

Concentration calculation of sample

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

$$② \quad C_s = K C_{\text{ref}}$$

done $K_A = \frac{I_A}{I_{\text{ref}}}$

$$K_B = \frac{I_B}{I_{\text{ref}}}$$

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

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

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

Or on peut faire l'hypothèse que
 $C_i \Rightarrow I_i \quad \checkmark!$

donc si on considère que $C_{ref} = C_{ref}$

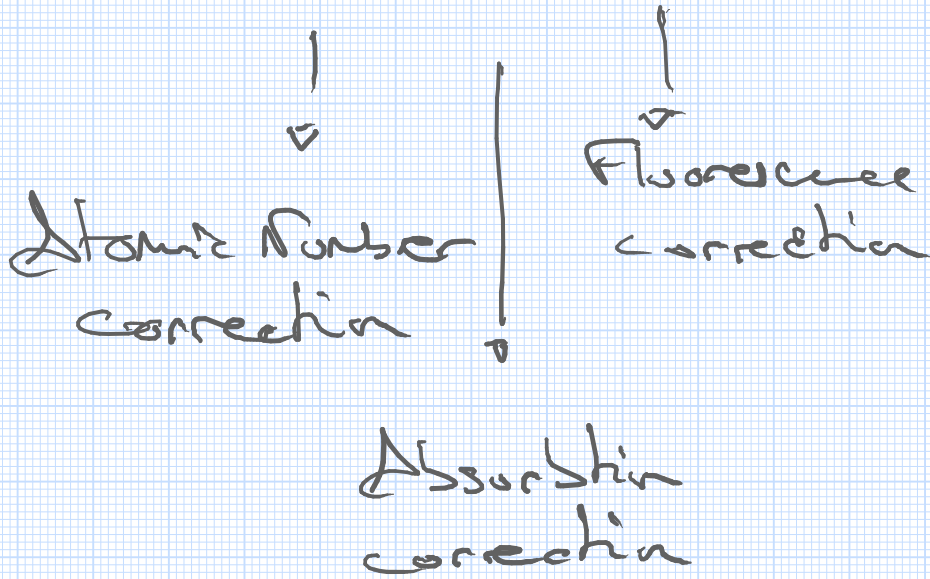
$$\Rightarrow I_{ref} = I_{ref}$$

$$\text{et donc } \boxed{\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B}}$$

Avec 7.A.F

$$C_S = K C_{ref} \cdot \frac{Z_{AFS}}{Z_{AFref}}$$

Z . A . F



Atomic Number correction Z

2 pb ① → le nb d'électron rétrodiffuser augmente avec Z.

② → ⊕ Z est important ⊕ l'électron incident perd de l'énergie

correction

① →

Absorption correction A

La probabilité qu'un rayonn x est dépendant
des autres elts et de leur NR3 de ionization
ceci est pris en compte au travers de
le μ_{AC} matrix

more absorption coefficient matrix

⚠ μ_{AC} de Si^{V_K} sur $Ca^{K_{\alpha}}$
 \neq de μ_{AC} de $Ca^{K_{\alpha}}$ sur Si^{V_K}

par ex : μ_{AC} Fe K_{α} par Cr est de 454,8
 μ_{AC} Cr K_{α} par Fe est de 71

Xray Fe K_{α} sera très impacté par Ca

Xray Cr K_{α} sera peu impacté par Fe

Fluorescence correction

Des rayons X des électrons on peut déclencher la capacité de produire un second rayon parasite. Ce phénomène s'appelle fluorescence, il apparaît lorsque le rayon primaire d'un elt est proche de l'énergie critique de ionisation d'un autre elt.

