

# **Caracterización de mezclas de distintos compuestos de azufre mediante espectroscopía de emisión de rayos x**

Autor: Pablo D. Pérez  
Director: Jorge C. Trincavelli

Facultad de Matemática, Astronomía y Física  
Universidad de Córdoba

Trabajo Especial de Licenciatura en Física:

**Caracterización de mezclas de distintos compuestos de  
azufre mediante espectroscopía de emisión de rayos x**

Autor: Pablo D. Pérez  
Director: Jorge C. Trincavelli  
Junio 2010

## CLASIFICACIÓN

- 32.30.-r Atomic spectra
- 32.30.Rj X-ray spectra
- 32.70.Jz Line shapes, widths and shifts
- 32.70.-n Intensities and shapes of atomic spectral lines
- 32.70.Fw Absolute and relative intensities
- 32.80.Hd Auger effect and inner-shell excitation or ionization
- 34.80.Dp Atomic excitation and ionization by electron impact
- 39.30.+w Spectroscopic techniques
- 07.79.-v Scanning probe microscopes and components

### Palabras claves:

- Especiación química
- Compuestos
- Azufre
- Cuantificación
- EPMA
- WDS
- Líneas satélites
- Probabilidades relativas de transición
- Grupos  $K\alpha$  y  $K\beta$

## RESUMEN

Se idearon métodos que permiten, mediante EPMA, diferenciar y cuantificar los compuestos presentes en una muestra (especiación química). Para ello, se tomaron los espectros de rayos x emitidos por muestras preparadas con diferentes compuestos de azufre (para obtener diversos estados de oxidación). Se realizaron caracterizaciones de los espectros  $K\alpha$  y  $K\beta$  obtenidos y se propusieron métodos para cuantificar las muestras. Uno de ellos consiste simplemente en seguir el desplazamiento relativo del pico  $K\alpha$ ; otro, más elaborado, se basa en minimizar una diferencia cuadrática entre el espectro experimental y un espectro predicho; además se investigó la variación del cociente  $K\beta/K\alpha$  para muestras puras. La corroboración de los métodos propuestos fue positiva, demostrando que éstos pueden ser utilizados en situaciones similares a las que aquí se presentan.

## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría agradecer a las personas que hicieron lo posible para que pueda completar este trabajo y que ofrecieron su ayuda de manera totalmente desinteresada a lo largo de mi carrera. A Jorge Trincavelli por haber dirigido este trabajo y por haber derrochado consejos en momentos difíciles. A Alejo Carreras por su ayuda invaluable en la realización de esta investigación. Al personal del GEAN por aceptarme para formar parte de un grupo de buenas personas. Al ministerio de ciencia y tecnología de la provincia de Córdoba, por su ayuda económica mediante el programa ConCiencias. Y gracias a toda mi familia por el simple hecho de serlo.

## ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción.....	1
Capítulo 2: Consideraciones generales.....	2
2.1 Microscopio electrónico de barrido.....	2
2.2 Espectrómetros de rayos x.....	3
2.2.1 Espectrómetros dispersivos en energía.....	3
2.2.2 Espectrómetros dispersivos en longitud de onda.....	4
2.3 Aplicaciones convencionales.....	6
2.3.1 Cuantificación elemental mediante rayos x (EPMA).....	6
2.3.2 Obtención de imágenes.....	7
2.3.3 Espectroscopía Auger.....	7
2.3.4 Cátodoluminiscencia.....	7
2.3.5 Deposición de materiales utilizando la sonda.....	8
2.4 Aplicaciones a la especiación.....	8
Capítulo 3: Experimentos y procesamiento de datos.....	10
3.1 Parte experimental	
3.1.1 Preparación de muestras.....	10
3.1.2 Parte instrumental.....	11
3.2 Procesamiento de los espectros	
3.2.1 Optimización de parámetros.....	11
3.2.2 Mezcla de espectros.....	12
3.2.3 Corrimiento del pico $K\alpha_{1,2}$ .....	13
Capítulo 4: Resultados .....	14
4.1 Optimización de Parámetros.....	14
4.2 Mezcla de espectros.....	19
4.3 Corrimiento del pico $K\alpha_{1,2}$ .....	20
Capítulo 5: Conclusión .....	22
Referencias.....	23

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

Si una muestra es bombardeada con electrones de cierta energía, la excitación y el posterior decaimiento de los átomos de la muestra producen rayos x que se pueden medir con un detector. El estudio de la muestra mediante el análisis de estos rayos x es conocido como Microanálisis con sonda de electrones (EPMA por sus siglas en inglés). Convencionalmente, esta técnica es utilizada para determinar la concentración de los elementos presentes en la muestra; sin embargo, la determinación de los estados de oxidación de esos elementos (especiación) es a menudo una posibilidad muy importante. Por ejemplo, el azufre puede ser utilizado como fertilizante para las plantas, mientras que el trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) es uno de los responsables de la lluvia ácida. Esto quiere decir que algunos compuestos de azufre pueden ser muy perjudiciales (tóxicos en algunos casos) mientras que otros no producen ningún daño significativo o incluso pueden llegar a ser beneficiosos. En estas situaciones, la cuantificación de estados de oxidación podría proveer información invaluable [1].

La espectroscopía de rayos x de alta resolución hace posible distinguir cambios en la estructura de los niveles atómicos producidos por diferentes tipos de ligadura. Además, la intensidad relativa de las líneas satélites debidas a vacancias múltiples depende de la energía y tipo de partícula incidente. Dichos cambios fueron observados en el espectro  $\text{K}\beta$  del azufre mediante incidencia de fotones [2,3] y mediante incidencia de protones en el espectro  $\text{K}\alpha$  y  $\text{K}\beta$  [1,4]. Según nuestro conocimiento, una caracterización completa del espectro de azufre en distintos compuestos no fue realizada previamente con electrones como fuente de excitación.

En este trabajo se caracterizaron los cambios en los parámetros mencionados en los espectros  $\text{K}\alpha$  y  $\text{K}\beta$  mediante incidencia de electrones en muestras de esfalerita ( $\text{SZn}$  - que corresponde al estado de oxidación  $\text{S}^{-2}$ ), anhidrita ( $\text{Ca}_2\text{SO}_4$  -  $\text{S}^{+6}$ ), sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  -  $\text{S}^{+6}$ ) y sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  -  $\text{S}^{+4}$ ).

Alternativamente al método utilizado por Carrol y Rutherford [5], que consiste en un seguimiento del desplazamiento de los máximos del pico  $\text{K}\alpha_{1,2}$  de azufre según el estado de oxidación, dos nuevos procedimientos de cuantificación para mezclas de compuestos de azufre se presentan en este trabajo. Con este propósito, varias mezclas de sulfito ( $\text{S}^{+4}$ ) y sulfato ( $\text{S}^{+6}$ ) de sodio fueron preparados para microanálisis con sonda de electrones (EPMA). Luego se confeccionaron curvas de calibración graficando ciertas propiedades de los espectros como funciones de las concentraciones de los compuestos.

## Capítulo 2

### CONSIDERACIONES GENERALES

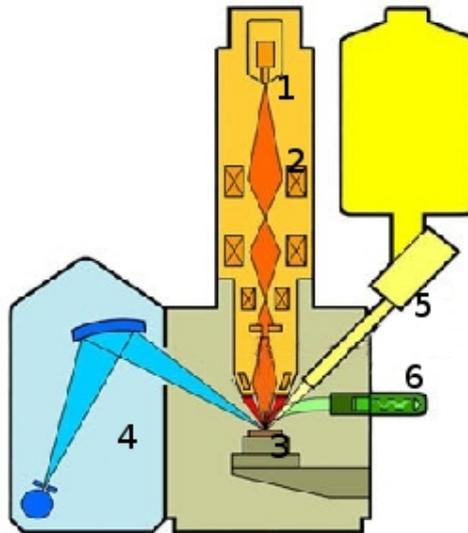
#### 2.1 Microscopio electrónico de barrido

En un microscopio electrónico de barrido se irradia una muestra con un haz de electrones monoenergético. A partir de las colisiones entre éstos y los átomos de la muestra, emergen distintas partículas que pueden ser recolectadas con detectores específicos para cada una de ellas. Las señales producidas por estos detectores incluyen las generadas por electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos x. Cuando el objeto de estudio son los electrones secundarios y retrodispersados la técnica es denominada Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés: *Scanning Electron Microscopy*) y cuando son de interés los rayos x la disciplina es llamada Microanálisis con Sonda de Electrones (EPMA por sus siglas en inglés: *Electron Probe Microanalysis*).

Los electrones son obtenidos a partir de un filamento mediante emisión termoiónica o, en otros casos, por la implementación de un campo eléctrico fuerte (emisión de campo intenso). Combinando los dos métodos se obtienen corrientes 1000 veces más grandes que utilizando sólo la emisión termoiónica.

Los electrones emitidos por el filamento son guiados y condensados por lentes magnéticas para obtener un haz finamente colimado ( $\sim 10\text{\AA}$ ) sobre el lugar específico de la muestra que se quiera irradiar. Para que el haz no sufra desviaciones debidas a colisiones indeseadas con átomos del ambiente y para prolongar la vida útil del filamento, se trabaja en alto vacío ( $10^{-3}$  Pa en el caso de emisión termoiónica y entre  $10^{-6}$  y  $10^{-8}$  Pa para la emisión de campo intenso).

Un diagrama esquemático de una microsonda electrónica se presenta en la figura 1.



**Figura 1.** Diagrama esquemático de una microsonda electrónica. 1) Fuente de electrones 2) Lentes magnéticas 3) Muestra 4) Espectrómetro dispersivo en longitud de onda 5) Espectrómetro dispersivo en energía 6) Detector de electrones secundarios.

