta a través de un conjunto de puntos de datos. Una línea recta se define por dos cantidades m , la pendiente de la línea y b , la intersección de la línea con el eje y . La forma funcional es

$$y = mx + b \quad (7.18)$$

Las cantidades que deseamos optimizar mediante una búsqueda simplex son m y b . Comenzamos el proceso estimando, lo mejor que podamos, tres líneas, cada una definida por su propia pendiente m_i y su intersección con el eje y , b_i (Figura 7.10). Cada una de estas tres líneas se puede caracterizar por un vector (m_i, b_i) en un plano (m, b) . Los tres vectores forman un simplex, en este caso un triángulo, en el plano (Figura 7.11). Si ahora definimos un tercer eje ortogonal para representar la “función de respuesta”, se puede visualizar la búsqueda simplex. La búsqueda se desarrolla calculando la respuesta sobre cada vértice del simplex, descartando el vértice que tiene la respuesta más alta (peor) y reflejando este punto a lo largo de la línea que conecta los dos vértices restantes. Esto define un nuevo simplex y el proceso se repite hasta que se alcanza el mínimo global en la superficie de respuesta. El problema de ajustar una línea recta a un conjunto de puntos de datos es, por supuesto, un problema lineal. Sin embargo, el método secuencial simplex es un procedimiento organizado para buscar un mínimo en una superficie de respuesta y es utilizable ya sea que la función que describe el conjunto de datos sea lineal en sus coeficientes o no. Si los coeficientes son lineales, o pueden hacerse lineales mediante una transformación adecuada, la determinación de los cuadrados mínimos se puede lograr analíticamente. En este caso, no se usaría un procedimiento de búsqueda, y se usa aquí solo con fines de explicación.

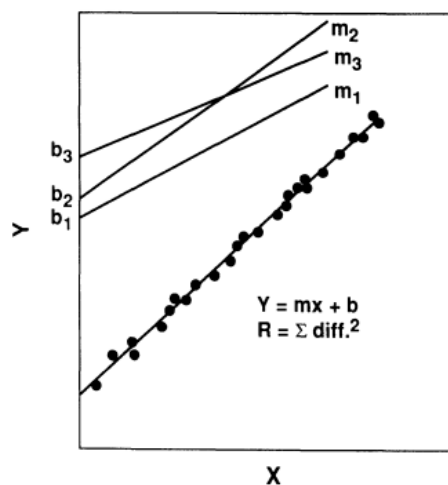


Figura 7.10. Ilustración de un procedimiento simplex. Se trazan una línea recta “verdadera” y tres estimaciones para esta línea. Cada recta se caracteriza por su propia pendiente m y su intersección b .

Ahora necesitamos una descripción funcional de un pico de rayos X, tal como se requiere en el procedimiento lineal. Nuevamente, podemos usar una combinación aditiva de N perfiles gaussianos [ver Ec. (7.13)]. El procedimiento de ajuste implica el cálculo de la función, que luego se compara con los puntos de datos experimentales. El propósito de la función de respuesta es proporcionar una medida de la bondad de ajuste a los puntos de datos. Una función de respuesta que se puede utilizar es la función chi-cuadrado normalizada [ver Ec. (7.12)]. De la ecuación (7.10) vemos que las variables independientes A_p , E_p y σ_p deben determinarse para cada pico. Por lo tanto, el número total de coeficientes n es tres veces el número de picos N . Aquí, se eligen valores para $n + 1$ conjuntos diferentes de coeficientes para crear el simplex inicial y se determina la respuesta R (Figura 7.11) para cada conjunto.

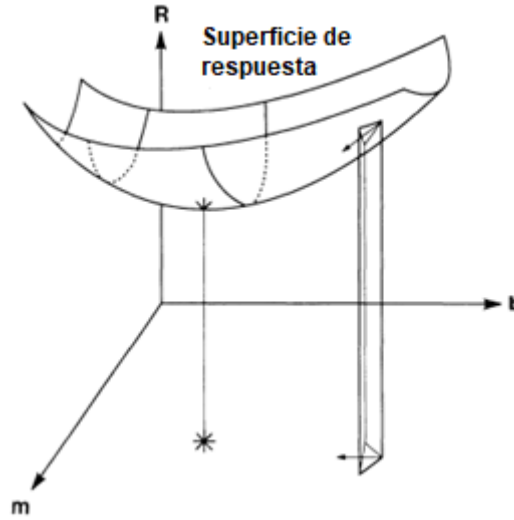


Figura 7.11. Superficie de respuesta, que muestra el simplex y su proyección en el espacio factorial. El mínimo global se muestra con un asterisco.

