



Microanalyse WDS du signal détecté au k-ratio

Guillaume WILLE
BRGM - Direction des laboratoires

Introduction

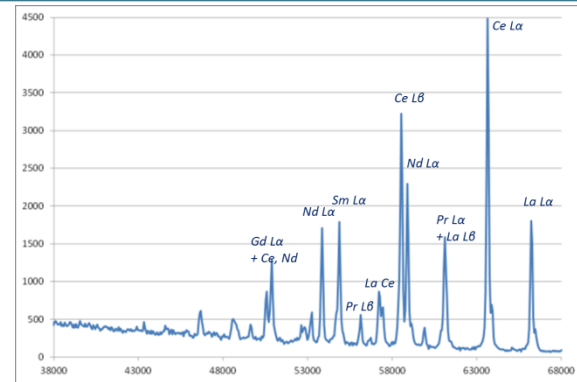
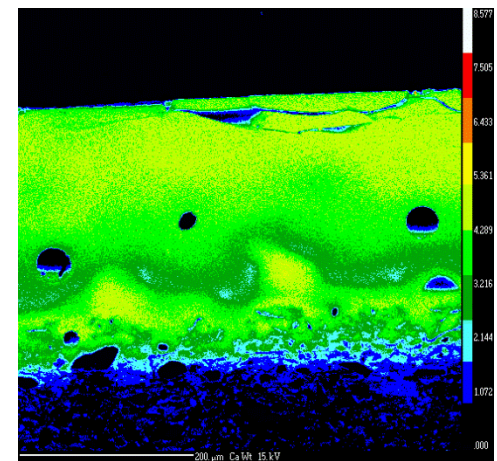


TABLE 2. CHEMICAL COMPOSITIONS OF THE REYRAN B3-1 AND B3-2 BASALTS

Description Sample no.	Locality B3-1			Locality B3-2		
	Amygdule-free basalt B3-1 a	Amygdule-rich basalt B3-1 b	Host basalt (amygdules removed) B3-1 c	Separated amygdules B3-1 d	Amygdule-free basalt B3-2 a	Amygdule-rich basalt B3-2 b
SiO ₂ (wt.%)	53.30	49.00	53.10	20.60	52.00	53.30
TiO ₂	1.86	1.98	2.19	0.05	1.82	1.72
Al ₂ O ₃	14.75	15.45	16.50	8.72	14.05	12.55
Fe ₂ O ₃ T	6.69	7.95	7.32	14.90	11.00	8.72
MnO	0.30	0.10	0.07	0.33	0.14	0.10
MgO	4.41	8.64	6.51	11.05	7.77	7.41
CaO	8.83	3.87	1.99	17.75	2.60	4.44
Na ₂ O	3.47	5.85	6.75	0.23	3.20	4.66
K ₂ O	1.74	0.12	0.17	0.11	0.53	0.43
P ₂ O ₅	0.43	0.42	0.48	<0.01	0.37	0.35
LOI	5.08	7.30	5.42	23.10	5.91	7.02
Total	100.86	100.68	100.50	96.84	99.39	100.70