Las muestras analizadas en una microsonda deben ser conductoras y estar conectadas a tierra para que no haya un sobrecargado excesivo de las mismas. De lo contrario, el haz de electrones incidente puede verse afectado de tal manera de resultar ensanchado, desviado y frenado. Además, debe tenerse especial cuidado pues existe un calentamiento debido al depósito de energía ocasionado por las colisiones de los electrones incidentes. Este calentamiento podría dañar la

muestra y además conducir a un análisis erróneo. Debido a estos aspectos del instrumento, para analizar muestras no conductoras se aplica un recubrimiento delgado a la muestra que permita conducir las cargas sobrantes hacia tierra y disipar calor. Usualmente este bañado se hace con carbono cuando se quiere cuantificar y con plata u oro cuando es de interés obtener imágenes por microscopía electrónica.

Los rayos x emitidos por la muestra pueden ser recolectados dando lugar al microanálisis con sonda de electrones. Según el objetivo de la investigación se utiliza un espectrómetro dispersivo en energía o uno dispersivo en longitud de onda (EDS y WDS por sus siglas en inglés, respectivamente).

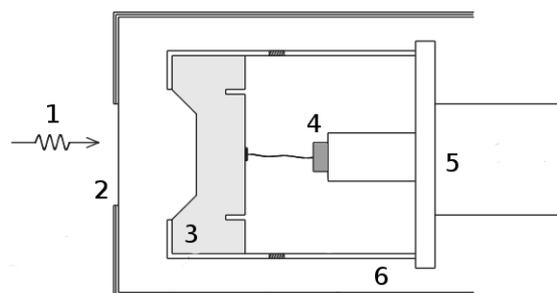
## 2.2 Espectrómetros de rayos x

### 2.2.1 Espectrómetros dispersivos en energía

El objetivo de estos dispositivos es convertir la energía del fotón incidente en un pulso de carga. Los principales elementos que constituyen este detector se muestran en la figura 2. El fotón incidente sobre el detector interactúa con los electrones en la capa de valencia del semiconductor (usualmente silicio dopado con litio) y una vez que los electrones se encuentran en la capa de conducción pueden ser recolectados con la ayuda de una diferencia de potencial configurada convenientemente.

Debido a la sensibilidad de los cristales semiconductores, el interior del detector debe mantenerse al vacío por lo que se coloca una ventana delgada en el frente. Dicha ventana provoca una atenuación en los rayos x incidentes sobre ella, particularmente importante para fotones de bajas energías. Convencionalmente se utilizan ventanas de Be pero si se desea estudiar rayos característicos producidos por elementos livianos se utiliza una ventana ultradelgada hecha de un polímero especial. En este último caso, el cuidado debe ser mayor pues estas ventanas son más sensibles a las diferencias de presión elevadas.

Otro factor que influye en la detección de los fotones es la capa muerta del semiconductor. Ésta se hace presente debido a la naturaleza propia del proceso de fabricación del cristal y ocasiona una leve atenuación de los rayos x incidentes.



**Figura 2.** Diagrama esquemático de un detector EDS: 1) Fotón incidente 2) Ventana de Be 3) Cristal detector (usualmente Si dopado con Li) 4) Transistor de efecto campo (FET) 5) Conductor térmico en contacto con un reservorio de baja temperatura 6) Cámara al vacío.

La señal obtenida a partir de la recolección de las cargas producidas en el semiconductor es transformada sucesivamente en un pulso de corriente, luego en un pulso de voltaje y posteriormente amplificada. Finalmente, este pulso es llevado hacia un analizador multicanal. Debido a que las relaciones entre las señales involucradas en los distintos procesos (desde la llegada del fotón al detector hasta el analizador multicanal) son lineales, se puede establecer una correspondencia lineal

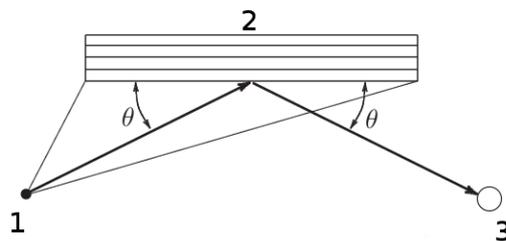
entre la energía del fotón incidente y el número de canal adonde el pulso de voltaje fue dirigido.

Para disminuir el ruido causado por agitaciones térmicas, se monta el dispositivo sobre un reservorio térmico a baja temperatura (nitrógeno líquido).

La resolución obtenida con un detector de este tipo es de  $\sim 130\text{eV}$  en el rango de fotones desde  $3\text{keV}$  hasta  $15\text{keV}$ .

### 2.2.2 Espectrómetros dispersivos en longitud de onda

Para diferenciar la energía del fotón incidente este sistema hace uso de la ley de Bragg. En su versión fundamental, los fotones inciden sobre un cristal analizador plano con un cierto ángulo  $\theta$  y sólo los fotones que cumplan la relación  $2d \sin\theta = n\lambda$  serán reflejados ( $d$  es el espacio interplanar del cristal y  $n$  un número entero, ver figura 3). De esta manera, se pueden recolectar fotones con determinada energía y variando el ángulo de incidencia se puede obtener todo el espectro de rayos x emitido por la muestra.



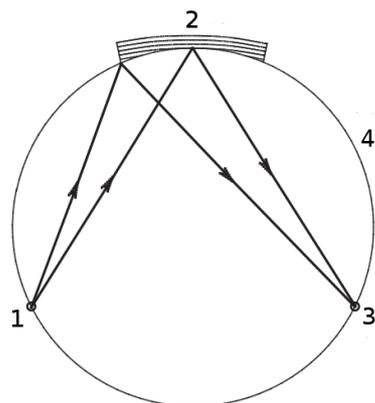
**Figura 3.** Trazado de un haz de rayos x sobre un cristal analizador: 1) Fuente emisora 2) Cristal analizador 3) Detector (contador proporcional o EDS)

Para la recolección y conteo de los fotones difractados por el cristal, se puede utilizar un EDS o un contador proporcional gaseoso. Este último detector, al ser de muy baja resolución en energía, suele ser utilizado específicamente como contador de fotones (sin distinguir energía). Sin embargo, en la configuración mencionada la energía del fotón que llega al contador gaseoso puede ser conocida mediante la ley de Bragg por lo que su utilización es habitual. Además, sus capacidades son las suficientes como para, mediante un análisis de pulsos, lograr discernir las reflexiones de distinto orden.

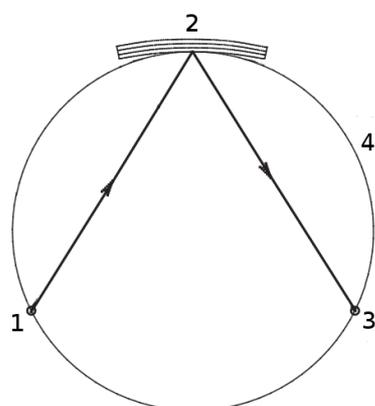
La resolución obtenida con esta configuración puede llegar a ser aproximadamente 20 veces mejor ( $\sim 5\text{eV}$ ) que las logradas sin la utilización de un cristal analizador. Esta destacada propiedad a veces resulta enmascarada por la pobre estadística ocasionada por el bajo número de fotones detectados. Utilizando geometrías especiales se puede mejorar este aspecto. Con este objetivo, el cristal analizador es curvado y pulido para que así la cantidad de fotones que cumplan la relación de Bragg sea mayor (ver figura 4).

En particular, si el cristal es curvado con un radio  $R$  y pulido en  $2R$  la geometría resultante es denominada de Johansson. Con esta geometría se logra que todos los fotones incidentes sobre el cristal cumplan la ley de Bragg. Sin embargo, el pulido con estas características suele ser muy difícil de realizar, por lo que usualmente se utiliza la geometría de Johann (ver figura 5). Ésta consiste simplemente en curvar el cristal con un radio  $2R$  sin pulir.

El detector gaseoso y el cristal analizador giran conjuntamente sobre el borde de un círculo denominado círculo de Rowland para lograr mantener la condición de Bragg y así registrar todo el espectro de interés. Su tamaño está determinado por la capacidad de deformación del cristal, la resolución requerida y también la necesidad de mantener el recinto en alto vacío (no es conveniente que sea demasiado grande). Los valores típicos del radio del círculo de Rowland están entre los  $10\text{cm}$  y  $25\text{cm}$ .



**Figura 4.** Geometría de Johansson: 1) Fuente emisora 2) Cristal analizador curvado en 2R y pulido a R 3) Detector (contador proporcional o EDS) 4) Círculo de Rowland



**Figura 5.** Geometría de Johann: 1) Fuente emisora 2) Cristal analizador curvado en 2R sin pulir 3) Detector (contador proporcional o EDS) 4) Círculo de Rowland

En la elección del cristal óptimo, las propiedades físicas son importantes: deben poder curvarse y pulirse para armar las geometrías antedichas, deben ser estables en el vacío, preferiblemente no higroscópicos y no sufrir grandes dilataciones con la temperatura. Algunos de los cristales utilizados actualmente se muestran en la tabla 1.

Nombre	Abreviatura	Fórmula	2d [Å]
Fluoruro de litio	LIF	LiF	4,028
Pentaerytriol	QTZ	SiO <sub>2</sub>	8,742
Estearato de plomo	STE	Pb(C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	100
Ftalato ácido de talio	TAP	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> TI	25,9

**Tabla 1.** Algunas características de los cristales analizadores comúnmente utilizados en un espectrómetro WDS.

## 2.3 Aplicaciones convencionales

### 2.3.1 Cuantificación elemental mediante rayos x (EPMA)

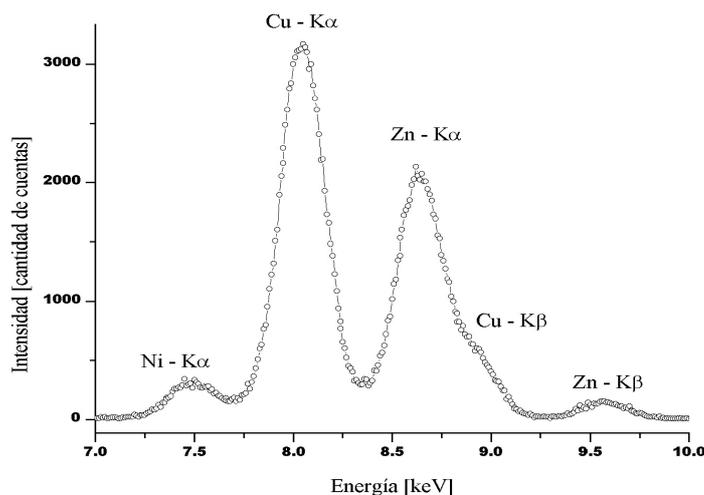
Como ya se mencionó anteriormente, una de las señales emitidas por la muestra irradiada con una sonda de electrones es la proporcionada por los rayos x. Su análisis puede ser utilizado para obtener las concentraciones másicas de los elementos que componen la muestra. Dicho análisis comprende los procesos de generación, atenuación y reforzamiento por fluorescencia de los rayos x.