Fiori y Myklebust (1979) introdujeron varias simplificaciones que reducen el número de coeficientes a ajustar. Dado que las energías de las líneas de rayos X son bien conocidas, se ingresan como cantidades conocidas y no es necesario incluir todos los centroides de los picos como coeficientes. La energía del pico principal solo se usa como coeficiente para corregir los cambios en la energía debido a la mala calibración de la electrónica del EDS. La estabilidad y linealidad de los amplificadores actuales permite esta suposición. Además, se debe incluir el ancho σ_p del pico principal, ya que los anchos de los otros picos σ_i están relacionados con σ_p [para un detector de Si(Li), Fiori y Newbury (1978)]:

$$\sigma_i = \frac{\left[2500 (E_i - E_P) + (2355\sigma_P)^2\right]^{\frac{1}{2}}}{2.355} (keV) \quad (7.19)$$

El número de coeficientes requeridos se reduce, por lo tanto, de $3N$ a $N + 2$. En consecuencia, solo se debe incluir un coeficiente más (amplitud) por cada pico adicional utilizado en un ajuste. Dado que las energías y anchos de los picos pequeños no resueltos se determinan

en función del pico principal, las probabilidades de obtener falsos mínimos se reducen considerablemente. También se obtienen ahorros significativos en el tiempo de cálculo. Una dificultad común a todos los métodos de minimización es la posibilidad de encontrar un mínimo local antes que el mínimo global. A medida que aumenta el número de picos a ajustar, también aumenta la posibilidad de encontrar falsos mínimos. En consecuencia, el simplex debe iniciarse más cerca del conjunto único de coeficientes que determinan el mínimo global que de un conjunto que determina un mínimo local (falso).

7.3.1.5. Estimación de errores

El propósito de esta sección es discutir los diversos errores que ocurren cuando se aplican correcciones para tener en cuenta la superposición espectral. Por “error” nos referimos a la desviación entre las amplitudes reales y las amplitudes calculadas. Tenemos que considerar dos tipos de error. Primero, están los errores inevitables debido a limitaciones estadísticas fundamentales e insuficiencias en nuestros algoritmos. Estos errores, en general, no se pueden evitar, pero a menudo se pueden cuantificar, o al menos estimar. El segundo tipo de error es experimental. Este tipo de error a menudo se puede evitar pero, en general, no se puede cuantificar. Los ejemplos del segundo tipo incluyen la resta imperfecta del efecto promedio del fondo, la distorsión de los picos espectrales debido a los lazos eléctricos de tierra, la entrada directa de electrones retrodispersados en el detector, etc. La información de amplitud que recibimos rara vez es un producto final. Esta información, a su vez, alimenta al procedimiento que tiene en cuenta los efectos de matriz, en el estándar y en la muestra (por ejemplo, el programa de reducción de datos ZAF para microanálisis de rayos X). Los Capítulos 8 y 9 muestran que los propios programas de corrección matricial tienen errores asociados que se suman en cuadratura a los errores de amplitud de pico. La corrección de la superposición espectral siempre contribuye a un error en la amplitud de pico mayor de lo que se esperaría si se consideraran únicamente las estadísticas de conteo. Este error adicional debido únicamente al proceso de deconvolución a menudo puede enmascarar todos los demás errores en el microanálisis cuantitativo de rayos X. Se puede afirmar categóricamente que el análisis cuantitativo que utiliza espectros sin superposición espectral es siempre superior a aquellos análisis en los que se produce superposición, en igualdad de condiciones. Para un tratamiento teórico del error debido al procedimiento de separación de picos superpuestos ver Ryder (1977). En la discusión de los cuadrados mínimos lineales múltiples, notamos que una forma de encontrar el “mejor” conjunto de amplitudes A era resolver la ecuación matricial