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

capable de fluorer $\text{Cr-K}\alpha$ ($E_c = 5,99 \text{ keV}$)

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

ne peut fluore $\text{Fe-K}\alpha$ ($E_c = 7,11 \text{ keV}$)

finalment

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

par le calcul de z_{AF}

- ① Estimation du % atn à sans correction z_{AF}

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

- ② Calcul du z_{AFS}

- ↙ Estimation du % atn

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

- ↘ Calcul du z_{AFS}

jusqu'à

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

$$\frac{n_{C_3S} \times 8Ca}{8Si} = \frac{n_{Ca}}{n_{Si}}$$

$$37\% =$$

$$C_3S = 3 \text{ mol } CaO + 1 \text{ SiO}_2$$

$$\frac{3 \text{ mol } CaO \times 8CaO}{n_{CaO}} + \frac{1 \text{ mol SiO}_2 \times 8SiO_2}{n_{SiO_2}}$$

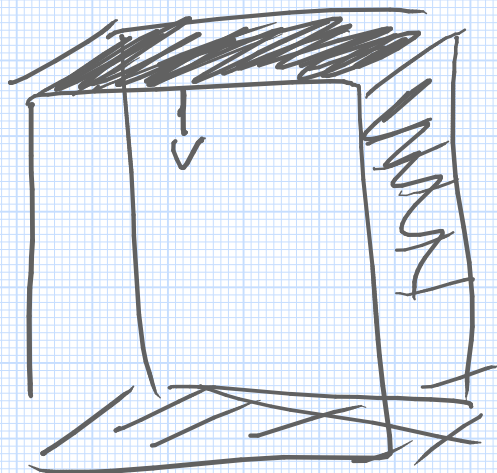
$$n_{CaO} \times 8Ca + n_{SiO_2} \times 8SiO_2$$

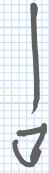
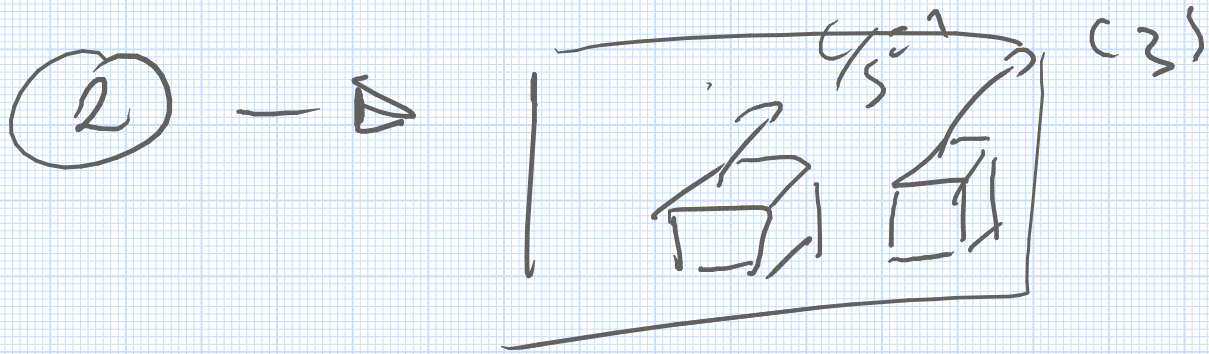
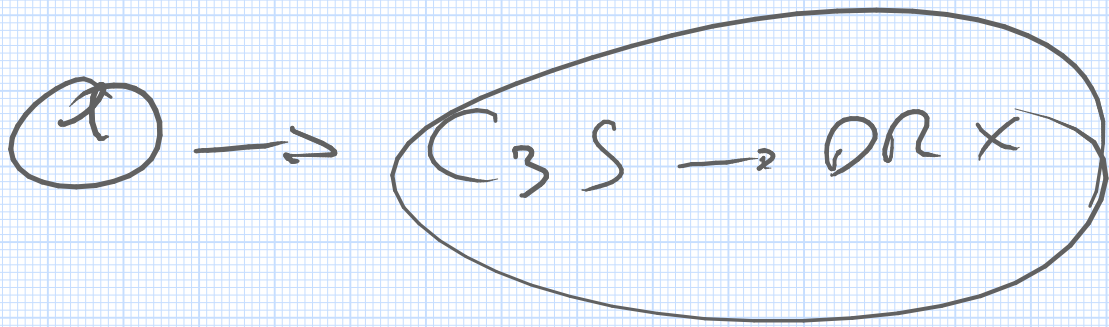
$$n_{C_3S} =$$

