

# INTERCOMPARACIÓN EN ANÁLISIS CUANTITATIVO POR ESPECTRÓMETRO DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDE)

Herrera R<sup>1</sup>, Salas J. A<sup>2</sup>, Martínez F<sup>2</sup>, Juárez J. M<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE. Edif.7. UPALM  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica. C.P 07300 México, D.F.  
A.P. 75-874

<sup>2</sup> Centro Nacional de Metrología – División Cerámicos  
A.P. 1-100 Querétaro, México  
jsalas@cenam.mx

**Resumen:** Las intercomparaciones son una base sólida para consolidar un sistema de calidad y un sustento importante en las aspiraciones para obtener la certificación de un laboratorio. Con éstas, el desempeño analítico de cada laboratorio tiene una evaluación objetiva al comparar sus valores con los mejores resultados de otros laboratorios, asegurando siempre la confidencialidad de los participantes [1]. El Centro Nacional de Metrología (CENAM) organizó el primer ejercicio de intercomparación de microanálisis por espectrometría de discriminación de energía de rayos X (EDE). Se realizó una invitación pública a los laboratorios que desearan participar en la prueba 610-IL-0998, logrando la participación de 7 laboratorios. Los resultados indican que los laboratorios que utilizaron materiales de referencia y accesorios que permiten tener mayor control sobre el proceso de medición obtienen resultados con menor sesgo.

## INTRODUCCIÓN

La microscopía de barrido (MBE) nos permite investigar y conocer el micromundo a través del estudio de las imágenes (resolución de detalles de 3 a 100 nm). Esto ha provocado que la mayoría de las investigaciones tengan una liga muy íntima con los MBE.

En la actualidad el MEB tiene bastantes ventajas como son: el fácil manejo, bajos costos y tiempo de análisis, repetibilidad, reproducibilidad y exactitud de los datos.

Sin embargo, cuando estas ventajas son sobreentendidas provocan que los analistas no tengan los cuidados y conocimientos necesarios para un funcionamiento óptimo de los equipos y que impiden obtener resultados de alta calidad.

En 1988 el Instituto Metrológico Nacional de Estados Unidos (NIST) organizó un taller con el fin de analizar la situación de los laboratorios en E.E.U.U. Los puntos importantes se enfocaron a la examinación y mejoramiento de los métodos de corrección, la distribución del error de las mediciones en materiales de referencia y la revisión del procedimiento básico de medición con estos instrumentos [2].

Investigaciones alrededor de las mediciones cualitativas y cuantitativas con técnicas de análisis superficial han sido realizadas en el National Physics

Laboratory (NPL) de Inglaterra. Los resultados han permitido el establecimiento de cartas de trazabilidad y calibración de estas técnicas y la formación de bancos de datos [3].

En 1998 el Centro Nacional de Metrología (CENAM) organizó la intercomparación nacional de microanálisis por espectrometría de discriminación de energía de rayos x (EDE) 610-IL-0998. Se buscó conocer el estado de las mediciones en nuestro país y lograr establecer mecanismos de comunicación y apoyo entre los usuarios mexicanos.

## DISEÑO DE PROTOCOLO

En una intercomparación es muy importante el establecimiento del protocolo de medición, ya que es el documento donde se establecen los objetivos del ejercicio, las condiciones de medición y la confidencialidad de la información.

### Procedimiento

### Muestra y patrones

Se preparó la aleación binaria de composición nominal Cu-10 % kg/kg Al, la cual fue certificada en colaboración con el NIST [4]. Esta muestra presentó una microestructura monofásica de solución sobresaturada de Al en Cu. Dicho material se utilizó como muestra desconocida.

Los materiales de referencia que se requirieron para la calibración del equipo quedaron a consideración de la disposición de cada laboratorio.

Una consideración importante para el análisis de la muestra desconocida y los materiales de referencia fue la de una superficie pulida y plana y que se encontraran a la misma distancia de trabajo. Además, en caso necesario se colocó un recubrimiento conductor apropiado.

### Condiciones del equipo

Se solicitaron los siguientes requerimientos en los equipos: un amplificador multicanal de 1024 canales de 10 eV/canal y con un intervalo de 0.5 a 10 keV como mínimo; lograr la estabilidad térmica del EDE, esperando por lo menos 30 minutos desde el momento en que se agrega el nitrógeno líquido; comprobación de la resolución del EDE con Mn; comprobación de la escala de amplificación del MBE y la comprobación plena de la coordinación entre el MBE y EDE a través de la computadora.