$$[\mathbf{B}] \times [\mathbf{A}] = [\mathbf{C}] \quad (7.20)$$

por el método de inversión de matriz

$$[\mathbf{A}] = [\mathbf{B}]^{-1} \times [\mathbf{C}] \quad (7.21)$$

La matriz $[\mathbf{B}]^{-1}$ a menudo se denomina *matriz de error* porque su diagonal, denominada B_{ii}^{-1} , tiene la propiedad útil de que

$$\sigma_{Ai}^2 \approx B_{ii}^{-1} \quad (7.22)$$

donde σ_{Ai}^2 es la varianza asociada con la i -ésima amplitud. En consecuencia, tenemos un medio simple para estimar la calidad de nuestro ajuste en términos de cada pico. Si tenemos N picos, tenemos N estimaciones de incertidumbre, una para cada amplitud obtenida por el procedimiento de ajuste. En general, la incertidumbre asociada con la deconvolución de picos espectrales superpuestos aumenta rápidamente a medida que disminuye el número de cuentas bajo cualquier pico dado o a medida que disminuye la separación entre picos. En cierto punto, la incertidumbre se vuelve tan grande que la deconvolución espectral se vuelve peligrosa. Consideremos el problema de determinar las alturas de los picos reales para dos picos superpuestos muy próximos entre sí, como los que se muestran en la Figura 7.9. El usuario que emplea uno de los métodos de deconvolución obtiene como resultado un conjunto de amplitudes calculadas y un valor χ^2 asociado. Dado que este valor de χ^2 es supuestamente el valor mínimo en el conjunto de χ^2 , las amplitudes de pico encontradas deben ser la mejor opción. Podemos calcular χ^2 para un rango de amplitudes de pico y luego examinar la llamada superficie χ^2 para determinar qué tan sensible es el parámetro χ^2 a la selección de las verdaderas amplitudes de pico. Las Figuras 7.12 y 7.13 muestran dichas superficies χ^2 calculadas para el caso de dos picos separados por 50 eV y centrados en 5.0 y 5.05 keV, obtenidos de un detector con una resolución de 150 eV en Mn K. R es el valor χ^2 obtenido para cada valor seleccionado de las amplitudes pico A y B. En la Figura 7.12, las amplitudes pico verdaderas fueron iguales a 1000 cuentas, mientras que en la Figura 7.13 la relación de amplitudes verdaderas es 5:1 (1000:200 cuentas).

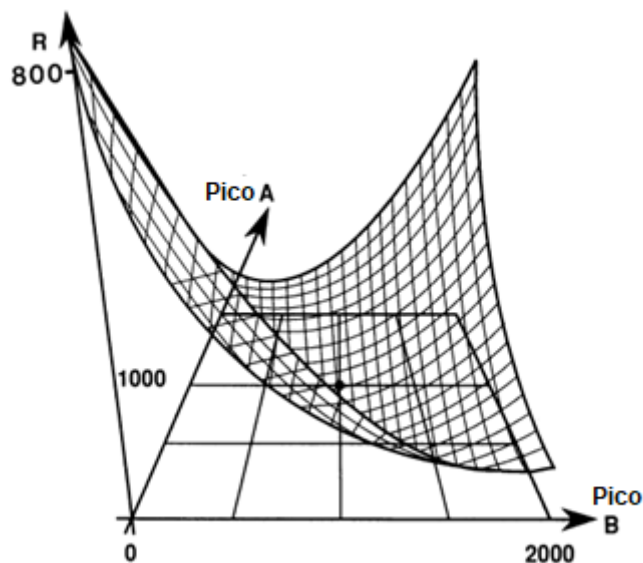


Figura 7.12. Gráfica pseudo-tridimensional de la superficie de respuesta χ^2 para la deconvolución de dos picos de igual amplitud separados por 50 eV. La verdadera solución se indica con un punto grueso. El cálculo se realizó variando la amplitud del pico y manteniendo constantes su energía y dispersión.