$$m_{C_3S} = n_{Ca} \times \rho_{Ca} + n_{Si} \rho_{Si}$$

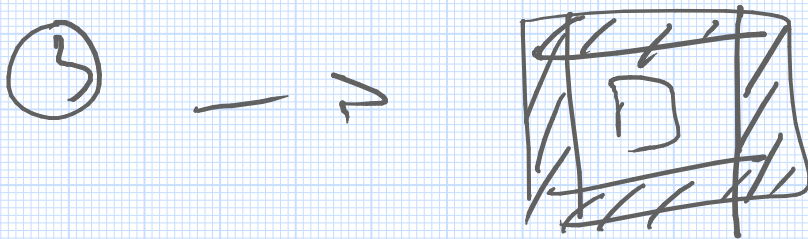
$$\frac{m_{C_3S} \rho_{Ca}}{\rho_{Si}} = \frac{n_{Ca} \times \rho_{Ca} \times \rho_{Ca}}{\rho_{Si}} + \frac{n_{Si} \cancel{\rho_{Si}} \rho_{Ca}}{\cancel{\rho_{Si}}}$$

$$\frac{m_{C_3S} \rho_{Ca}}{\rho_{Si}} = \frac{n_{Ca} \times \rho_{Ca}^2}{\rho_{Si}} + \frac{n_{Si} \rho_{Ca} \rho_{Si}}{\rho_{Si}}$$





DRX



Esprit

termions

fluorure de calcium

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

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

Albite

$$O: 48,7 \quad Na: 8,5 \quad Al: 10,46$$

$$Si: 31,85$$

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

$$I_O: 157,25 \quad I_{Al}: 95,01$$

AgO → Δ ^{error}
oxide de l'argent

O: 39,7

Ag: 60,3

I_O: 146,54

I_{Ag} = 370

Pyrite

Fe: 46,47 S: 53,53

I_{Fe}:

I_S: 309

Orthoclase

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

Oxide de cerium

Ce 81,41

O : 18,59

I_o : 80,8

Test

Reg 18064 0,53 } 0,6
 S: 156 85 0,46 } 0,4
 33754

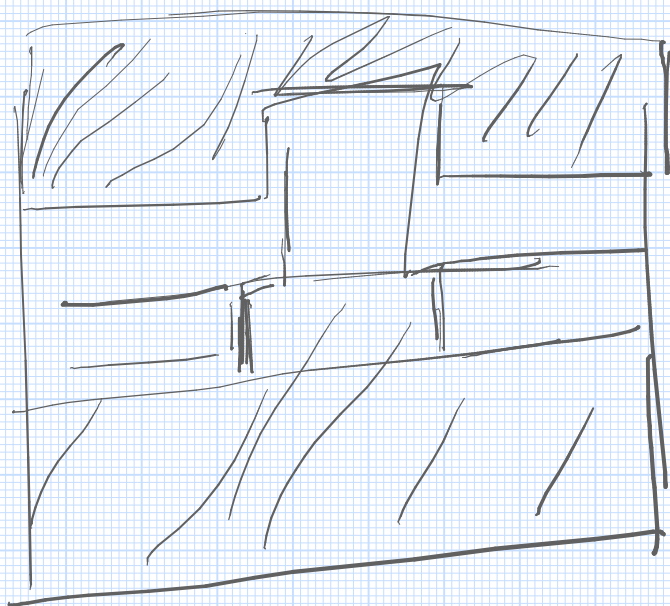
V₁ A₂ V₁ A₁
 5782 11564
 V₁ A₂ V₁ A₁
 5207 10415
 10989

0,92

$$\frac{I_{ref}}{I_{D5}} =$$

1729

1718



test quark

$$I_{\text{quark}} = 182069$$

$$C_{S_i}^{\text{ref}} = \begin{pmatrix} 26,21 & \text{normé} \\ 33,91 & \text{non normé} \end{pmatrix}$$