En cuanto a la generación de fotones, se debe considerar su variación a distintas profundidades de la muestra. La cantidad de ionizaciones cerca de la superficie es intensificada por los electrones retrodispersados que provienen de profundidades mayores. Además, esta cantidad inicialmente aumenta con la profundidad ya que la deflexión angular de los electrones hace que recorran una mayor longitud en cada capa. Una vez alcanzada la isotropización del haz, la cantidad de ionizaciones decae a medida que los electrones son absorbidos. Existen distintos métodos, como el del trazador, que permiten determinar la distribución de ionizaciones en relación con la profundidad.

En el análisis de la señal, cuando se considera la atenuación de los rayos x, es de particular importancia la geometría de la muestra. Esto es debido a que los fotones generados, a cierta profundidad en la muestra, son atenuados en su camino hacia el detector. Dependiendo de donde se ubique este último, el camino recorrido en la muestra por los fotones será más largo o más corto, por lo que la atenuación dependerá, también, de la configuración del experimento.

Existe un efecto menos probable que debe ser considerado en el análisis de la señal. Puede ocurrir que un fotón generado por algún elemento (B) o por radiación de frenado, produzca una ionización y posterior emisión de un fotón correspondiente a otro elemento (C). En la señal, esto se ve reflejado como un reforzamiento de la intensidad correspondiente a C. De no considerar este efecto, se podría inducir, erróneamente, un aumento en la concentración de C.

Si se precisa sólo una descripción cualitativa de las componentes de la muestra, se puede realizar suponiendo una relación lineal entre las concentraciones de los elementos y la intensidad de los picos del espectro. Luego, identificando cada pico con su energía mediante una tabla, se puede realizar una descripción cualitativa. En el caso de la figura 6, en esta primera aproximación se podría decir que la concentración de Cu es mayor que la de Zn y que la de Ni.



**Figura 6.** Zona de un espectro de rayos x junto con la identificación de los picos más importantes.

Si es necesaria una descripción cuantitativa, una vez obtenido el espectro, se procede a realizar un ajuste de los picos característicos y del fondo (debido a radiación de frenado o Bremsstrahlung). Con estos resultados, mediante un proceso iterativo realizado por computadora, se pueden obtener las concentraciones de los elementos presentes en la muestra.

### **2.3.2 Obtención de imágenes (SEM)**

Para la confección de una imagen, se relaciona la señal emitida por un punto con una escala de grises de un pixel en la pantalla. Barriando la zona de interés en forma de cuadrícula y relacionando cada punto de esa cuadrícula con un pixel diferente en la pantalla, se obtiene una imagen de la muestra. La imagen poseerá características especiales dependiendo de la señal utilizada para generarla.

La mayor parte de los electrones retrodispersados abandonan la muestra por el volumen irradiado lo que empobrece la resolución. Sin embargo, la fracción de electrones retrodispersados respecto de los incidentes es altamente dependiente del número atómico medio de la muestra. Esto hace que una imagen producida por estos electrones presente un importante contraste químico.

Si la señal proviene de la detección de electrones secundarios, la imagen permite un análisis superficial de la muestra. Esto es debido a que los electrones secundarios son de muy baja energía y sólo pueden escapar de la muestra los que se generan muy cerca de la superficie. Esta imagen es, por lo tanto de alta resolución espacial y es la más utilizada en microscopía electrónica.

Si se toma como señal a los fotones con energía correspondiente a una línea de algún elemento presente en la muestra, se pueden realizar imágenes de rayos x. En general este proceso se denomina XRI (*X-Ray Imaging*). En estas imágenes las zonas con mayor brillo corresponden a las de mayor concentración del elemento analizado. La resolución de estas imágenes es algo más pobre que las obtenidas con electrones retrodispersados. Esto ocurre debido a que el volumen en donde se generan los rayos x es mayor que la zona en donde los electrones son retrodispersados.

### **2.3.3 Espectroscopía Auger**

Las ionizaciones producidas por los electrones incidentes pueden resultar en la emisión de electrones Auger. Esto ocurre cuando la energía liberada por el decaimiento de un electrón para llenar una vacancia produce la expulsión de un electrón de una capa más externa. Debido a que éstos son absorbidos rápidamente, los electrones Auger que emergen de la muestra sólo pueden provenir de regiones muy cercanas a la superficie. Por ello, como las energías de estos electrones están bien definidas, se puede realizar un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en la superficie.

### **2.3.4 Cátodoluminiscencia**

Como resultado del impacto de electrones sobre la muestra, se generan excitaciones en la red cristalina que pueden conllevar, dependiendo de la muestra, la emisión de fotones o fonones. Los materiales que emiten fotones mediante este proceso son llamados cátodoluminiscentes. El término luminiscencia indica una emisión de luz fría (no producida por altas temperaturas), que si es producida por impacto de electrones se denomina cátodoluminiscencia. Hidrocarburos, minerales, restos fósiles, ceniza volcánica, cemento y algunos semiconductores son ejemplos de las muestras cátodoluminiscentes más conocidas. Típicamente los fotones pertenecen a los rangos del ultravioleta, óptico o infrarrojo y para ser visualizados es necesario utilizar detectores y ópticas especializadas.

### 2.3.5 Deposición de materiales utilizando la sonda (Electron beam deposition).

En presencia de un gas circundante, se ha observado que el impacto de electrones produce la deposición sobre la muestra del material que constituye el gas. Mediante este proceso se pueden construir, a bajo precio, estructuras en escalas del nanómetro. Entre los materiales que se pueden depositar se encuentran el oro y el carbono.

## 2.4 Aplicaciones a la especiación

Como se mencionó anteriormente, la técnica EPMA es utilizada mayormente para realizar una caracterización elemental de una muestra, es decir determinar las concentraciones de los elementos presentes. Para esta tarea, la resolución obtenida con un espectrómetro dispersivo en energía (~130eV) suele ser suficiente. La estructura total del espectro, medido de esta manera, es relativamente simple y la cuantificación es, en la mayoría de los casos, un trabajo rutinario.

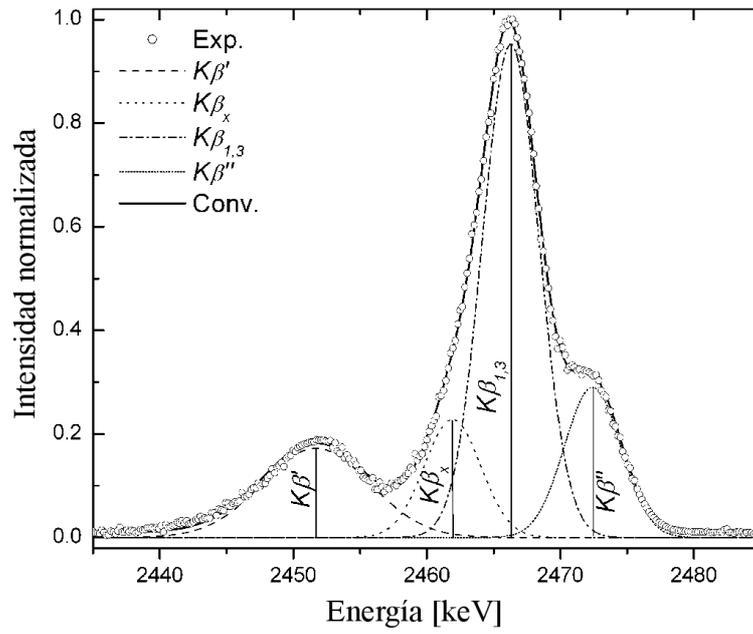
Al aumentar la resolución del espectrómetro (utilizando un detector WDS por ejemplo), se puede ver cómo la complejidad del espectro aumenta progresivamente. Conjuntos de líneas, que en otro caso permanecían ocultas bajo un solo pico, se hacen visibles (ver figura 7). Entre los aspectos que se pueden observar en un espectro medido con un detector de alta resolución puede mencionarse que:

- En algunos elementos se pueden resolver líneas producidas por transiciones con origen en una misma capa (las líneas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , por ejemplo).
- Existen diversos mecanismos (el efecto Auger por ejemplo) por los cuales el átomo queda ionizado múltiplemente; en estos casos se produce una modificación en sus niveles de energía. Al producirse el decaimiento, los fotones son emitidos con energías que están levemente corridas respecto de las líneas generadas con el átomo con una sola vacancia. Como los corrimientos son pequeños, estas modificaciones de los niveles pueden verse reflejadas en el espectro como un multiplete o banda.
- La presencia de ligaduras con otros átomos modifica la estructura electrónica por lo que las líneas también se ven corridas en energía. Es importante remarcar que también en algunos casos se generan nuevas líneas producidas por transiciones desde niveles atómicos creados por estas uniones.

Como se mencionó en el párrafo anterior, las intensidades, energías y anchos de estas líneas no sólo dependen de la concentración de los elementos y es posible una caracterización de las mismas con un espectrómetro de alta resolución [1-4, 6, 7].

