

Concentrato calcolato con Z.A.F

$$\textcircled{1} \quad K = \frac{I_{\text{sample}}}{I_{\text{ref}}}$$

$$\textcircled{2} \quad C_s = K C_{\text{ref}}$$

donc $K_A = \frac{I_A}{I_{\text{ref}}} \quad K_B = \frac{I_B}{I_{\text{ref}}}$

$$\begin{cases} C_A = K_A C_{\text{ref}} \\ C_B = K_B C_{\text{ref}} \end{cases} \Rightarrow \frac{C_A}{C_B} = \frac{K_A}{K_B} \cdot \frac{C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}}$$

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_{\text{ref}}} \cdot \frac{I_{\text{ref}}}{I_B} \cdot \frac{C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}}$$

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_{\text{ref}}}{I_{\text{ref}}} \cdot \frac{C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}}$$

?

Or on peut faire l'hypothèse que

$$C_i \Rightarrow I_i \propto !$$

donc on considère que $C_{\text{ref}} = C_{\text{pref}}$

$$\Rightarrow \overline{I}_{\text{pref}} = \overline{I}_{\text{ref}}$$

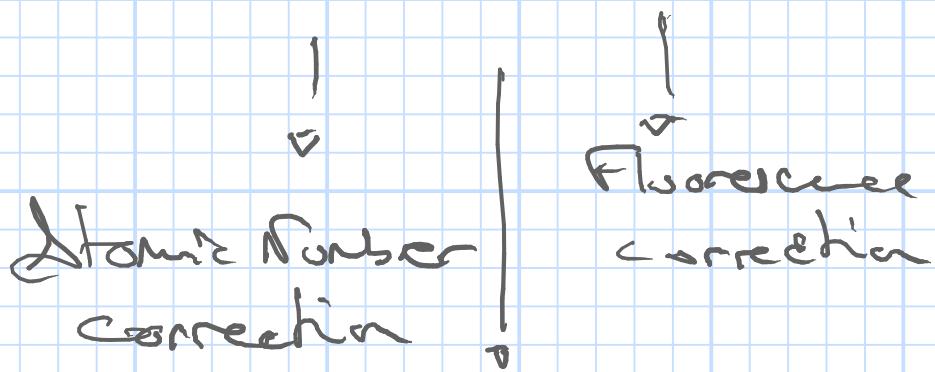
et donc

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{\overline{I}_A}{\overline{I}_B}$$

Avec TAF

$$C_S = K C_{\text{ref}} \cdot \frac{Z_{\text{AF}_S}}{Z_{\text{AF}_{\text{ref}}}}$$

2. A . F



Absorption
correction

Atomic Number correction 2

2 pb ① → le nb d'électron retrodiffusé augmente avec t .

② → ④ t est important ④ ρ^1 électron incident pour de l'énergie

correction

① →

Absorption Coefficient

La probabilité qu'un rayon X dépendant des autres élts est de l'ordre NRG de ionisation

Ceci est pris en compte au travers de la NAC matrix

Mais absorption coefficient Matrix

⚠ NAC de Si⁺ sur Ca K_a

≠ de NAC de Ca sur Si⁺ K_a

par ex : (NAC Fe K_a par Cr atteint 454,8
NAC Cr K_a par Fe atteint 71

X-ray Fe-K_a sera très imprudent pour Cr

X-ray Cr-K_a sera peu imprudent pour Fe

Fluorescence correction

Des rayons X de l'échantillon ont perdu h�ment la capacité de produire un second rayon

secondaire. Ce phénomène s'appelle fluorescence, il apparaît lorsque le rayon primaire

d'origine est proche de l'énergie critique de ionisation d'un autre élé.

par ex Fe-K_{α} ($E = 6,4 \text{ keV}$) est

capable de fluorescer Cr-K_{α} ($E_c = 5,99 \text{ keV}$)

par contre Cr-K_{α} ($E = 5,41 \text{ keV}$)

ne peut fluorescer Fe-K_{α} ($E_c = 7,11 \text{ keV}$)