### Condiciones operacionales

Se solicitó calibrar en primera instancia el sistema de acuerdo a la ecuación:

$$n = \frac{E}{e} \quad (1)$$

donde :

**n** es el número ideal de cargas creadas en el detector por cada fotón incidente con una energía **E** (keV)

**e** es el valor de energía del elemento que se utiliza para la calibración, p.e.  $Cu_{K\alpha}$  8.042 keV, entonces se ajusta el sistema para que 8.04 keV generen 8.04 pulsos.

Aunque la mayoría de los sistemas actuales pueden realizar la calibración de manera automática, se recomendó seguir el manual para cada equipo particular siguiendo la ecuación (1).

Otros parámetros establecidos fueron: voltaje de aceleración de 15 kV; optimización de la saturación del haz y forma de trabajo en modo puntual (corriente de la sonda 1.5-2 nA); la más lenta velocidad del procesador de pulsos; corriente en la copa Faraday de 0.03 a 0.040 nA y estable o aquella que nos permita un tiempo muerto de  $30 \pm 5$  %; distancia de trabajo y ángulo de inclinación idénticos a los utilizados para la calibración; tiempo de análisis no

mayor a 300 s; comprobar que el detector no exceda las 2500 cuentas/s.

### Identificación de picos característicos

Se solicitó la evaluación de 5 espectros de diferentes zonas de la muestra y en los cuales se seleccionaran los picos cuyas intensidades fueran resueltas por lo menos 3 veces la desviación estándar del ruido de fondo, además de corroborar la presencia de todas las familias de picos de cada elemento.

### Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo por esta técnica está basado en la siguiente ecuación [5]:

$$\frac{C_{muestra}}{C_{patrón}} \propto \frac{I_{muestra}}{I_{patrón}} = CocienteK \quad (2)$$

donde:

**C** es la concentración de un elemento en % en peso presente en la muestra o en el material de referencia (patrón)

**I** es la intensidad característica de un elemento (corregida por ruido de fondo, traslape de picos, etc).

Es importante resaltar que en muestras de matriz natural la interacción entre todos los elementos nos obligó a utilizar un método de corrección para eliminar en lo más posible los efectos de matriz.

### RESULTADOS

Los resultados obtenidos se pueden enfocar en dos direcciones [6, 7, 8]:

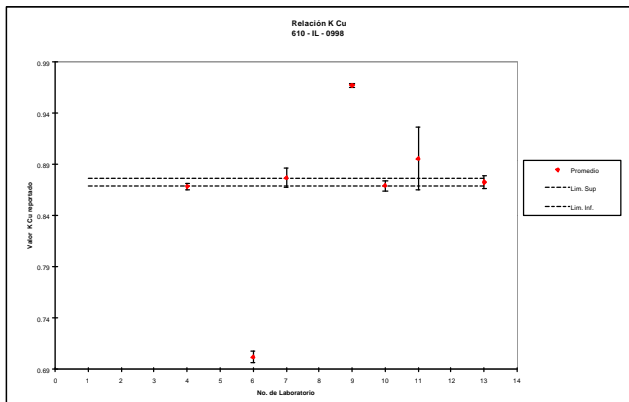
1. Evaluación de la variabilidad de la relación K para Al y Cu, gráficas 1 y 2.
2. Evaluación de la variabilidad de la composición química dependiendo del método de corrección utilizado, gráficas 3 y 4.

La primera evaluación nos permitió conocer la estabilidad del equipo, la experiencia del analista (como hacer el análisis y seleccionar las condiciones de operación). Este se puede considerar el punto más importante de la prueba.

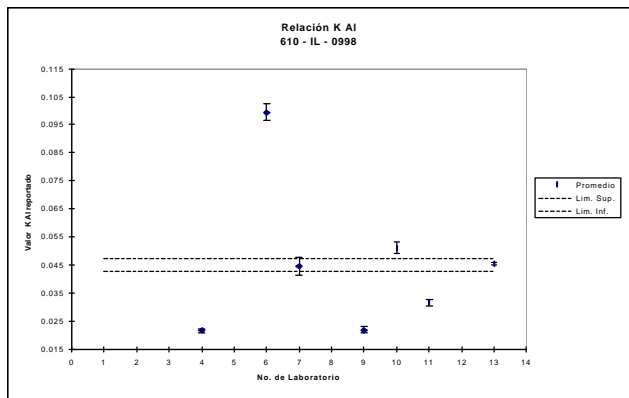
En la otra parte, se evaluó el método de corrección y la forma en que se combinó con los valores de la relación K.