$$I_{S_i}^{\text{ech}} = 18173$$

ref

$$I_{Si} = 182037$$

$$I_O = 90100$$

$$I_{Al} = 64185$$

$$I_{Wc} = 39133$$

$\Rightarrow 1,455 \text{ cps}$

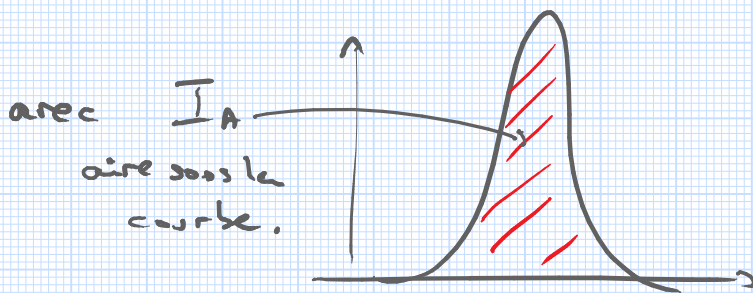
Quantification - IAE

definition du k-ratio

$$k_A = \frac{I_A^{ech}}{I_A^{std}} \quad \text{avec std = elt pur}$$

dans le cas d'un elt std non pur, il faut se ramener à I_A^{pur}

$$I_A^{pur} = \frac{I_A^{std}}{\sum I_i^{std}} \cdot I_A^{std}$$



definition du signal I_A

$$I_A^{gen} = N_A^j \cdot \omega_A^j \cdot P_{ij}$$

nbre d'électron
par unité de temps

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

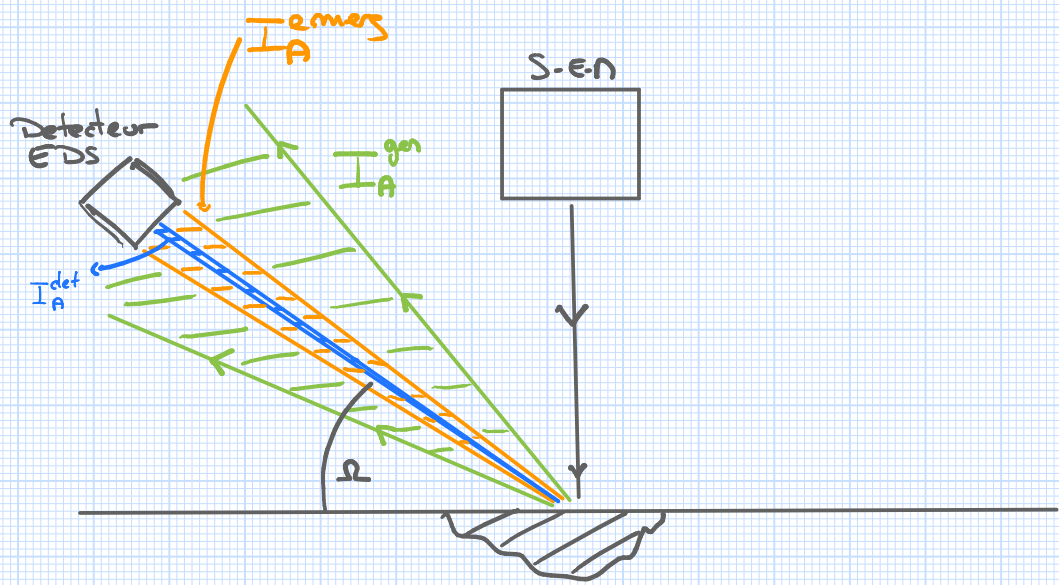
rendement de fluorescence
du niveau j

Poids de la raie
considérée dans sa série

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

$$I_A^{gen} = n \cdot N_A^j (1 + P_{cr}) \omega_A^j P_{ij}$$

↓
valeur du
renforcement
(max ~ 10%)



Intensité émergente

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

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

$$I_A^{em} = n \cdot N_A^j (1 + P_{cr}) \omega_A^j P_{ij} \underbrace{f(x)}_{\text{facteur d'absorption}} \underbrace{(1 + f_c)}_{\text{contribution de l'émission de fluorescence du fond continu}} \underbrace{(1 + f_e)}_{\text{contribution de l'émission de fluorescence des raies caractéristiques}} \frac{\Omega}{4\pi}$$

↖ Angle solide de détecteur

le facteur d'absorption dpd du paramètre χ avec :

$$\chi = \frac{\mu}{\rho} \cos(\theta) \quad \text{avec } \cos(\theta) = \frac{1}{\sin(\theta)}$$

coefficient d'absorption massique

angle d'émersion

Intensité détectée

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

rendement spectral du détecteur

Analyse avec témoin

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

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

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

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

titré massique (pointing to C_A)
 Nbre Atm (pointing to $[Z]$)
 rapport des productions d'ionisations primaires entre l'éch et le témoin (pointing to $[Z]$)
 Absorptio (pointing to $[A]$)
 rapport entre la fraction non absorbée entre l'éch et le témoin (pointing to $[A]$)
 Fluorescence (pointing to $[F]$)
 rapport de l'émission secondaire émergent de l'éch et du témoin (pointing to $[F]$)

la procédure Z.A.F

$$k_{ratio} = \frac{[I_A]_{ech}^{def}}{[I_A]_{tem}^{def}} = \frac{[N_A f(x) (1+f_e) (1+f_g)]_{ech}}{[N_A f(x) (1+f_e) (1+f_g)]_{tem}}$$

?