finlement

$$C_s = V_i \cdot C_{ref} \cdot \frac{z_{AFs}}{z_{PAF_{ref}}}$$

par le calcul de z_{PAF}

① Estimation du % atm à
sans correction t_{PAF}

$$C_s = V_i \cdot C_{ref}$$

② Calcul du z_{AFs}

↓

Estimation du % atm

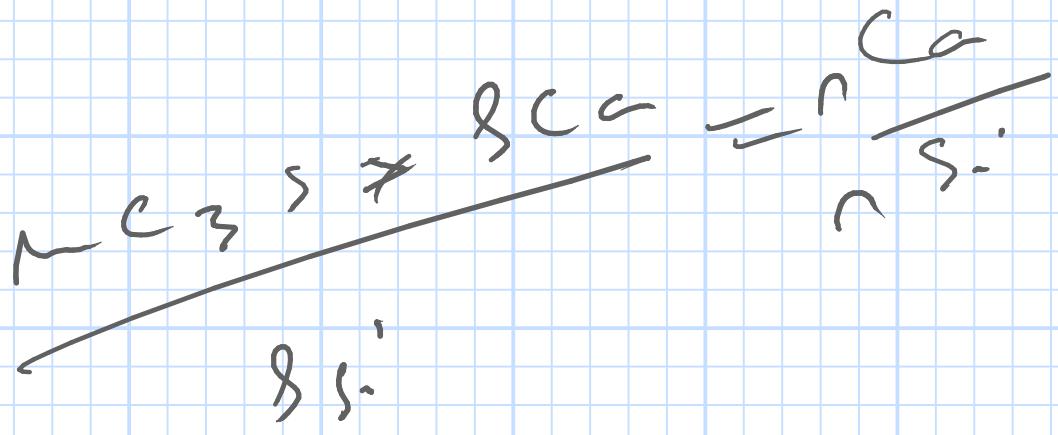
$$C_s = V_i \cdot C_{ref} \frac{t_{PAFs}}{z_{AFref}}$$

!

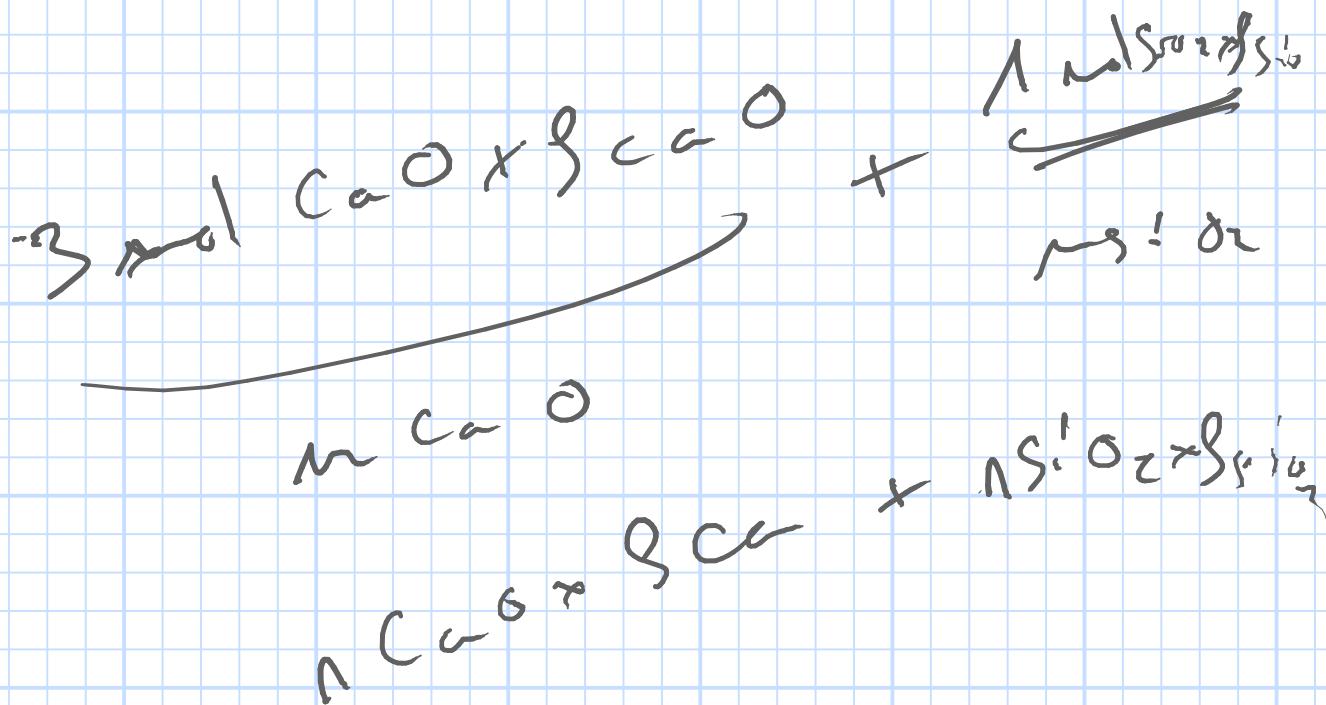
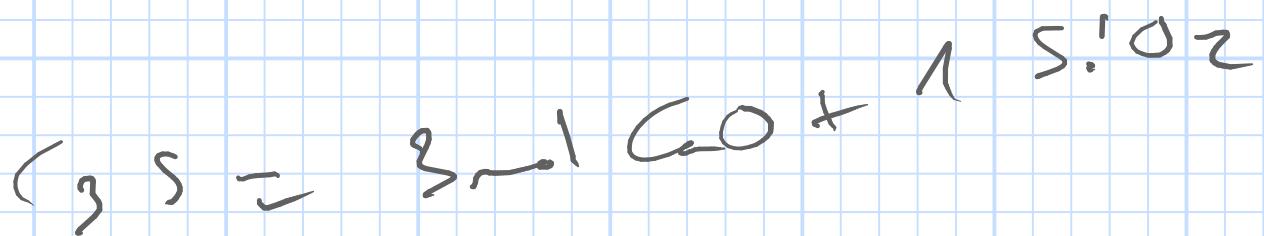
Calcul du z_{AFs}