A partir del análisis del espectro de alta resolución, se pueden obtener parámetros atómicos de interés básico y además muy útiles por sus aplicaciones en variadas técnicas de espectroscopía. Entre ellos se destacan las energías características de las transiciones así como también su ancho natural, secciones eficaces de producción de rayos x y probabilidades relativas de transición.

Análisis teóricos y experimentales han sido hechos sobre la dependencia de la estructura de las líneas satélites con el estado de oxidación para diferentes elementos. Algunos autores caracterizan los cambios producidos en las zonas S- $K\alpha$  y S- $K\beta$  para muestras con distintos compuestos de azufre (con diferentes estados de oxidación) mediante excitación con protones [1,4]. Torres Deluigi y colaboradores lo hacen con incidencia de fotones [2,3]. Este trabajo, como se menciona en la introducción, se centrará en el estudio del espectro de líneas satélites originado mediante el impacto de electrones.



**Figura 7.** Espectro correspondiente a la zona S- $K\beta$  de una muestra de azufre [3].

## Capítulo 3

### EXPERIMENTOS Y PROCESAMIENTO DE DATOS

#### 3.1 Parte experimental

##### 3.1.1 Preparación de muestras

Diferentes cantidades de sulfito ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) y sulfato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) de sodio fueron molidas, pesadas y mezcladas para obtener muestras con concentraciones predeterminadas. En este trabajo, para mayor claridad, estas muestras fueron denominadas “M” (ver tabla 2). La muestra M llamada “*incógnita*” no fue utilizada para confeccionar las curvas de calibración (descriptas más adelante) sino para someter a prueba su funcionamiento.

Se utilizó una balanza de precisión (de apreciación 0,1 mg) para obtener la mayor exactitud posible en las concentraciones máscas C. Se midieron varias veces las masas  $m_a$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y  $m_b$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) de los polvos y se encontró una variación igual a 2mg con lo que la desviación estándar en las concentraciones fue igual a 0,008.

Muestra “M”	$C_A \pm 0,008$	$C_B \pm 0,008$
1	0,000	1,000
2	0,103	0,897
3	0,218	0,782
4	0,321	0,679
5	0,430	0,572
6	0,530	0,470
7	0,628	0,372
8	0,724	0,276
9	0,816	0,184
10	0,908	0,092
11	1,000	0,000
<i>incógnita</i>	0,580	0,420

**Tabla 2.** Composición de las muestras “M” (preparadas en este trabajo). Las concentraciones máscas de sulfato y sulfito de sodio son denotadas por  $C_A$  y  $C_B$ , respectivamente.

Una vez que los polvos fueron vertidos sobre los portamuestras, fueron prensados a 4 t durante 10 minutos. Además, debido a la baja conductividad de estas sustancias, fue necesario realizar un recubrimiento con carbono de los preparados.

Análogamente, se preparó una muestra de azufre (S) para estudiar este elemento en estado puro. Por último, patrones de anhidrita ( $\text{Ca}_2\text{SO}_4$ ) y esfalerita (SZn) fueron tomados de un conjunto de estándares de referencia para minerales SPI N° 2753.

<b>Muestra</b>	<b>Fórmula estequiométrica</b>	<b>Estado de oxidación</b>
Sulfito de Sodio	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	+4
Sulfato de Sodio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+6
Azufre	S	0
Anhidrita	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+6
Esfalerita	SZn	-2

**Tabla 3.** Fórmula estequiométrica y estado de oxidación de las muestras estudiadas en este trabajo.

### 3.1.2 Parte instrumental

El equipo utilizado fue el microscopio electrónico de barrido LEO 1450VP con un espectrómetro WDS INCAWAVE 700 del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM) de la Universidad Nacional de San Luis. Debido al rango de energía de interés, se empleó un cristal de tipo PET (pentaerytritol). La geometría del espectrómetro es de tipo Johansson y posee, para la colección de los fotones reflejados por el cristal analizador, dos contadores proporcionales configurados en serie para aumentar la eficiencia a energías altas: uno de flujo continuo de P10 (90%Ar -10%CH<sub>4</sub>) y otro sellado de Xe.

Para mejorar la baja tasa de conteo encontrada en las muestras “M”, se utilizó el tamaño de *slit* más grande posible y la velocidad de barrido más lenta; además la corriente del haz fue configurada en un valor cercano a 160 nA.

En la siguiente tabla se resumen las condiciones experimentales dispuestas para la medición de los espectros:

<b>Muestras</b>	<b>Magnificación</b>	<b>Energía del haz incidente</b>	<b>Tamaño del <i>slit</i></b>	<b>Corriente del haz</b>	<b>Ángulo de <i>take-off</i></b>
“M”	10kX	20 keV	2,50 mm	158±4 nA	29
Esfalerita Azufre Anhidrita	100kX	20 keV	0,50 mm	83,6±0,6 nA	29

**Tabla 4.** Configuración experimental utilizada.

## 3.2 Procesamiento de espectros

### 3.2.1 Optimización de parámetros

Para obtener algún parámetro atómico que revele el estado de oxidación de un compuesto con sensibilidad, es necesario realizar un ajuste meticuloso que considere la mayor cantidad de efectos posibles. En este trabajo se utilizó un programa de optimización de parámetros, llamado POEMA, con ese fin [8].

Con dicho programa se minimiza la diferencia cuadrática entre el espectro medido y uno predicho, canal por canal, y contempla los siguientes efectos:

- La producción de rayos x por Bremsstrahlung (en función de la energía): existen diferentes modelos para su predicción y el utilizado por este programa es el desarrollado por J. Trincavelli y G. Castellano [9]:

$$B(E) = \sqrt{Z} \frac{E_0 - E}{E} \alpha A R \left[ -73,90 - 1,2446 E + 36,502 \ln(Z) + \frac{148,5 E_0^{0,1293}}{Z} \right] \\ \times \left[ 1 + (-0,006624 + 0,0002906 E_0) \frac{Z}{E} \right]$$

donde la energía E está expresada en keV,  $\alpha$  es una constante proporcional al número de electrones incidentes, A es la corrección por absorción, Z es el número atómico medio y R tiene en cuenta la pérdida de intensidad por los electrones retrodispersados.

- La intensidad de líneas características: en este caso se tiene en cuenta la intensidad del haz de electrones incidentes, las diferentes correcciones por los efectos de matriz, la probabilidad de transición relativa para determinada línea y la sección eficaz de producción de rayos x (aquí se involucra la sección eficaz de ionización de las capas de origen).
- Forma de los picos: se considera un perfil de Voigt para los picos característicos. Éste consiste en un producto de convolución entre una función gaussiana (forma relacionada con características intrínsecas del detector) y una función lorentziana (forma relacionada con el ancho natural de la línea en cuestión). El producto se expresa en una forma simple, desarrollada en términos de la función complementaria de error con argumentos complejos, y expresados en términos de series de funciones trigonométricas e hiperbólicas con argumentos reales, junto con un simple desarrollo asintótico [10].
- Eficiencia del detector: la eficiencia fue determinada por Trincavelli et al. [11]; para el detector utilizado la eficiencia queda descrita por el polinomio de segundo grado:

$$\varepsilon = 0,00014 - 0,00018 E + 0,000174 E^2$$

donde la energía está expresada en keV.

El procedimiento de optimización consiste en minimizar la diferencia cuadrática entre los espectros predicho y medido, refinando los parámetros involucrados en la predicción analítica. La cantidad a minimizar es entonces:

$$\chi^2 = \frac{1}{N_c - N_p} \sum_{i=1}^{N_c} \frac{(I_i^c - I_i)^2}{I_i}$$

donde  $I_i$  y  $I_i^c$  son las intensidades medidas y calculadas para la energía  $E_i$  correspondiente al canal  $i$ ,  $N_c$  el número total de canales y  $N_p$  el número de parámetros a refinar. Los parámetros atómicos y experimentales son obtenidos mediante una secuencia de pasos de minimización que lleven al mejor ajuste al espectro experimental posible.

### 3.2.2 Mezcla de espectros

Este método tiene como objetivo la construcción de una curva de calibración que pueda ser utilizada para la especiación de diferentes compuestos de azufre. Está basado en una minimización cuadrática entre una combinación lineal de los espectros de los compuestos puros y un espectro de

una mezcla [12]. En otras palabras, en este caso se desea minimizar la cantidad  $\delta^2$ :

$$\delta^2 = \sum \left\{ I(E) - [\alpha I_A(E) + (1-\alpha) I_B(E)] \right\}^2$$

donde la suma recorre todos los canales del espectro, los subíndices  $A$  y  $B$  corresponden a las muestras puras,  $I(E)$  es la intensidad para la energía  $E$  y el parámetro  $\alpha$  es la variable utilizada en la optimización. La salida de este proceso es un valor para dicho parámetro y es el utilizado para confeccionar la curva de calibración.

En este trabajo se tomaron como  $A$  y  $B$  las muestras de sulfato y sulfito de sodio que se prepararon según lo indicado en el inciso 3.1.1.

### 3.2.3 Corrimiento del pico $K\alpha_{1,2}$

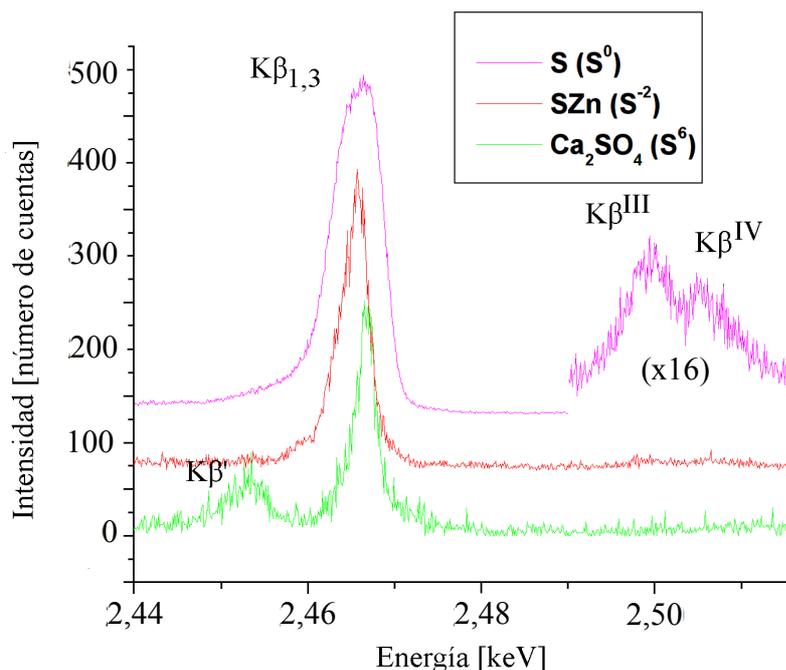
Esta estrategia, empleada por Carrol y Rutherford [5], consiste simplemente en el seguimiento del desplazamiento  $\Delta$  del pico  $K\alpha_{1,2}$  a medida que varía la concentración másica de un dado compuesto. Dicho método se utilizó, en este trabajo, para construir una curva de calibración semejante a la mencionada en el inciso anterior.