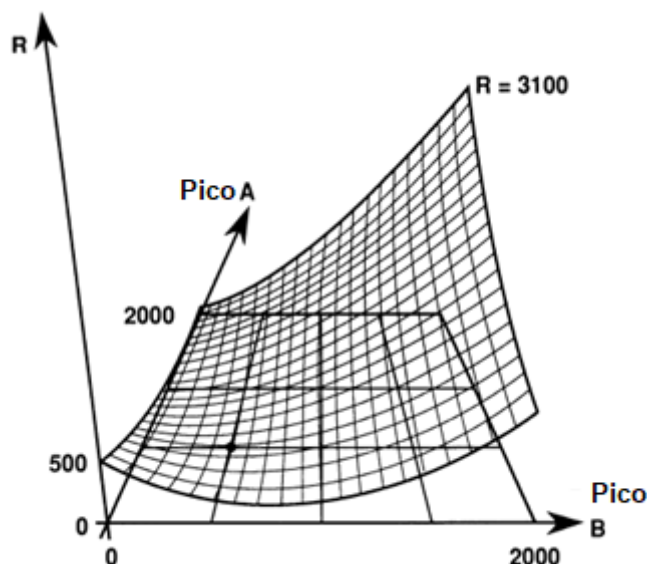


Figura 7.13. Gráfica pseudo-tridimensional de la superficie de respuesta χ^2 para la deconvolución de dos picos de relación de amplitud 5:1 separados por 50 eV. La verdadera solución se indica con un punto grueso. El cálculo se realizó variando la amplitud del pico y manteniendo constantes su energía y dispersión.

El valor χ^2 trazado en el eje R en estas figuras se obtiene comparando los valores de la curva compuesta hipotética generada para cada selección de las amplitudes de A y B. Se puede ver en ambos gráficos que no existe un mínimo claramente definido en la superficie de respuesta. Existe un valle largo de fondo plano cerca de la solución verdadera. El fondo plano resulta de un pico que aumenta en amplitud mientras que el otro disminuye en la misma cantidad. Las pendientes empinadas resultan cuando ambos picos aumentan o disminuyen juntos. Por lo tanto, no es posible determinar la solución verdadera con alta confianza usando el criterio de minimización de χ^2 (o cualquier otro). Si se incluye la incertidumbre debida a las estadísticas de conteo, las superficies χ^2 estarían “agujereadas” con falsos mínimos locales, haciendo que la selección de la verdadera solución aún más improbable. Esta discusión demuestra que las técnicas de deconvolución espectral tienen algunas limitaciones. El problema de separar una superposición como S $K\alpha$ (2.308 keV) y Pb $M\alpha$ (2.346 keV) es difícil y, en general, producirá valores para S y Pb que son menos seguros que si los determinamos en una situación en la que no hay superposición. Para demostrar que se produce un error adicional cuando hay superposición, mostramos que la dispersión (varianza) en las determinaciones del área al ajustar 25 espectros de azufre y plomo individualmente y luego, cuando se combinan como PbS, produce resultados diferentes. La Figura 7.14 es un espectro de PbS del conjunto de 25 como lo vería un detector de 10 mm² montado a 52 mm de una muestra de PbS irradiada por un haz de electrones de 20 keV, 0,1 nA durante 100 s. La Figura 7.15 es similar pero se expande horizontalmente para dar más detalles. También incluye las contribuciones individuales de S y Pb, que muestran la gran cantidad de superposición espectral de este material. Todos los espectros se generaron a partir de primeros principios. Se usó el procedimiento simple, descrito anteriormente, para determinar las áreas de los picos S y