$$C_s' = C_s^{i=1}$$

jusqu'à



$\Delta H^\circ_f =$



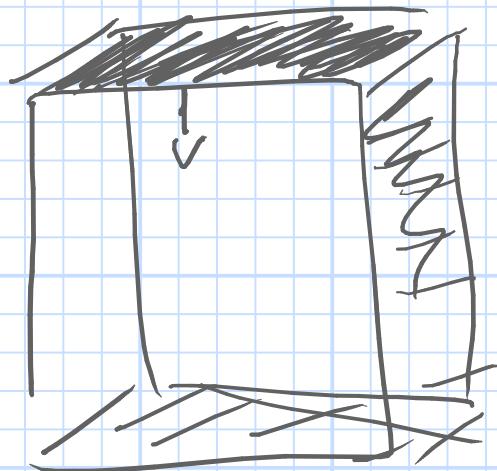
$\Delta H^\circ_f =$

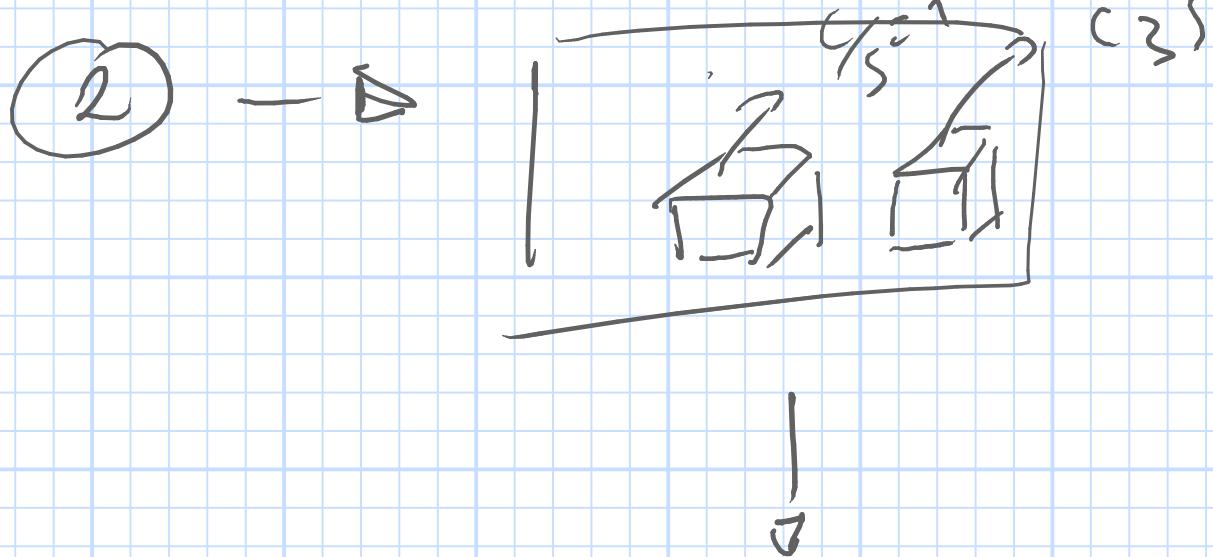
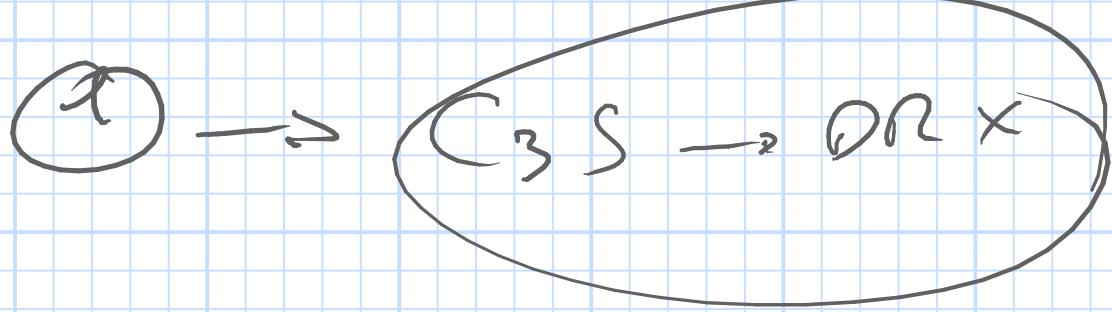
$$n_{CS} = n_{Ca} \times \rho_{Ca} + n_{Si} \rho_{Si}$$