Para lograr una mejor visualización del canal correspondiente al máximo fue necesario realizar un suavizado de los espectros. El procedimiento utilizado fue el de Savitsky-Golay [13] que consiste básicamente en hacer una regresión polinómica local (de grado fijado por el usuario) para determinar el *valor suavizado* de cada punto. Uno de los beneficios de realizar el suavizado de esta manera es que tiende a preservar, a diferencia de otros métodos, las características presentadas por los datos como la altura y el ancho de los picos.

## Capítulo 4: RESULTADOS

### 4.1 Optimización de parámetros

Los espectros  $K\alpha$  y  $K\beta$  obtenidos con las configuraciones detalladas en el capítulo 3 se exponen en forma ilustrativa en las figuras 8a y 8b. En ellas se hace visible la profunda dependencia de la estructura del espectro con el estado de oxidación. Entre estos cambios se puede mencionar que se produce un desplazamiento del pico  $K\alpha_{1,2}$ ; que las intensidades relativas entre las líneas  $K\alpha_3$  y  $K\alpha_4$  varían notablemente y que la línea  $K\beta'$  sólo se observa en el espectro de la anhidrita.



**Figura 8a.** Espectros medidos en la zona del grupo  $K\beta$  del azufre.

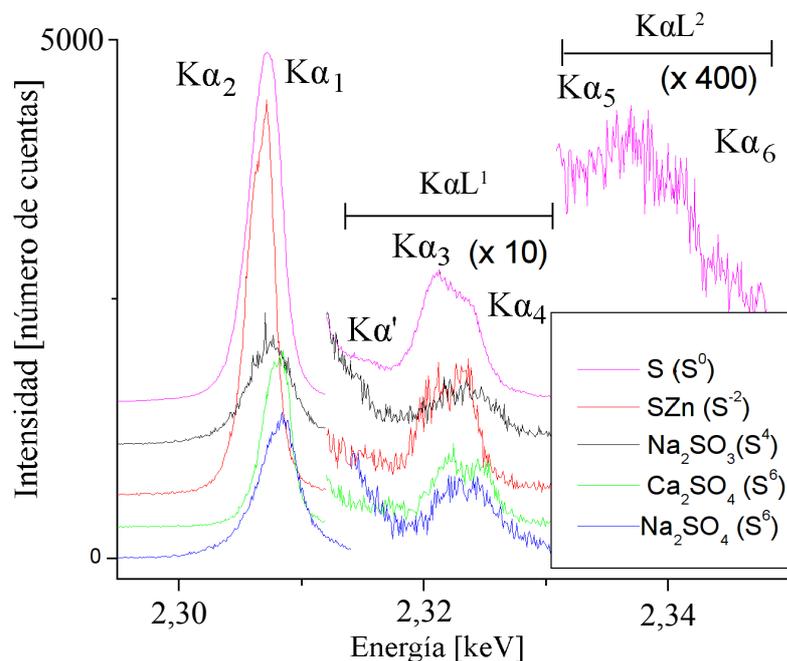
El pico más intenso en la zona  $K\beta$  es la línea  $K\beta_{1,3}$ , que es una línea de diagrama, es decir, permitida por las reglas de selección dipolar. La transición involucra el decaimiento de un electrón en la capa 3p hacia la capa 1s. Se encontró que la energía del pico varía 1,5 eV en el espectro de azufre puro respecto del espectro de anhidrita. Al estar involucrada la capa de valencia del átomo de azufre, este desplazamiento con el estado de oxidación era esperado.

Las líneas satélites  $K\beta^{III}$  y  $K\beta^{IV}$  se presentan como un doblete y son resultado de una relajación de un átomo doblemente ionizado (ver inciso 2.3). Se corresponde con una transición de un electrón de la capa 3p hacia la 1s en presencia de un hueco espectador en la capa 2p.

En la denominada región  $K\beta'$ , que abarca la zona de baja energía del pico  $K\beta_{1,3}$  (en algunos casos hasta 15 eV menos) se pueden observar efectos muy variados. En compuestos puros por ejemplo, algunos autores [14] atribuyen la emisión en esta región del espectro a efecto Auger radiativo para  $Z < 21$ . En estos casos, el pico  $K\beta_{1,3}$  presenta una marcada asimetría en la zona de baja energía como es observada en el espectro de azufre obtenido en este trabajo (ver figura 8a).

Por otro lado, en compuestos, el pico  $K\beta'$  se aleja aún más del  $K\beta_{1,3}$  (en este trabajo, por ejemplo, a una distancia de  $14,0 \pm 0,1$  eV en el espectro de anhidrita, ver tabla 5b). Su origen es atribuido, en estos casos, a la modificación de los orbitales atómicos debido a las uniones con otros átomos. Es decir, el pico proviene de la transición de electrones entre orbitales moleculares. En el

caso de la anhidrita (y otros sulfatos y sulfitos), la distancia entre las líneas  $K\beta'$  y  $K\beta_{1,3}$  es característica de la unión entre los átomos de azufre y oxígeno. La distancia encontrada en este trabajo concuerda con la distancia promedio ( $14,2\pm 0,4$  eV) obtenida por Torres Deluigi en compuestos similares [2].



**Figura 8b.** Espectros medidos en la zona del grupo  $K\alpha$  del azufre.

También es notable en esta región la existencia de un pico ancho, o una banda, relacionada con transiciones Auger radiativas (RAE por sus siglas en inglés). Esta banda también aporta a la asimetría del pico  $K\beta_{1,3}$ , mencionada anteriormente, con la diferencia que ésta es visible en compuestos así como también en muestras puras.

Teniendo en cuenta los efectos nombrados anteriormente, puede verse que variados fenómenos contribuyen de manera independiente a la estructura de la región  $K\beta'$  del espectro.

En la zona  $K\alpha$  del espectro la influencia del entorno químico es menor. Esto ocurre debido a que la capa de origen de las transiciones es más interna y por lo tanto menos afectada por las características químicas de la muestra. Sin embargo, es apta para la especiación, ya que su intensidad representa más de 10 veces la intensidad  $K\beta$ . Esta mejor estadística permite obtener resultados con menor incerteza, picos mejor formados y además la mejor visualización de las líneas satélites del grupo.

En la figura 8b, se muestra el espectro obtenido en la zona S- $K\alpha$  junto con las líneas identificadas. El pico más intenso es la línea de diagrama  $K\alpha_{1,2}$  y se corresponde con transiciones desde la capa 2p hacia la capa 1s.

Ubicada hacia el lado de alta energía de la línea  $K\alpha_{1,2}$  se encuentra la zona denominada  $K\alpha L^1$ . La nomenclatura hace alusión a transiciones desde la capa L hacia la K en presencia de un hueco espectador en la primera. En la mayor parte de los espectros obtenidos se pueden resolver las dos líneas principales de esta banda, llamadas  $K\alpha_3$  y  $K\alpha_4$ . Cabe destacar la sensibilidad en sus intensidades relativas en relación con el estado de oxidación. Por ejemplo, en el espectro de azufre puro la intensidad del pico  $K\alpha_3$  es notablemente mayor que la del pico  $K\alpha_4$  (valores relativos al pico  $K\alpha_{1,2}$  0,030(1) y 0,0197(7), respectivamente) revirtiéndose la situación en el espectro de esfalerita (0,022(1) para  $K\alpha_3$  y 0,028(1) para  $K\alpha_4$ ). Este mismo comportamiento es observado por Kavčič et al. [4] en muestras de S y  $TiS_2$  pero es importante recalcar que los valores de las intensidades relativas de estas líneas no pueden ser comparadas cuantitativamente con las aquí presentadas. En el

trabajo presentado por Kavčič et al., la muestra es excitada mediante el impacto de protones (PIXE) y de fotones (XRF) por lo que las probabilidades de que el átomo de azufre quede doblemente ionizado pueden llegar a variar considerablemente con respecto a si la muestra es bombardeada con electrones.

La línea satélite  $K\alpha'$  también pertenece al grupo  $K\alpha L^1$ . Su baja intensidad dificulta su observación en espectros con baja estadística. Sin embargo, en algunos casos, se pudo comparar el desplazamiento relativo al pico  $K\alpha_1$  con los valores obtenidos por otros autores. Por ejemplo, para la muestra de azufre puro dicho desplazamiento fue de  $8,4\pm 0,2$  eV y resulta indistinguible del valor obtenido por Kavčič et al. [4]  $8,3\pm 0,2$  eV. El mismo parámetro predicho teóricamente por Gianturco [19] difiere en más de una decena de eV.

Aún más alejados del pico  $K\alpha_{1,2}$ , se encuentran las líneas  $K\alpha_5$  y  $K\alpha_6$  que se asocian con el grupo  $K\alpha L^2$ . Esto quiere decir que son producto de una relajación del átomo de azufre triplemente ionizado. Para estas líneas, según nuestro conocimiento, no existe bibliografía para realizar una comparación. Por este motivo, en este trabajo se presenta por primera vez una caracterización de las mismas para el azufre mediante impacto de electrones.