los picos Pb de las contribuciones individuales antes de combinar y después de combinar. Esto se hizo para 25 espectros idénticos excepto por la variación estadística debida al ruido de conteo. Los resultados se dan en la Tabla 7.1. Los resultados se muestran como recuentos de área $\pm 3\sigma$. El pico S más pequeño tiene un 60 % más de incertidumbre en el caso de superposición que si no existiera superposición. Este tipo de análisis, en el que se utilizan N espectros para determinar la incertidumbre estadística, se denomina método Monte Carlo. Cada uno de los métodos lineales, en general, proporciona un medio simple para estimar el error de ajuste para cada pico a través de la matriz de error. Los métodos no lineales, por otro lado, no proporcionan una técnica conveniente para las estimaciones de error de los picos individuales. Cabe señalar que tanto los métodos lineales como los no lineales proporcionan una sola medida del error asociado con el ajuste completo sobre todos los picos. Esta medida es simplemente el chi-cuadrado normalizado, χ^2 . Sin embargo, χ^2 no nos dice mucho acerca de los errores asociados con los picos individuales que componen el espectro superpuesto. Por otra parte, debemos señalar que la matriz de error de los métodos lineales es válida solo cuando se cumplen las condiciones que permiten una suposición lineal. Es decir, conocemos con precisión el ancho y la posición de cada pico en nuestros espectros. Si cometemos un error en cualquiera de estas cantidades o en ambas, entonces las amplitudes determinadas por el procedimiento de ajuste serán erróneas y la matriz de errores no manifestará esta desviación.

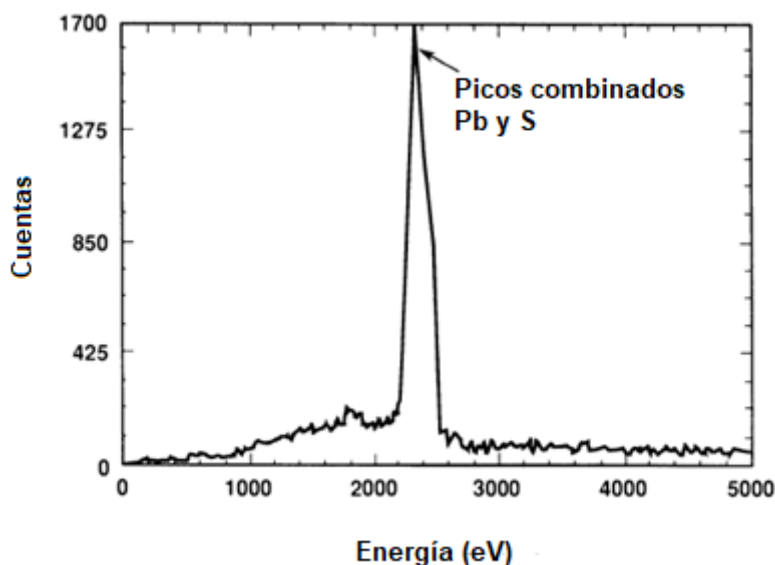


Figura 7.14. Espectro de PbS que muestra la fuerte superposición entre la familia Pb M y la familia S K ($E_0 = 20$ keV; 0,1 nA, 100 s, detector de 10 mm^2 , ángulo de emergencia 40°).

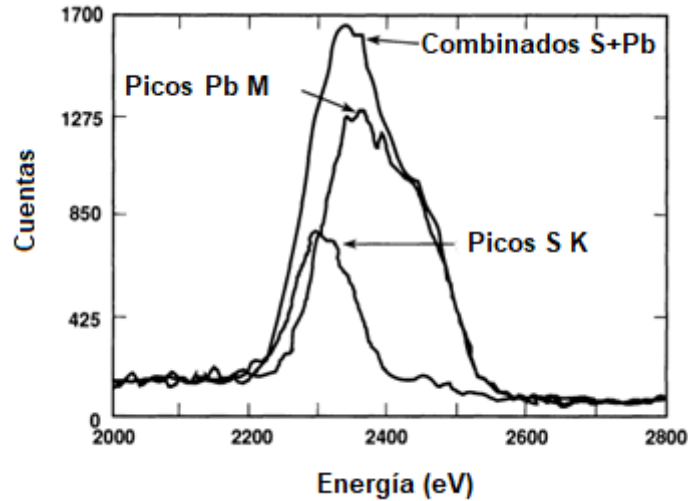


Figura 7.15. Igual que la Figura 7.14 pero expandida horizontalmente para mayor detalle. También se muestran las contribuciones individuales de Pb y S.