$$\frac{n_{CS}}{\rho_{Ca}} =$$

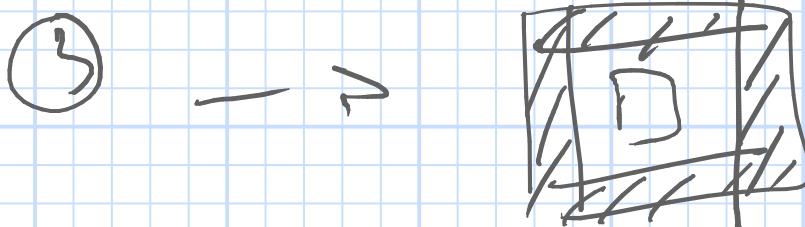
$$\frac{n_{Ca} \times \rho_{Ca} + n_{Si} \rho_{Si}}{n_{Si}}$$

$$\frac{n_{CS} \rho_{Ca}}{\rho_{Si}} = \frac{n_{Ca} \times \rho_{Ca}}{n_{Si}} + \frac{n_{Si} \rho_{Ca}}{n_{Si}}$$





Dr X



Eigent -

termais

fluoride calcium

$$\rightarrow F: 48,67 \quad G = 51,33$$

$$I_F = 118,47 \quad I_G = 210 \text{ cp/ev}$$

Absolute \rightarrow

$$O: 47,7 \quad Na: 8,5 \quad Al: 10,46$$

$$S: 31,85$$

$$I_S: 252 \text{ cp/ev} \quad I_{Na}: 65,6$$

$$I_O: 157,95 \quad I_{Al}: 95,01$$

Ω_{SO} = Ω_1 + Ω_2 Fehler
oxide de l'argile

O: 39,1 + Ω_2 : 60,3

I_C : 146,54 I_{NS} = 870

Pyrite

Fe : 46,42 Si : 53,53

I_{Fe} : I_S : 309

Orthoclase

O	Si	Al	K	Fe	Na
45,8	30,25	8,85	12,85	1,4	0,67

Oxide de cézium

Ce 81,41 O : 18,55

I₀ : 80,6

Test

~~D_g~~ 18064 0,53 } 0,6

S: 156 85 0,416 } 0,4

33754

V₂ A₂ V₁ A₁
5782 11564

V₂ A₂ V₁ A₁
520+ 10915

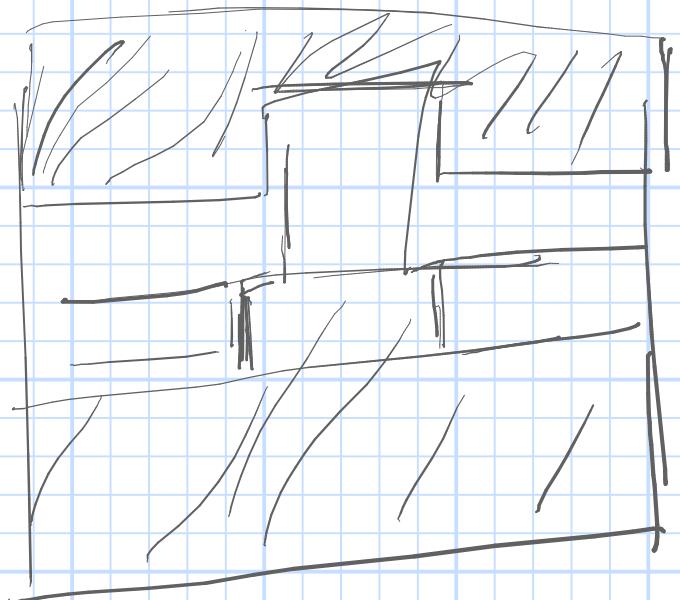
→ 10989

0,92

$$\frac{I_{ref}}{I_{D_S}} =$$

1729

1718



Jeff Quackin

$$\overline{I}_{\text{gimf}} = 182069$$

$$C_{S_i}^{\text{ref}} = \begin{cases} 26,21 & \text{norme} \\ 33,51 & \text{non norme} \end{cases}$$