Un resumen de los parámetros obtenidos con el método de ajuste mencionado en el inciso 3.2.1 es presentado en las tablas 5 y 6. Las desviaciones presentadas aquí tienen en cuenta el error estadístico propio de la medición de la intensidad de fotones característicos y la correspondiente propagación de errores al realizar los ajustes de los espectros.

Línea	Azufre ( $S^0$ )		Esfalerita ( $S^{-2}$ )		Sulfito de Sodio ( $S^{+4}$ )		Anhidrita ( $S^{+6}$ )	
	Energía [keV]	E - $E(K\alpha_1)$ [keV]	Energía [keV]	E - $E(K\alpha_1)$ [keV]	Energía [keV]	E - $E(K\alpha_1)$ [keV]	Energía [keV]	E - $E(K\alpha_1)$ [keV]
<b>RAE</b>	2,30487(9)	-0,0030(1)	2,30487(9)	-0,0030(1)	2,304(1)	-0,004(1)	2,30487(9)	-0,0030(1)
<b><math>K\alpha_2</math></b>	2,30653(2)	-0,0013(3)	2,30653(2)	-0,0013(3)	2,3063(1)	-0,0014(1)	2,30653(2)	-0,0013(3)
<b><math>K\alpha_1</math></b>	2,30784(1)	-	2,30784(1)	-	2,30768(5)	-	2,30784(1)	-
<b><math>K\alpha'</math></b>	2,3162(2)	0,0084(2)	2,3162(2)	0,0084(2)	2,3133(1)	0,0056(1)	2,3162(2)	0,0084(2)
<b><math>K\alpha_3</math></b>	2,3213(6)	0,0135(6)	2,3213(6)	0,0135(6)	2,3213(2)	0,0136(2)	2,3213(6)	0,0135(6)
<b><math>K\alpha_4</math></b>	2,3242(1)	0,0164(1)	2,3242(1)	0,0164(1)	2,3242(1)	0,0165(1)	2,3242(4)	0,0164(1)
<b><math>K\alpha_5</math></b>	2,337(1)	0,029(1)	-	-	-	-	-	-
<b><math>K\alpha_6</math></b>	2,3405(1)	0,0327(1)	-	-	-	-	-	-

**Tabla 5a.** Parámetros relacionados con la energía correspondientes a los picos del grupo S- $K\alpha$ . Fueron obtenidos mediante el procedimiento explicado en el inciso 3.2.1.

Los desplazamientos en energía de las líneas del grupo  $K\alpha$  resultaron indistinguibles para los distintos estados de oxidación (salvo la línea  $K\alpha'$  para el caso del sulfito de sodio). Sin embargo, algunas publicaciones presentan variaciones en estos parámetros [4]. Es importante destacar que Kavčič et al. utilizan protones y fotones para irradiar las muestras. En el primer caso existe una mayor probabilidad de ionizar múltiplemente un átomo por cada protón que impacta sobre ellas y en el segundo los daños por sobrecalentamiento son mucho menores. Esto ocasiona que, en algunas situaciones particulares, el espectro obtenido mediante estos métodos de excitación presente un conteo mucho mayor que los obtenidos mediante excitación con electrones. Luego, los desplazamientos de los picos del grupo  $K\alpha$  pueden haber quedado enmascarados por la menor estadística obtenida en este trabajo.

Línea	Azufre puro (S <sup>0</sup> )		Esfalerita (S <sup>-2</sup> )		Anhidrita (S <sup>+6</sup> )	
	Energía [keV]	E - E(Kβ <sub>1,3</sub> )	Energía [keV]	E - E(Kβ <sub>1,3</sub> )	Energía [keV]	E - E(Kβ <sub>1,3</sub> )
Kβ'	2,4642(1)	-0,0032(1)	2,4638(1)	-0,0027(1)	2,4520(1)	-0,0140(1)
Kβ <sub>1,3</sub>	2,46743(2)	-	2,46647(2)	-	2,46604(4)	-
Kβ <sup>III</sup>	2,4997(2)	0,0323(2)	2,4997(2)	0,0332(2)	-	-
Kβ <sup>IV</sup>	2,5069(3)	0,0395(3)	2,5069(3)	0,0404(3)	-	-

**Tabla 5b.** Parámetros relacionados con la energía, correspondientes a los picos del grupo S-Kβ. Fueron obtenidos mediante el procedimiento explicado en el inciso 3.2.1.

Por otro lado, en la zona Kβ estos cambios son apreciables. No se observa un desplazamiento del pico Kβ' en las muestras de azufre puro y esfalerita pero sí una variación importante en su intensidad relativa al pico principal Kβ<sub>1,3</sub> representando un cambio de (13±1)% entre las distintas muestras. Un efecto importante se observó en el caso de la anhidrita donde el pico Kβ' se registró a (14,0±0,1) eV. Vale recordar que varios factores influyen en las características de esta región. Se cuentan entre ellos la modificación de orbitales moleculares por ligaduras con otros átomos así como también por la presencia de un hueco espectador y la emisión por Auger radiativa. Según los resultados analizados al principio de este párrafo, se puede deducir que el factor relacionado con la modificación de los orbitales debido a ligaduras con otros átomos es el de mayor importancia en los cambios observados en este pico. También se puede corroborar que el desplazamiento de 14 eV registrado en este trabajo, y por otros autores [2], es característico de la ligadura entre el átomo de azufre y el oxígeno. En las muestras de azufre puro y esfalerita, el pico Kβ' permanece unido al pico principal, notándose como una leve asimetría en el último, lo que implica una disminución en la componente debida a orbitales moleculares.

En cuanto al grupo de picos más alejado de la línea principal, se nota un desplazamiento en la línea Kβ<sup>III</sup> respecto del pico principal Kβ<sub>1,3</sub> que es más importante para el caso de la esfalerita que para el azufre puro.

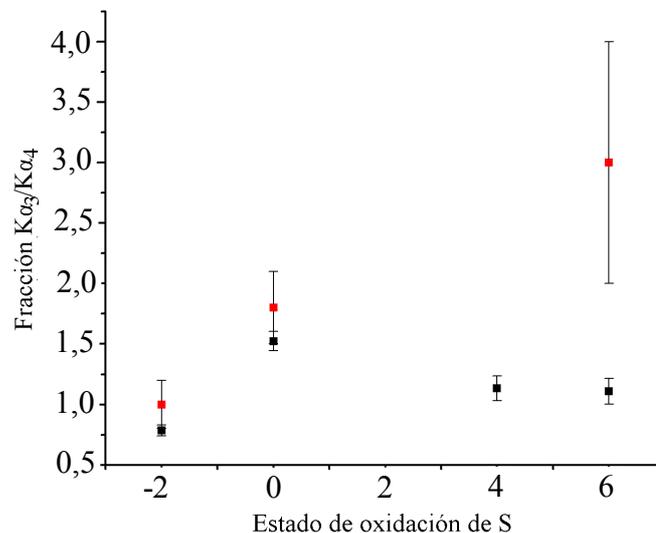
Línea	Intensidad relativa a espectro Kα			
	Azufre puro (S <sup>0</sup> )	Esfalerita (S <sup>-2</sup> )	Sulfito de Sodio (S <sup>+4</sup> )	Anhidrita (S <sup>+6</sup> )
RAE	0,058(2)	0,046(3)	0,011(7)	0,033(3)
Kα <sub>2</sub>	0,211(9)	0,23(1)	0,18(1)	0,23(2)
Kα <sub>1</sub>	0,068(3)	0,66(3)	0,68(2)	0,67(5)
Kα'	0,0040(3)	0,0045(4)	0,050(3)	0,0042(5)
Kα <sub>3</sub>	0,030(1)	0,022(1)	0,034(2)	0,031(2)
Kα <sub>4</sub>	0,0197(8)	0,028(1)	0,030(2)	0,028(2)
Kα <sub>5</sub>	0,00062(9)	-	-	-
Kα <sub>6</sub>	0,00044(8)	-	-	-

**Tabla 6a.** Parámetros obtenidos en relación con las intensidades de las líneas del grupo S-Kα. Fueron obtenidos utilizando el procedimiento explicado en el inciso 3.2.1.

Línea	Intensidad relativa a espectro K $\beta$		
	Azufre puro (S <sup>0</sup> )	Esfalerita (S <sup>-2</sup> )	Anhidrita (S <sup>+6</sup> )
K $\beta$ '	0,22(1)	0,088(5)	0,38(3)
K $\beta$ <sub>1,3</sub>	0,48(2)	0,67(5)	0,62(5)
K $\beta$ <sup>III</sup>	0,036(2)	0,021(2)	-
K $\beta$ <sup>IV</sup>	0,033(2)	0,042(4)	-

**Tabla 6b.** Parámetros obtenidos en relación con las intensidades de las líneas del grupo S-K $\beta$ . Fueron obtenidos utilizando el procedimiento explicado en el inciso 3.2.1.