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

$N_A \rightarrow C_A$

Par définition $\rightarrow dN_A^j = N_A \cdot Q_A^j(E) ds$

Nbre moyen d'ionisations de niveau j sur un parcours ds (pointing to dN_A^j)
 Nbre d'atome A (pointing to N_A)
 section efficace d'ionisation d'NRJ E (pointing to $Q_A^j(E)$)
 parcours ds d'un electron (pointing to ds)

or

$$n_A = \underbrace{C_A}_{\text{titre massique}} \frac{\underbrace{N_0}_{\text{Nbre d'Avogadro}}}{\underbrace{A}_{\text{masse atomique}}}$$

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

En integrant entre E_0 et E_j

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

NRS initial ($\sim 15 \text{ keV}$) $\rightarrow E_0$

NRS du seuil d'excitation considéré $\rightarrow E_j$

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

loi de Worthington-Tomlin

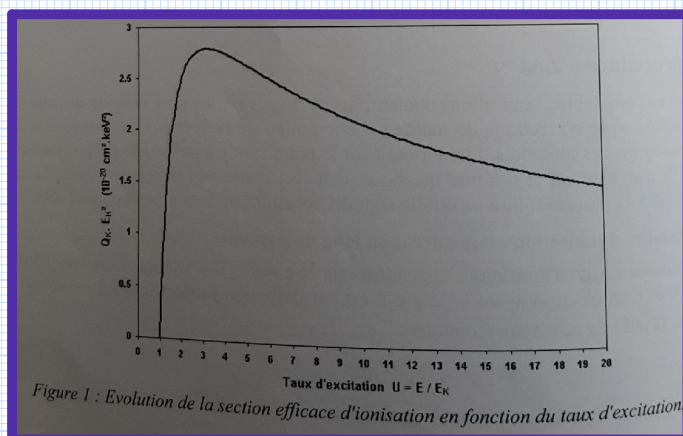
coefficient lié à la couche électronique j

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

loi de Bethe

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

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



Perte par retrodiffusion

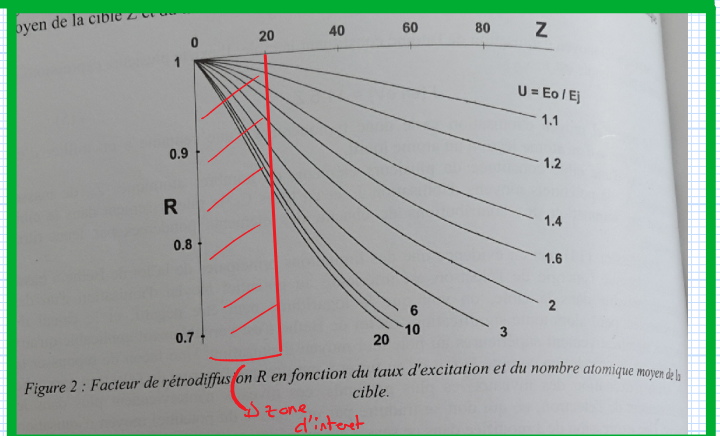
Une partie des electrons incident sont retrodiffuser. la perte d'ionisation associe est prise en compte par la variable R (compris entre 0 et 1)

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

$$R = 1 - \frac{\int_1 \frac{dw}{dw} \frac{Q_A^d(E)}{dE/dps} E_0 dw}{\int_{E_d}^{E_0} \frac{Q_A^d(E)}{dE/dps} dE}$$