$$\overline{I}_{S_i}^{\text{ech}} = 18173$$

RS

$$\overline{I_S} = 182\ 037$$

$$\overline{I_0} = 90\ 000$$

$$\overline{I_{Al}} = 641\ 85$$

$$\overline{I_{Nc}} = 39133$$

} 75,455 cps

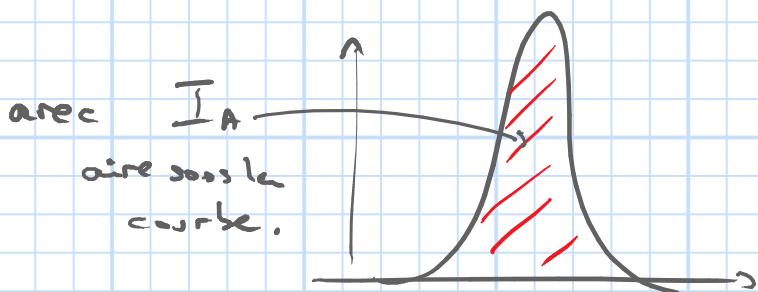
Quantification - RAE

definition du k-ratio

$$k_A = \frac{\bar{I}_A^{\text{ech}}}{\bar{I}_A^{\text{std}}} \quad \text{avec std = elt pur}$$

dans le cas d'un elt std non pur, il faut se ramener à \bar{I}_A^{pur}

$$\bar{I}_A^{\text{pur}} = \frac{\bar{I}_A^{\text{STD}}}{\sum \bar{I}_i^{\text{STD}}} \cdot \bar{I}_A^{\text{STD}}$$



definition du signal \bar{I}_A

$$\bar{I}_A^{\text{gen}} = \frac{n_A^j}{N_A} \cdot \omega_A^j \cdot P_{ij}$$

nombre d'électron par unité de temps

rendement de fluorescence du niveau j

nombre d'ionisation engendrées sur le niveau j de l'atome A

Poids de la raie considérée dans sa série

Calcul de la profondeur de pénétration

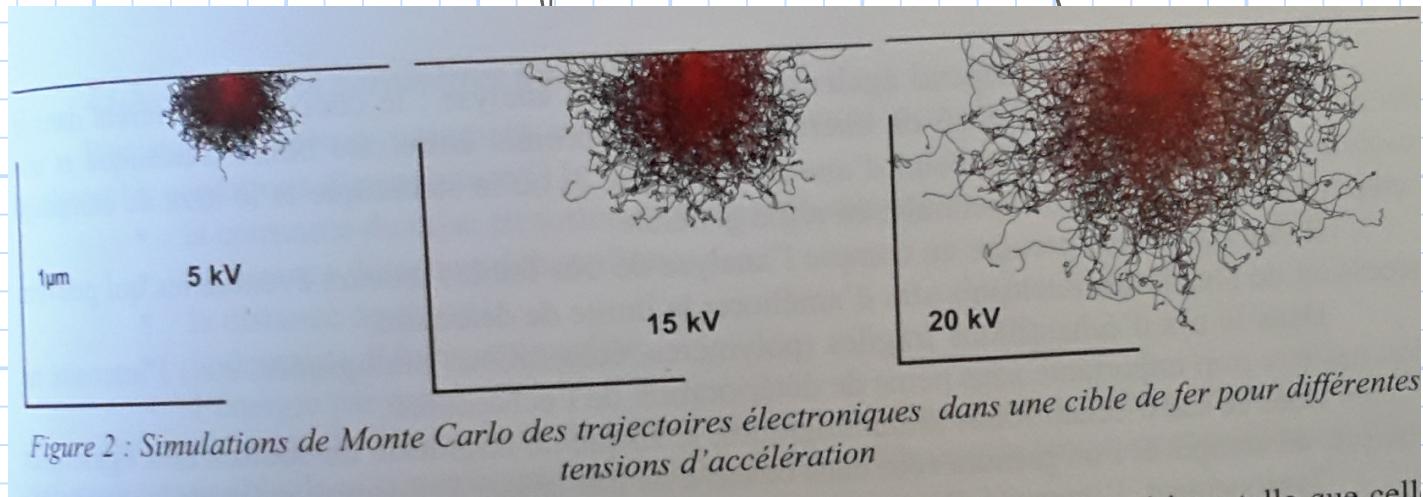


Diagram illustrating the calculation of penetration depth:

$$z = \frac{0,033}{\sum_i \frac{C_i \cdot d_i}{Z_i}}$$

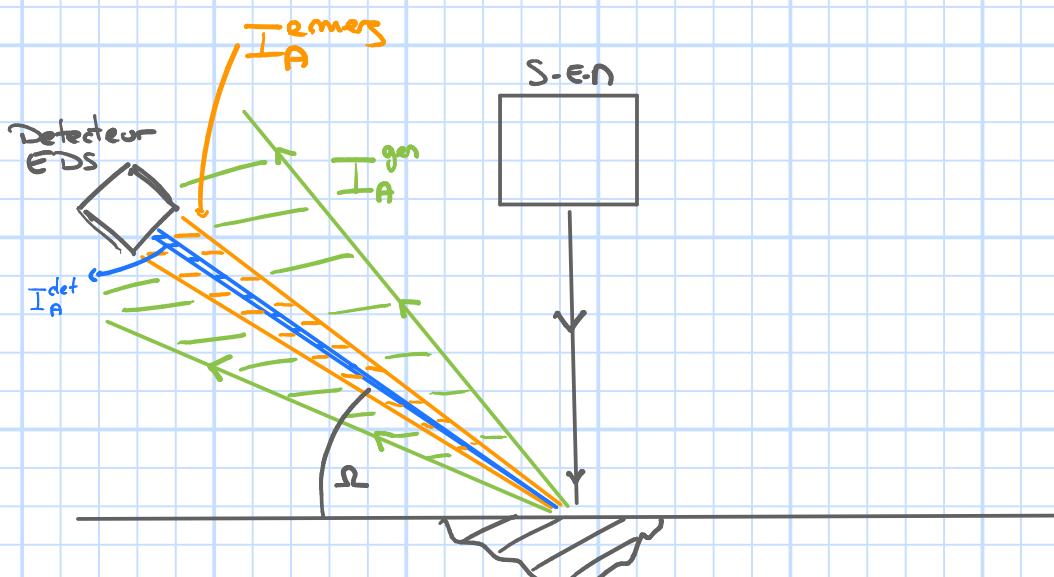
Annotations:

- Tension d'accélération** (Acceleration voltage) points to the top boundary.
- Nombre atomique** (Atomic number) points to Z_i .
- Masse volumique** (Volume mass) points to C_i .
- Mére métal** (Metal matrix) points to the bottom boundary.
- Mére solutique de minéral** (Mineral solution matrix) points to d_i .
- 0** (zero) points to the origin.

Dans le cas d'une raie L et f il faut ajouter un terme pour prendre en compte les possibilités de transfert d'émission entre sous-Niveau

$$I_A^{\text{gen}} = n \cdot N_A^j (1 + P_{\text{cu}}) \omega_A^j P_{i,j}$$

↓
Valeur du renforcement (max ~10%)



Intensité émergente

def → Il s'agit de l'intensité dans la direction du détecteur.

$$I_A^{\text{em}} = f(\Omega, x)$$

$$I_A^{\text{em}} = n \cdot N_A^j (1 + P_{\text{cu}}) \omega_A^j P_{i,j} f(x) (1 + f_c) (1 + f_e) \frac{\Omega}{4\pi}$$

Factor
d'absorption
 Angle solide
de détec^{re}
 contribution
de l'émission
de fluorescence
du fond
continu
 contribution
de l'émission
de fluorescence
des rayons
characteristiques

le facteur d'absorption dépend du paramètre χ avec :

$$\chi = \frac{q}{s} \csc(\theta)$$

cosecante $\frac{1}{\sin \theta}$

angle d'émergence

Coefficient d'absorption massique

l'intensité détectée

$$I_A^{\text{det}} = n \cdot N_A^j (1 + P_{\text{ext}}) w_A^j P_{ij} f(\chi) (1 + f_c) (1 + f_e) \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \epsilon_d$$

rendement spectral du détecteur

analyse avec le moins

Principe \rightarrow si on considère le rapport entre I_A^{ech} et I_A^{tem}
on élimine les variables difficilement calculables ($P_{\text{ext}}, w_A, P_{ij}, \Omega, n$)

$$k_{\text{ratio}_A} = \frac{\frac{[I_A^{\text{det}}]_{\text{ech}}}{[I_A^{\text{det}}]_{\text{tem}}}}{\frac{[N_A^j f(\chi) (1 + f_c) (1 + f_e)]_{\text{ech}}}{[N_A^j f(\chi) (1 + f_c) (1 + f_e)]_{\text{tem}}}} =$$

Si on suppose le témoin pur, on peut lier le k-ratio à son titre massique via la relation

$$k_A = \frac{C_A [Z] \cdot [A] \cdot [F]}{Nbre Atom}$$

Fluorescence
rapport de l'émission
secondaire émergent
de l'échantillon et du témoin