En conclusión, esta sección ha discutido varios de los errores asociados con la deconvolución de la superposición espectral. Desafortunadamente, es una creencia común que las técnicas que hemos estado discutiendo tienen una capacidad ilimitada para proporcionar determinaciones precisas de las amplitudes de los picos sin importar cuán mala sea la superposición o cuán pocos conteos haya en los picos. Es solo por esta razón que alguna medida del error esperado (como la matriz de error) para picos individuales es tan valiosa. Los diversos procedimientos en uso hoy en día son herramientas poderosas cuando se usan de manera inteligente, pero todos tienen límites en sus capacidades.

Tabla 7.1. Área de los picos S y Pb, sin combinar y combinados en PbS^a

	Area S $K\alpha$	Area Pb $M\alpha$
Pb	0	$12,051 \pm 943.8$
S	6942 ± 1032	0
PbS	7319.9 ± 1560	$11,585 \pm 1098$

^a De 25 espectros que difieren solo en la variación estadística debido al ruido de conteo.

7.3.2. Corrección de superposición de picos WDS

La distribución de energía natural de los rayos X característicos de una sola línea está bien descrita por la distribución de probabilidad lorentziana:

$$Y_i = \frac{A_C}{1 + \left[\frac{(E_i - E_{CN})}{\gamma} \right]^2} \quad (7.23)$$

donde Y_i es la amplitud en el i -ésimo canal, $\gamma = \text{FWHM}/2$, A_C es la amplitud en el centro de energía del pico, E_{CN} es el centro de energía y E_i es la energía del i -ésimo canal lejos del centro de energía. Para comparar con esta distribución, la forma del pico de una línea característica de rayos X, incluso si se supone que es una función escalón perfecta (es decir, infinitamente estrecha), tal como se observa en un sistema dispersivo en energía, está bien descrita por una curva de Gauss:

$$Y_i = A_C \exp \left[-\ln(2) \left(\frac{E_i - E_{CN}}{\gamma} \right)^2 \right] \quad (7.24)$$

donde los términos tienen el mismo significado que los de la Ec. (7.23). El término $\ln(2)$ es una constante de escala que permite el uso de $\text{FWHM}/2$ en la función gaussiana, en lugar de la descripción habitual, Ec. (5.7). La forma relativa de estas dos distribuciones, para la misma amplitud, energía y ancho, se muestra en la Figura 7.16. Obsérvense las colas relativamente largas de la distribución lorentziana. Estas colas pueden extenderse una distancia considerable, hasta cientos de eV, desde el pico principal. La existencia de estas largas colas es la razón por la que la corrección de fondo es importante en WDS cuando se realiza un análisis de elementos traza utilizando una línea de rayos X en la vecindad de una línea grande de otro elemento de la muestra.

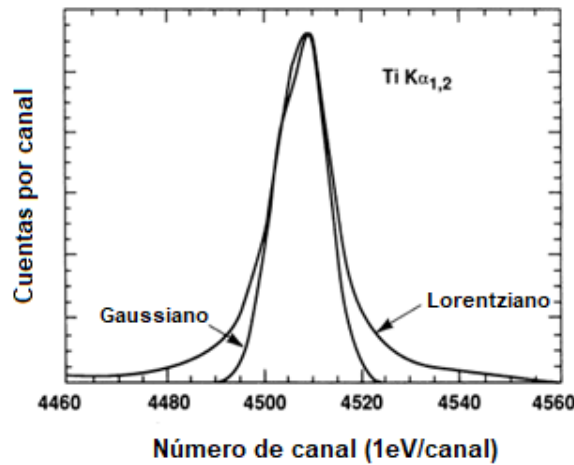


Figura 7.16. Representación de un pico de rayos X con FWHM de 10 eV, tal como se describe mediante una función gaussiana y una lorentziana. Téngase en cuenta las largas colas de la curva lorentziana.