$NRS \text{ reduite par } E_j/E_0$
 w_j
 $\frac{dw}{dw}$
 $Q_A^d(E)$
 dE/dps
 E_0
 $NRS \text{ reduit } E/E_0$
 E_d
 fraction d'electron retrodiffuser
 ($\Delta \neq$ facteur de retrodiffusion)

rg : expression ci-dessus
complexe... souvent il
s'agit d'un ajustement polynomial
en u et z \rightarrow



Absorption rayonnement

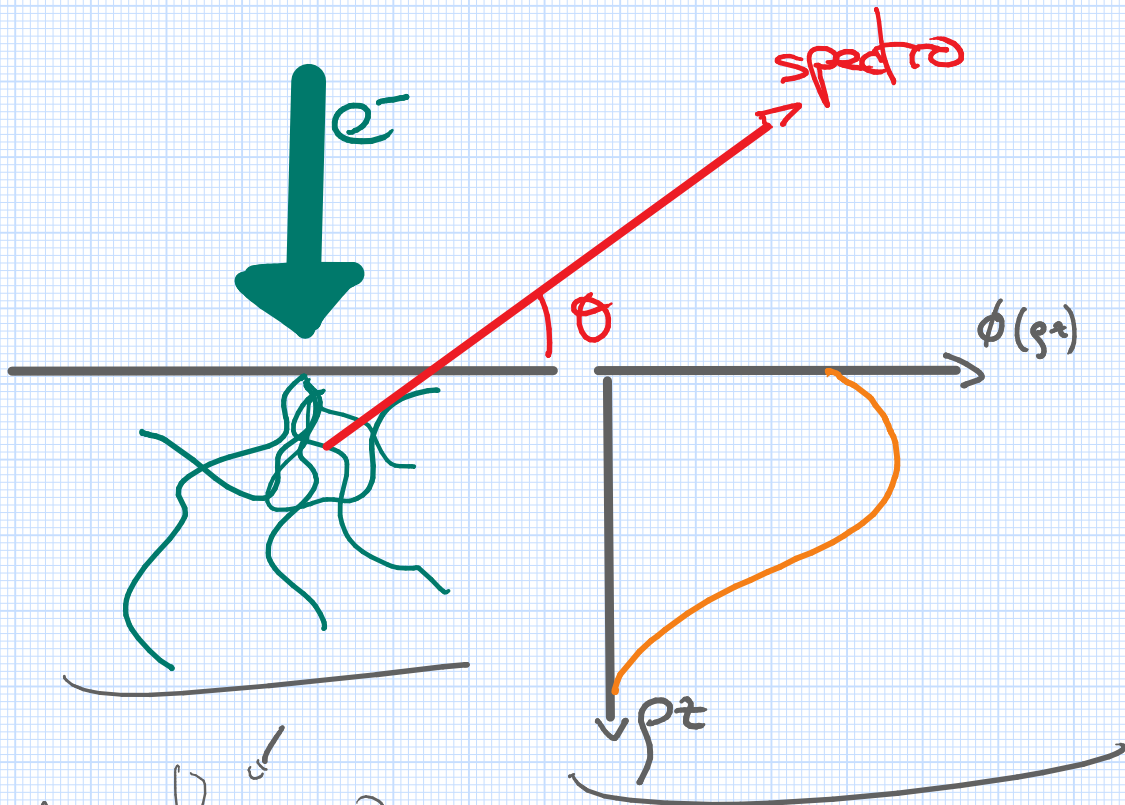


schéma d'une poire de diffusion

distribution en profondeur du rayonnement. (modèle de Pihlbo)

on considère :

le facteur d'absorption dpd du paramètre χ avec :

$$\chi = \frac{\mu}{s} \cos(\theta)$$

coefficient d'absorption massique

coefficient $\frac{1}{s \sin \theta}$

angle d'émergence

Modele de correction de P. W. Libert

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

Modificateur de
duncomb et Shield
(loi de Lenard)

$$\sigma = \frac{4,5 \cdot 10^5}{E_0^{1,65} - E_j^{1,65}}$$

cf. Duncomb et al 1964

$$x = \frac{\mu}{s} \cos(\theta)$$

coefficient d'absorption
massique

coefficient $\frac{1}{s \cdot \sigma}$

angle
d'emergence

cf. Heinrich 1966

$$h = 1,2 \frac{A}{Z^2}$$

→ Masse atomique

numero atomique

effet de Fluorescence