Absorptio
rapport entre la fraction
non absorbée entre l'échantillon
et le témoin

titre
massique

Nbre Atom
rapport des production
d'ionisat° primaire
entre l'échantillon et le témoin

La procédure Z.A.F

$$k_{ratio} = \frac{\frac{[I_A]_{ech}}{[I_A]_{tém}}}{\frac{[I_A]_{ech}}{[I_A]_{tém}}} = \frac{[N_A f(Z)(1+f_e)(1+f_c)]_{ech}}{[N_A f(Z)(1+f_e)(1+f_c)]_{tém}}$$

?

$$k_A = C_A [Z] \cdot [A] \cdot [F]$$

$$N_A \rightarrow C_A$$

Par définition $\rightarrow dN_A^j =$

$$dN_A^j = N_A \cdot Q_A^j (\bar{e}) ds$$

Nbre d'atome A
parcour
ds d'un électron

Nbre moyen d'ionisat°
de niveau j
sur un parcours

section efficace
d'ionisation
d'NRSE

or

$$n_A = \frac{C_A}{A} \frac{N_0}{\text{masse atomique}}$$

Nbre d'Avogadro
titre massif

$$\Rightarrow dN_A^j = C_A \frac{N_0}{A} \cdot Q_A^j(E) dgs$$

En intégrant Entre E_0 et E_j

$$N_A^j = C_A \frac{N_0}{A} \int_{E_0}^{E_j} \frac{Q_A^j(E)}{dE/dgs} dE$$

NRJ initial ($\sim 15 \text{ keV}$)
 E_0
 E_j
NRJ du seuil d'excitation considéré

$$N_A^j = C_A \cdot \frac{N_0}{A} \cdot \frac{1}{S}$$

Loi de Worthington-Tomlinson

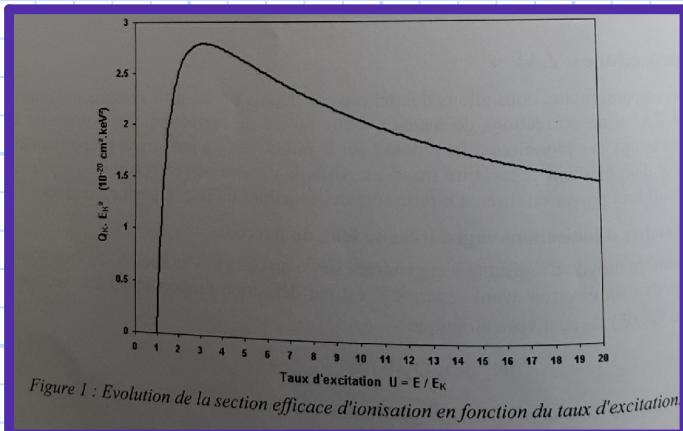
coefficent lié à la couche électronique j

$$Q_A^j(E) = \frac{b_j}{E_j^2} \frac{\ln(U)}{U} \rightarrow \frac{E}{E_j}$$

Loi de Bethe

$$\frac{dE}{dss} = -2\pi e^4 z \cdot \frac{N_0}{A} \cdot \frac{1}{E} \ln \left[1,166 \frac{E}{J} \right]$$

potentiel moyen de ionisation
 $J = 11,5 \cdot z \text{ en eV}$



Perte par retrodiffusion

Une partie des électrons incident sont retrodiffusés. La perte d'ionisation associée est prise en compte par la variable R (comprise entre 0 et 1)

$$N_A^j = C_A \cdot \frac{N^0}{A} \cdot \frac{R}{S}$$

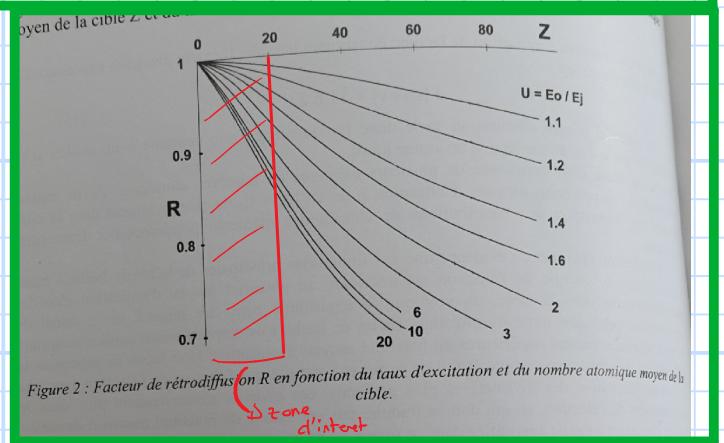
$$R = 1 - \frac{\int_{E_j}^{E_0} \frac{Q_A^j(E)}{dE/ds} E_0 dW}{\int_{E_j}^{E_0} \frac{Q_A^j(E)}{dE/ds} dE}$$