El ensanchamiento instrumental del detector dispersivo en energía es grande. Por lo general, el FWHM a la energía de Mn $K\alpha$ es de 135 a 165 eV, mientras que el ancho natural a Mn $K\alpha_{1,2}$ es de unos pocos eV. En consecuencia, la forma gaussiana del detector dispersivo en energía domina la forma lorentziana de la línea natural de rayos X. Para el caso de un WDS, con su resolución en energía considerablemente mejor, la forma del ancho de línea natural no se puede despreciar. A menudo, las formas de los picos observadas por medio de un sistema WDS tienen fuertes contribuciones de Lorentz (Remond et al., 1989; Remond, 1990). Expresado matemáticamente, la forma del pico observada es la convolución del perfil

de línea natural y la función de respuesta instrumental. En el caso del WDS, la propia curva de respuesta instrumental tiene un carácter Lorentziano debido a las imperfecciones cristalinas (poligonización) inducidas deliberadamente en la estructura de varios tipos de cristales difractantes. Otro factor presente es el efecto del enlace químico en las distribuciones de líneas de rayos X naturales, que distorsiona el perfil lorentziano. Los efectos de enlace químico son más pronunciados para las líneas de rayos X K de los elementos livianos, Be a Si (ver Sección 9.10). En general, la curva de respuesta del instrumento para un WDS no es predecible y puede cambiar drásticamente según la elección del cristal de difracción, el ancho de la rendija, etc. La forma puede variar desde casi gaussiana, para las nuevas estructuras sintéticas de difracción multicapa, hasta fuertemente lorentziana, para un cristal de fluoruro de litio. Sin embargo, es posible desarrollar una descripción de pico como una convolución de una cantidad dada de una función lorentziana con una cantidad dada de una función gaussiana. Este enfoque proporciona una curva de respuesta instrumental que coincide muy cercanamente con la distribución observada de un sistema WDS dado, lo que hace posible “ajustar” los espectros WDS.

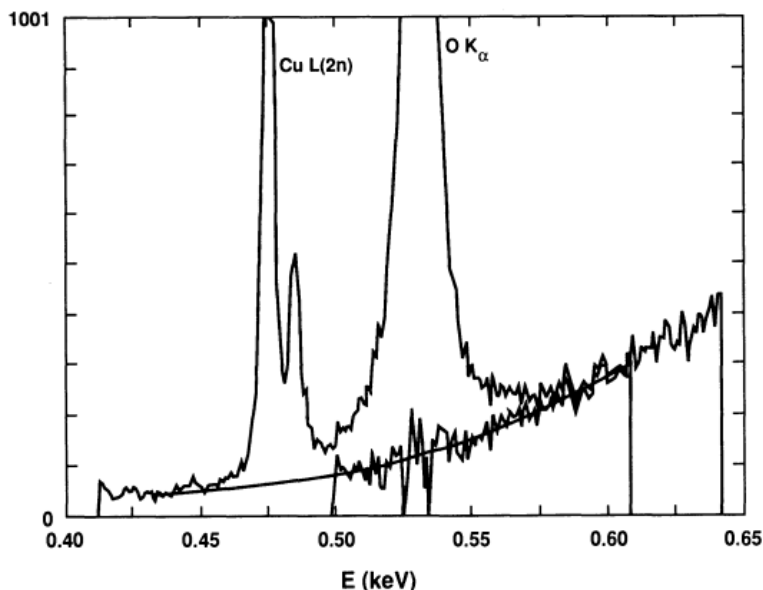


Figura 7.17. Ejemplo de deconvolución en un sistema WDS para un pico O-K con una interferencia del pico Cu-L de segundo orden. El residuo muestra el fondo bajo el pico tratado. Muestra: Cu_2O ; $E_0 = 5 \text{ keV}$.

Hay dos situaciones en las que podríamos desear “ajustar” un pico WDS. Si bien es una ocurrencia rara, es posible experimentar una interferencia de picos en WDS similar a la experimentada en EDS. Ahora existe la posibilidad de aplicar el mismo tipo de ajuste de pico empleado para EDS en la Sección 7.3.1 al caso de WDS, ya que los espectrómetros WDS modernos están controlados por un analizador de rayos X computarizado y registran datos en él. Bajo el control de la computadora, el WDS se escanea sobre un pico o picos y la región de fondo adyacente. El “espectro” registrado es similar al observado por un EDS, pero