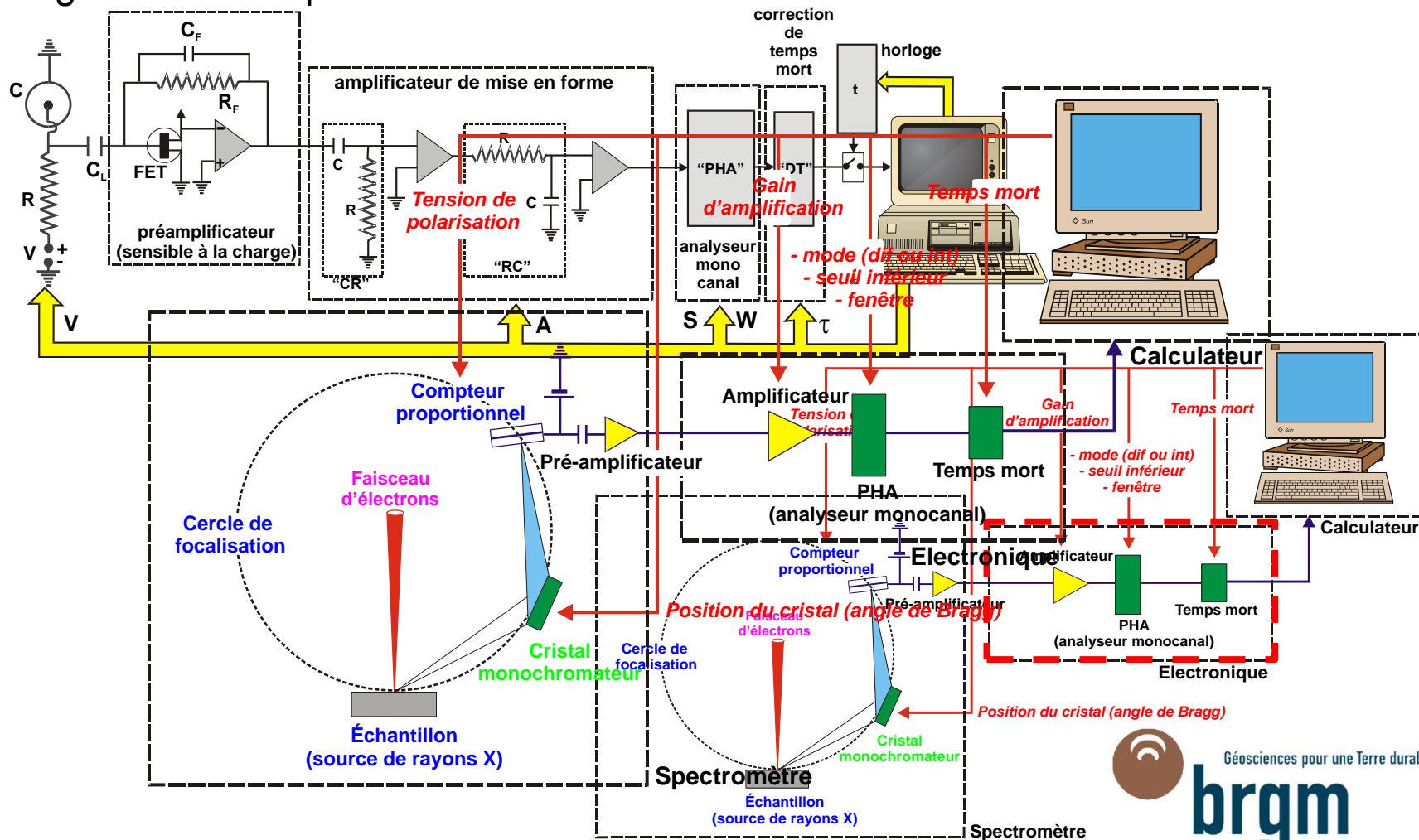


Direction des laboratoires

mercredi 30 novembre 2016

La chaîne de comptage

La chaîne de comptage convertit le signal électrique issu du spectromètre, en signal utilisable par le ordinateur.



Choix du cristal monochromateur

Cristal	Formule chimique	Plan (hkl)	2d (Å)	Domaine*				
				λ (Å)	E (KeV)	K	L	M
LiF	LiF	200	4.0267	0.84-3.30	3.75-14.76	Sc - Sr	Te - U	
PET	C ₅ H ₁₂ O ₄ Pentaerythritol	002	8.74	1.82-7.16	1.73-6.81	Si - Fe	Sr - Ho	W - U
TAP	C ₈ H ₅ O ₄ Tl Thallium acid phthalate	10 -11	25.75	5.36-21.10	0.59-2.31	F - P	Mn - Mo	La - Hg

* Peut varier selon les caractéristiques du spectromètre

Relation de Planck-Einstein

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$h \approx 6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Analytical ranges of crystals

	2d (nm)	6 C	14 Si	22 Ti	30 Zn	38 Sr	46 Pd	54 Xe	62 Sm	70 Yb	78 Pt	86 Rn
TAP	2.576	80O	15P	24Cr	41Nb	48Pd	78Au					
TAPH	2.576	9F	13Al	24Cr	35Br	47Ag	70Yb					
PET	0.8742	13Al	25Mn	36Kr	65Tb	70Yb						
PETL	0.8742	14Si	24Cr	36Kr	62Sm	71Lu						
PETH	0.8742	14Si	22Ti	37Rb	56Ba	72Hf						
LIF	0.4027	19K	37Rb	48Cd								
LIFL	0.4027	20Ca	38Br	50Sn	87Fr							
LIFH	0.4027	20Ca	31Ga	50Sn	79Au							

K α , β

L α , β

M α , β , γ

Direction des laboratoires

doc. JEOL



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Choix du cristal monochromateur

Pour les grandes longueurs d'onde ($> 10 \text{ \AA}$, soit $< 1.24 \text{ keV}$)