Las dos evaluaciones nos permitieron conocer el estado en que se encuentran los laboratorios de microanálisis por EDE en México y nos dieron la pauta para implementar mejoras en los sistemas de medición.

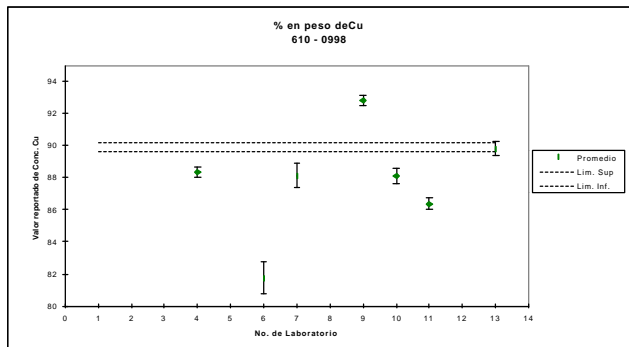
Gráfica 1. Valores reportados de la Relación K de Cu.



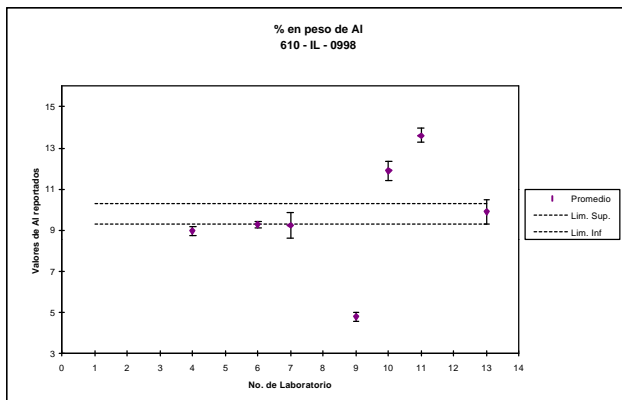
Gráfica 2. Valores reportados de la Relación K de Al.



Gráfica 3. Resultados de % en peso para Cu.



Gráfica 4. Resultados de % en peso para Al



### CONCLUSIONES

Los valores de la Relación K para Cu muestran una buena exactitud, mientras que para Al no sucede lo mismo.

Los resultados reportados por los participantes tienen una repetibilidad excelente, aunque es necesario detallar más esta información y determinar si se consideraron todas las variables del sistema con el fin de evaluar la reproducibilidad de cada laboratorio: potencial de aceleración, apertura final de las lentes, corriente de la sonda, tiempo de análisis, distancia del detector, tiempo muerto, velocidad del procesador de pulsos, método de corrección.

Los resultados señalan que la marca, modelo y tipo de instrumento son independientes del valor obtenido, pero es claro que los laboratorios que usan materiales de referencia y accesorios que facilitan el control del sistema de medición (p.e copa Faraday) obtienen resultados con menor sesgo.

### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a cada uno de los participantes en esta intercomparación por el entusiasmo mostrado durante la prueba.

## REFERENCIAS

- [1] International Harmonized Protocol for Proficiency of Chemistry Analytical Laboratories, Journal of AOAC International, Vol. 76, No. 4, 1993.
- [2] Dale E. Newbury, Ryna B. Marinenko, Design of Protocol for an Electron Probe Microanalyzer k-value Round Robin, Microbeam Analysis, 1989.
- [3] Varios autores, Materials Metrology Standards and Data, National Physical Laboratory, 23-25.
- [4] Herrera R., Publicación Técnica CNM- DMR- PT-023, CENAM, 1999.
- [5] K. J. Heinrich and Dale E. Newbury, Electron Probe Quantitation, 1991.
- [6] ASTM E-1323-89, Standard Guide for Evaluation Laboratory Measurement Practices and the Statistical Analysis of the Resulting Data.
- [7] William Mendenhall and Terry Sincich, Statistic for Engineering and the Sciences, 3th edition, 1992.
- [8] Pentti Minkinen, Estimation of Variance Components from the Results of Interlaboratory Comparisons, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Elsevier, 1995, 263-270.