A pesar de no haber detectado un desplazamiento en energía en este trabajo en los picos correspondientes al grupo K $\alpha$ , se pueden apreciar cambios significativos en las intensidades de las líneas satélites. El cambio más notable se da para el caso de la esfalerita, donde los valores de las fracciones de los picos K $\alpha$ <sub>3</sub> y K $\alpha$ <sub>4</sub> difieren notablemente en comparación con los otros compuestos, en particular, para este caso se invierte la importancia relativa de estos picos. En la esfalerita, el pico K $\alpha$ <sub>4</sub> (2,8±0,1)% presenta una mayor intensidad que el K $\alpha$ <sub>3</sub> (2,2±0,1)% mientras que en el azufre puro K $\alpha$ <sub>4</sub> (1,97±0,08)% y K $\alpha$ <sub>3</sub> (3,0±0,1)%. En la figura 9 se grafica la relación K $\alpha$ <sub>3</sub>/K $\alpha$ <sub>4</sub> determinada en este trabajo y también los resultados publicados por Kavčič et al. [4] para azufre puro (S<sup>0</sup>), TiS<sub>2</sub> (S<sup>-2</sup>) y Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (S<sup>+6</sup>). De dicha publicación se puede ver que las intensidades relativas al grupo K $\alpha$  de las líneas K $\alpha$ <sub>3</sub> y K $\alpha$ <sub>4</sub> (para una muestra de azufre puro: 0,0520±0,0006 y 0,029±0,003 respectivamente) presentan un incremento en relación a las registradas en este trabajo. Esto corrobora el hecho de que si se utilizan protones como partículas incidentes, la probabilidad de ionizar múltiplemente un átomo es mayor pero que además este fenómeno afecta a las dos líneas (K $\alpha$ <sub>3</sub> y K $\alpha$ <sub>4</sub>) por igual ya que el cociente de intensidades K $\alpha$ <sub>3</sub>/K $\alpha$ <sub>4</sub> se mantiene. Este comportamiento no pudo observarse para el pico K $\alpha$ ', para el cual Kavčič et al. [4] obtienen 0,0025±0,0004, ya que la baja estadística dificulta su comparación con los datos presentados aquí.

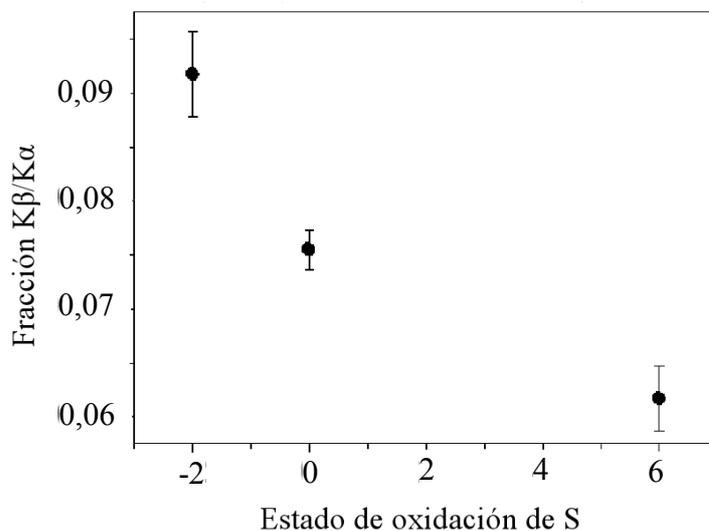


**Figura 9.** Cociente entre las intensidades relativas de los picos S-K $\alpha$ <sub>3</sub> y S-K $\alpha$ <sub>4</sub> en función del estado de oxidación del azufre. Los datos marcados en rojo corresponden a datos publicados por Kavčič et al. [4] para las muestras de azufre puro (S<sup>0</sup>), TiS<sub>2</sub> (S<sup>-2</sup>) y Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (S<sup>+6</sup>).

Los parámetros obtenidos para las líneas K $\alpha$ <sub>5</sub> y K $\alpha$ <sub>6</sub> no se pudieron comparar pues Kavčič et al. [4] no presentan tablas con valores.

En la figura 10 se muestra el cociente entre las intensidades de los grupos K $\beta$  y K $\alpha$  para

distintos compuestos. Este parámetro resultó ser el más sensible al cambio con el estado de oxidación pues presenta una variación de hasta un 30% entre los estados de oxidación medidos. De su estudio específico podría implementarse un método de especiación más efectivo que los existentes.

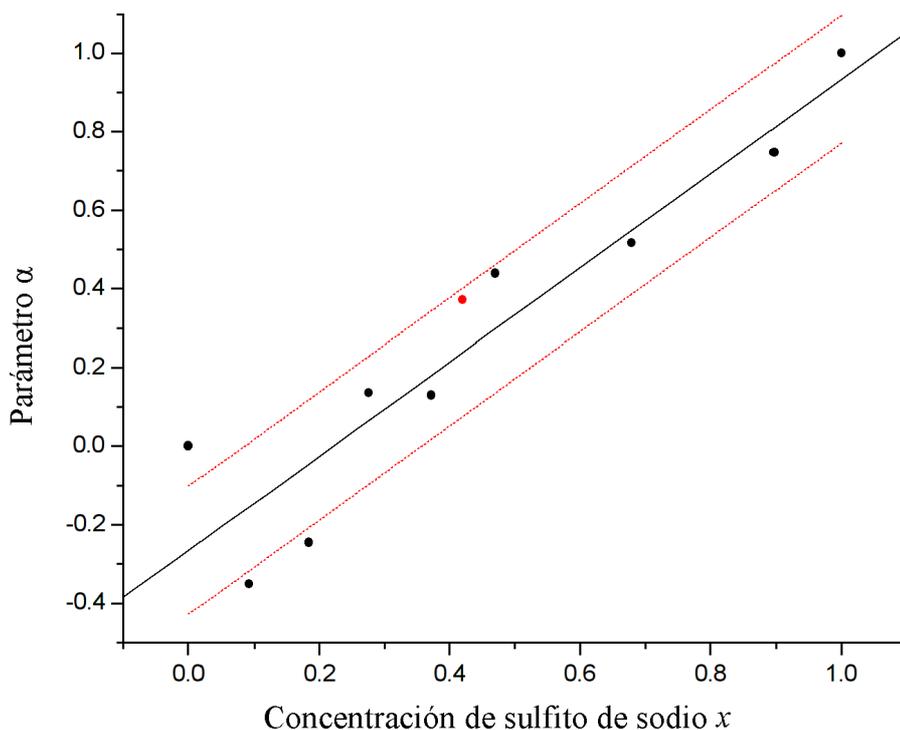


**Figura 10.** Cociente entre las intensidades de los grupos  $K\beta$  y  $K\alpha$  del azufre en función del estado de oxidación del azufre.

#### 4.2 Mezcla de espectros

Se realizó el ajuste explicado en el inciso 3.2.2, a los espectros obtenidos de las muestras M y con los resultados para el parámetro  $\alpha$  de cada una de ellas se confeccionó el gráfico que se muestra en la figura 11. Se ajustaron estos parámetros en función de la concentración  $x$  de sulfito mediante una función lineal a modo de curva de calibración. Es decir que con la obtención del parámetro  $\alpha$  de una muestra desconocida se puede inferir, con los datos de la recta, su composición en cuanto a la cantidad de sulfito y sulfato de sodio. En la tabla 7 se muestran los coeficientes  $a$  (pendiente) y  $b$  (ordenada al origen).

Para probar el funcionamiento del método se utilizó la muestra *incógnita*: una muestra que, en realidad, es conocida en cuanto a su composición pero que no fue utilizada en la confección de la recta de ajuste. Utilizando los coeficientes dados en la tabla 7 se infirió que la muestra *incógnita* estaba compuesta por  $(50\pm 10)\%$  de sulfito de sodio. En realidad la composición de sulfito de sodio en esta muestra (ver tabla 2) es de  $(42,0\pm 0,8)\%$  que resulta indistinguible del valor calculado dentro del error. Sin embargo, la precisión obtenida debería mejorarse; esto podría alcanzarse contando con mejor estadística en los espectros medidos y, además, con una mayor cantidad de muestras con composiciones distintas para confeccionar la curva.



**Figura 11.** Gráfico de los parámetros  $\alpha$  obtenidos en función de la concentración de sulfito de sodio en las distintas muestras.

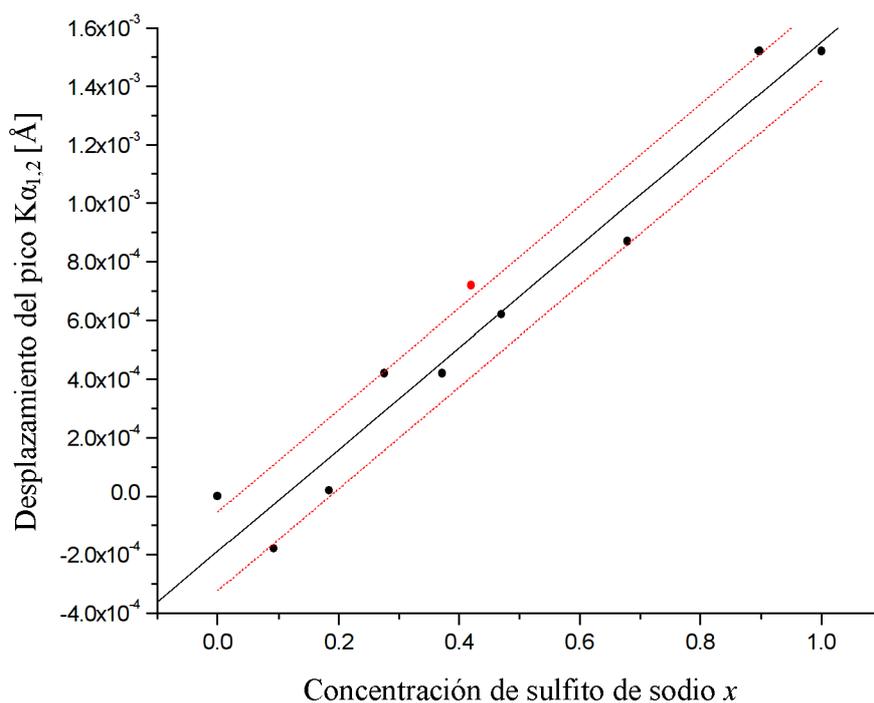
Coefficiente de recta $a = ax + b$	Valor
$a$	$1,2 \pm 0,2$
$b$	$-0,27 \pm 0,09$

**Tabla 7.** Coeficientes de la recta de ajuste entre los datos correspondientes al parámetro  $\alpha$  y la concentración de sulfito de sodio en las muestras estudiadas.

### 4.3 Corrimiento del pico $K\alpha_{1,2}$

Se graficaron los datos obtenidos a partir del procedimiento explicado en el inciso 3.2.3. Se realizó un ajuste lineal del desplazamiento  $\Delta$  del pico  $K\alpha_{1,2}$  en función de la concentración de sulfito de sodio y sus resultados pueden observarse en el gráfico de la figura 12 y en la tabla 8.