en un rango de energía más restringido. Con el espectro WDS en esta forma, podemos usar métodos lineales o no lineales para ajustar los picos, tal como en el caso de EDS. La segunda razón para querer “ajustar” un pico WDS se presenta en el caso del análisis de la línea K de elementos livianos, para elementos de Be a Si, o para las líneas L y M de baja energía (< 1 keV) de los elementos más pesados, si se utiliza una energía de haz incidente baja. Los efectos de los enlaces químicos pueden hacer que los perfiles de las líneas de rayos X de estos elementos cambien ligeramente de energía o cambien de forma. Dado que es el área de los picos, en lugar de sus amplitudes, lo que buscamos para el análisis cuantitativo (ver Sección 9.10), es importante un método que pueda extraer esta cantidad del fondo. La Figura 7.17 demuestra el modelado del pico de $O-K_{\alpha}$ con una interferencia de un pico cercano de $Cu-L_{\alpha}$ de segundo orden. Después del modelado, la sustracción del pico del espectro deja solo la distribución de fondo, como lo muestra el ajuste de los residuos.

Bibliografía

- Deming, S. N., and S. L. Morgan (1973). *Anal. Chem.* 45, 278.
- Fiori, C. E., R. L. Myklebust, K. F. J. Heinrich, and H. Yakowitz (1976). *Anal. Chem.* 48, 172.
- Fiori, C. E., and R. L. Myklebust (1979). In Proc. Amer. Nucl. Soc. Conf. (Mayaguez, Puerto Rico), p. 139.
- Fiori, C. E., and D. E. Newbury (1978). *SEM /1978*, 1, 401.
- Fiori, C. E., C. R. Swyt, and K. E. Gorlen (1984). In Microbeam Analysis-1984 (J. I. Goldstein and A. Romig, eds.), (San Francisco Press, San Francisco) p. 179.
- Green, M. (1962). Ph.D. thesis, University of Cambridge, England.
- Kramers, H. A. (1923). *Philos. Mag.* 46, 836.
- Lifshin, E. (1974). In Proc. 9th Ann. Conf. Microbeam Analysis Soc., Ottawa, Canada, p. 53.
- Lifshin, E. (1975). In Advances in X-Ray Analysis, Vol. 19 (R. W. Gould, C. S. Barrett, J. B. Newkirk, and C. O. Roud, eds.) (Kendall/Hunt, Dubuque, Iowa), p. 113.
- Myklebust, R. L., C. E. Fiori, and K. F. J. Heinrich (1979). National Bureau of Standards Tech. Note 1106.
- Nelder, J. A., and R. Mead (1962). *Comput. J.* 7, 308.
- Rao-Sahib, T. S., and D. B. Wittry (1972). In Proc. 6th Int'l Cong. on X-ray Optics and Microanalysis (G. Shinoda, K. Kohra, and T. Ichinokawa, eds.) (Univ. Tokyo Press, Tokyo), p. 121.
- Remond, G. (1990). Proc. 12th Intl. Congr. Electron Microscopy, Analytical Sciences, Vol. 2 (San Francisco Press), p. 112.

- Remond, G., Ph. Coutures, C. Gilles, and D. Massiot (1989). *Scanning Microscopy* 3, 1059.
- Ryder, P. L. (1977). *SEM/1977* 1, 273.
- Schamber, F. H. (1973). Proc. 8th Nat. Conf. on Electron Probe Analysis, New Orleans, p. 85.
- Schamber, F. H. (1977). In X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples (T. G. Dzubay, ed.) (Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan), p. 241.
- Schamber, F. H. (1978). In Proc. 13th Nat. Conf. Microbeam Analysis Society, Ann Arbor, Michigan, p. 50.
- Small, J. A., R. L. Myklebust, and D. E. Newbury (1987). *J. Appl. Physics* 61, 459.
- Smith, D. G., C. M. Gold, and D. A. Tomlinson (1975). *X-Ray Spectrom.* 4, 149.
- Statham, P. J. (1977). *Anal. Chem.* 49, 2149.
- Statham, P. J. (1976). *X-ray Spectrom* 5, 16.
- Ware, N. G., and S. J. B. Reed (1973). *J. Phys. E.* 6, 286.
- Yakowitz, H., R. L. Myklebust, and K. F. J. Heinrich (1973). National Bureau of Standards Tech. Note 796.