NRJ réduite par rapport à E_0 : E_j/E_0

Fraction d'électron retrodiffusé (Δ = fraction d'absorption): w_j

NRJ réduite par rapport à E_j : E_0/E_j

r_g : expression ci-dessus
complexe... souvent il s'agit d'un système polynomial en U et Z \Rightarrow



Absorption rayonnement

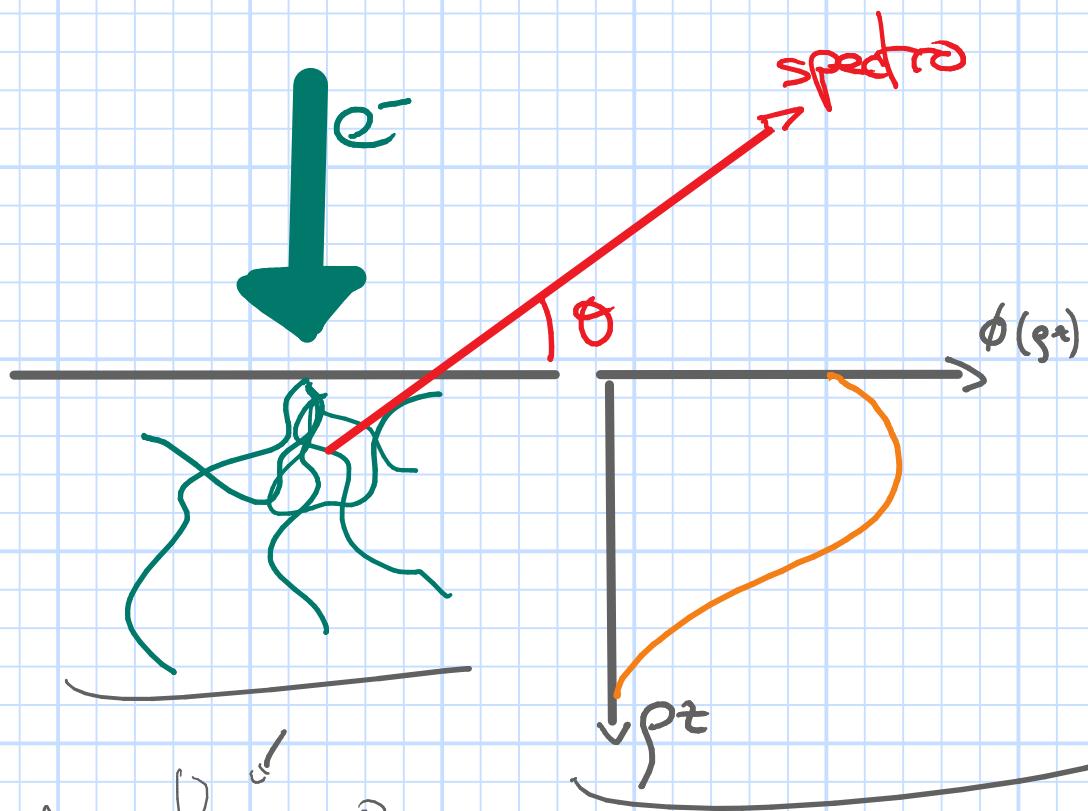


schéma d'une perte de diffusion

distribution en profondeur du rayonnement. (modèle de Ph. Hillot)

on considère :

le facteur d'absorption dpd du paramètre X avec :

$$X = \frac{1}{\csc(\theta)} \quad \begin{array}{l} \text{cosecant } \frac{1}{\sin \theta} \\ \text{angle d'émergence} \end{array}$$

Coefficient d'absorption massique

Modèle de correction de P. L'libert

$$F(x) = \frac{1}{\left(1 + \frac{x}{\sigma}\right)\left(1 + \frac{h}{1+h}x\right)}$$

Modèle de
duncumb et shield
(loï de lenard)

$$\sigma = \frac{4,5 \cdot 10^5}{\epsilon_0^{1,65} - \epsilon_j^{1,65}}$$

cf Document 1964

$$x = \frac{\eta}{\sigma} \csc(\theta)$$

coefficient de correction
angle d'émergence

coefficent d'absorption
massique

→ cf → Heinrich 1966

$$h = 1,2 \frac{\lambda}{Z}$$

λ → longueur d'onde
Z → numéro atomique
mass atomique

effet de Fluorescence