Nuevamente la muestra *incógnita* fue utilizada para comprobar el funcionamiento del método seguido. En este caso el valor predicho para la concentración de sulfito de sodio en ella es de  $(54 \pm 6)\%$ . Este resultado también no es indistinguible del valor real  $(42,0 \pm 0,8)\%$ , aunque habría que considerar también el error en la concentración de las muestras elaboradas. Sin embargo presenta una mejora considerable en cuanto a su desviación estadística, viéndose disminuida en casi un 50% respecto del método anteriormente discutido. Por lo que se corrobora el buen funcionamiento del procedimiento presentado por Carrol y Rutherford [5].



**Figura 12.** Desplazamiento del pico S- $K\alpha_{1,2}$  en función de la concentración de sulfito de sodio presente en cada muestra.

Parámetro de recta $A = ax + b$	Valor
$a$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-3} [\text{\AA}^{-1}]$
$b$	$(-1,9 \pm 0,7) \times 10^{-4}$

**Tabla 8.** Coeficientes de la recta de ajuste entre los datos correspondientes al desplazamiento del pico S- $K\alpha_{1,2}$  y la concentración de sulfito de sodio en las muestras estudiadas.

## Capítulo 5

### CONCLUSIÓN

Con el objetivo de caracterizar compuestos de azufre y encontrar un procedimiento que permita su correcta especiación se utilizaron patrones de referencia y muestras preparadas especialmente en este trabajo para ser analizadas bajo diferentes enfoques. Muestras de sulfito y sulfato de sodio, anhidrita, esfalerita y azufre puro fueron bombardeadas mediante un haz de electrones y los espectros de rayos x emitidos fueron registrados con un espectrómetro WDS.

Mediante ajustes meticulosos de los espectros medidos se pudieron obtener parámetros atómicos de gran interés espectroscópico. Entre ellos se incluyen la probabilidad relativa de transición y energía de las líneas de diagrama y satélites del azufre que componen los grupos  $K\alpha$  y  $K\beta$ .

Se pudieron corroborar los resultados presentados por Torres Deluigi et al. [2], en los que las características del pico  $K\beta'$  dependen fuertemente del estado de oxidación del azufre. También se corroboró que la separación de 14 eV de este pico respecto del  $K\beta_{1,2}$  es característica de la unión entre los átomos de azufre y oxígeno.

Además, se registró el mismo comportamiento publicado por Kavčič et al. [4] para las líneas  $K\alpha_3$  y  $K\alpha_4$ : en las muestras correspondientes a  $S^{-2}$  la relación  $K\alpha_3/K\alpha_4$  es menor que uno, mientras que para el azufre puro ( $S^0$ ) mayor que uno.

Es importante mencionar que en este trabajo se presentaron datos acerca de las líneas de triple ionización  $K\alpha_5$  y  $K\alpha_6$  no reportadas por otros autores para compuestos de azufre.

Las separación en energía entre los picos  $K\alpha_1$  y  $K\alpha'$  para una muestra de azufre puro registradas aquí coincidieron con las publicadas por Kavčič pero difieren notablemente de los valores predichos por Gianturco [19], lo que arroja dudas sobre los modelos teóricos empleados por este autor.

La alta sensibilidad al estado de oxidación del espectro  $K\beta$  es usualmente ocultada por su baja estadística; el espectro  $K\alpha$ , en cambio, es menos sensible al entorno químico, pero su mayor estadística es una ventaja importante. En esta región del espectro se observó una particular dependencia en las intensidades relativas con el estado de oxidación y, a diferencia de datos publicados por Kavčič et al. [4] mediante irradiación con protones, no se pudieron registrar desplazamientos de los picos involucrados. Esto ocurrió probablemente debido a la menor estadística de los espectros medidos en este trabajo, en relación a la utilización de protones como partícula incidente. Además, entre todos los parámetros probados, el cociente de las intensidades  $K\beta/K\alpha$  resultó ser el más sensible al estado de oxidación y conlleva el beneficio de su mejor estadística pues se trata de las intensidades de los grupos  $K\alpha$  y  $K\beta$  completos.

Por otro lado se propusieron dos curvas de calibración, obtenidas por distintos métodos, para lograr determinar las concentraciones de los compuestos en una muestra mezcla de sulfito y sulfato de sodio. El procedimiento seguido para confeccionar una de ellas implica el procesamiento del espectro de interés junto con los espectros correspondientes a patrones de composición conocida. Para la confección de la otra curva, se requiere simplemente el registro de la posición del pico  $K\alpha_{1,2}$ . Ambos métodos fueron corroborados con una muestra con 42% de  $Na_2SO_3$  y 58% de  $Na_2SO_4$ . Las concentraciones másicas predichas para el sulfito de sodio fueron  $(50\pm 10)\%$  con el procedimiento explicado en el inciso 3.2.2 y  $(54\pm 6)\%$  con el 3.2.3. Estos resultados muestran que ambos métodos pueden ser usados como aproximaciones semi-cuantitativas. Si se mejoran aspectos como la estadística y la cantidad de muestras utilizadas para construir la curva de calibración, entonces las curvas se podrían emplear para un análisis cuantitativo más preciso. El comportamiento de la ubicación del pico  $K\alpha_{1,2}$  en diferentes compuestos de azufre ya había sido observado por Kavčič et al. [4] (PIXE), Wallace y Carmichael [20] (EPMA) y Carrol y Rutheford [5] (EPMA) pero una curva de calibración con las características presentadas aquí no había sido publicada hasta el momento, según nuestro conocimiento.

## REFERENCIAS

- [1] M. Kavčič, J. Dousse, J. Szlachetko y W. Cao, *Chemical effects in the  $K\beta$  X-ray emission spectra of sulfur*, Nuc. Instr. Meth. B **260**, 642-646 (2007).
- [2] M. Torres Deluigi, E. Perino, R. Olsina y A. Riveros de la Vega, *Sulfur- and phosphorus- $K\beta$  spectra analysis in sulfite, sulfate and phosphate compounds by X-ray fluorescence spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B **58**, 1699-1707 (2003).
- [3] M. Torres Deluigi y J. Riveros, *Chemical effects on the satellite lines of sulfur  $K\beta$  X-ray emission spectra*, Chemical Physics **325** (2), 472-476 (2006).
- [4] M. Kavčič, A. Karydas y Ch. Zarkadas, *Chemical state analysis of sulfur in samples of environmental interest using high resolution measurement of  $K\alpha$  diagram line*, Nuc. Instr. Meth. B **222**, 601-608 (2004).
- [5] M. Carrol y M. Rutherford, *Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: Results measured wavelength shifts of sulfur X-rays*, American Mineralogist **73**, 845-849 (1988).
- [6] M. Uda, T. Yamamoto y T. Tatebayashi, *Theoretical prediction of S  $K\beta$  fine structures in PIXE-induced XRF spectra*, Nuc. Instr. Meth. B **150**, 55-59 (1999).
- [7] E. Perino, M. Torres Deluigi, R. Olsina y A. Riveros, *Determination of oxidation states of aluminium, silicon and sulfur*, X-Ray spectrometry **31**, 115-119 (2001).
- [8] R. Bonetto, G. Castellano y J. Trincavelli, *Optimization of parameters in electron probe microanalysis*, X-Ray Spectrom. **30**, 313-319 (2001).
- [9] J. Trincavelli y G. Castellano, *The prediction of thick target electron bremsstrahlung spectra in the 0.25-50 keV energy range*, Spectrochimica Acta Part B **63**, 1 (2008).
- [10] S. Limandri, R. Bonetto, H. Di Rocco y J. Trincavelli, *A suitable expression for the Voigt function. application to the determination of uranium M linewidths*, Spectrochimica Acta Part B **63**, 962-967 (2008).
- [11] J. Trincavelli, S. Limandri, A. Carreras y R. Bonetto, *Experimental method to determine the absolute efficiency curve of a wavelengths dispersive spectrometer*, Microsc. Microanal. **14**, 306 (2008).
- [12] P. Pérez, A. Carreras y J. Trincavelli, *Characterisation of pure and mixed sulphur compounds by X-ray emission spectroscopy*, XI Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos-X (SARX), Cabo Frio, Brasil (2008).
- [13] A. Savitzky y M. Golay, *Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*, Analytical Chemistry **36** (8), 1627-1639 (1964).
- [14] S. Limandri, A. Carreras, R. Bonetto y J. Trincavelli,  *$K\beta$  satellite and forbidden transitions in elements with  $12 \leq Z \leq 30$  induced by electron impact*, Physical Review B **13**, 929 (1976).
- [15] M. Deutsch, G. Hölzer, J. Härtwig, J. Wolf, M. Fritsch y E. Förster,  *$K\alpha$  and  $K\beta$  x-ray emission spectra of copper*, Physical Review A **51**, 283 (1995).
- [16] Y. Song, S. Lee y C. Chang, *The Cu K X-ray Emission Spectra of Cu Metal and YBCO Superconductor*, Chinese Journal of Physics **33**, 671 (1995).
- [17] H. Enkisch, C. Sternemann, M. Paulus, M. Volmer y W. Schülke, *3d spectator hole satellites of the Cu  $K\beta_{1,3}$  and  $K\beta_{2,5}$  emission spectrum*, Physical Review A **70**, 022508 (2004).
- [18] M. Deutsch, E. Förster, G. Hölzer, J. Härtwig, K. Hämäläinen, C. Kao, S. Huotari y R. Diamant, *X-ray spectrometry of copper: new results on an old subject*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **109**, 75 (2004).
- [19] F. Gianturco, *Inner-shell double ionization and chemical bonding: II - Satellite lines*, J. Phys. B. **1**, 614-619 (1968).
- [20] P. Wallace e I. Carmichael, *S speciation in submarine glasses as determined by measurements of  $SK\alpha$  X-ray wavelength shifts*, American Mineralogist **79**, 161-167 (1994).