Cristal	Formule chimique	2d (Å)	Domaine				
			λ (Å)	E (KeV)	K	L	M
ODPb ¹	(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ Pb ²⁺	100	22-82	0.15-0.56	B-O	Ca-V	
2	W / Si	45	9-36	0.34-1.38	N-F	Sc-Se	La-Ho
2	W / Si	60	12-48	0.26-1.03	C-F	Ca-Zn	La-Nd
2	Ni / C	95	19-76	0.16-0.65	B-O	Ca-Mn	
2	Mo / B ₄ C	150	30-120	0.10-0.41	Be-B	Ca-Sc	
2	W / Si	30	7-11	1.10-1.70	Mg-Al	Ga-Rb	Eu-Lu
2	Cr/Sc	80	25-69	0.18-0.50	(B)-C-N	Ca-Ti	

1- stéarate de plomb (C₈H₁₆/COO-Pb-COO/C₈H₁₆) obtenu par une technique de Blodgett-Langmuir
 2-multicouche (métal lourd/léger) obtenu par dépôts successifs

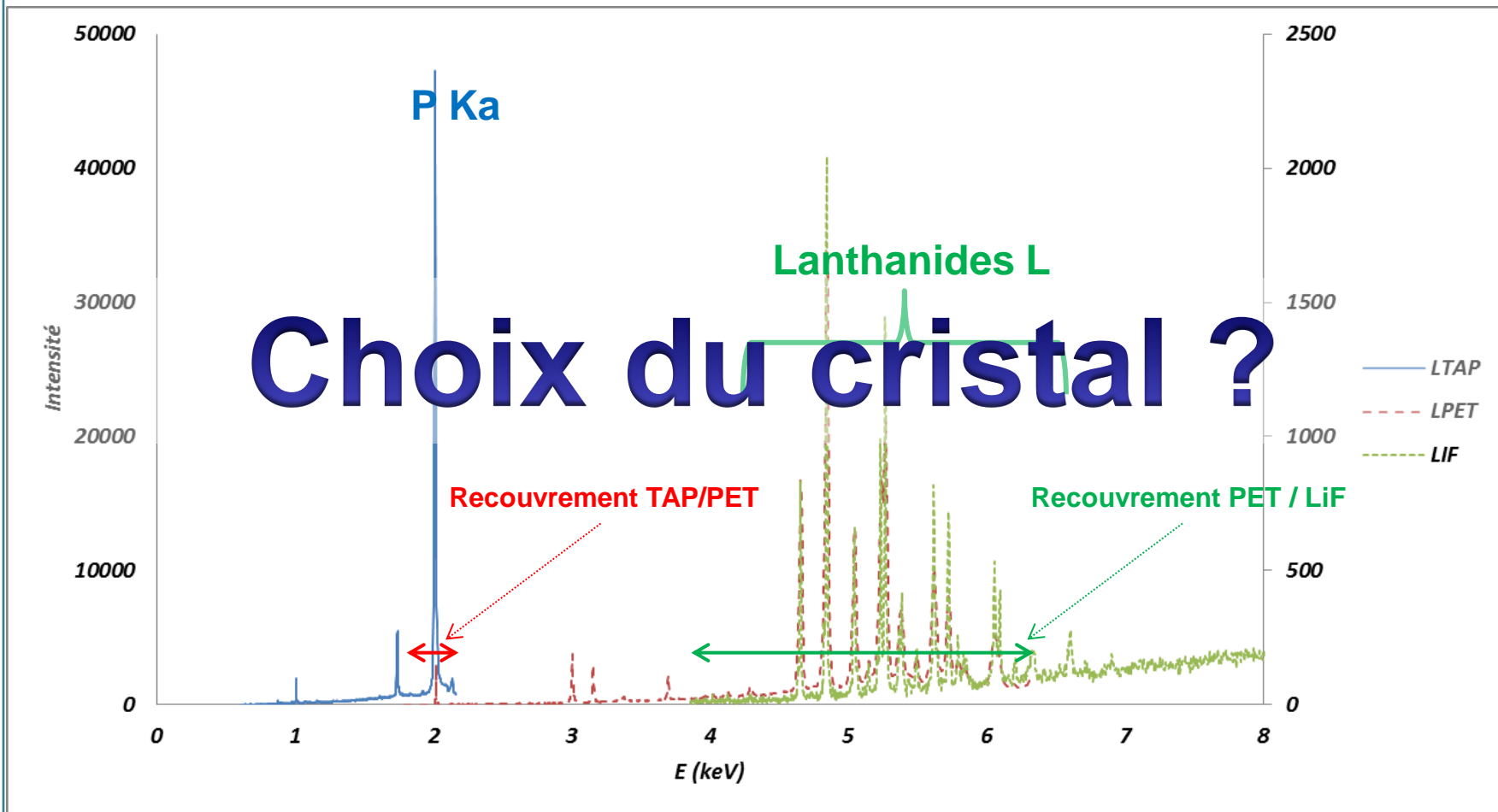


Direction des laboratoires

mercredi 30 novembre 2016

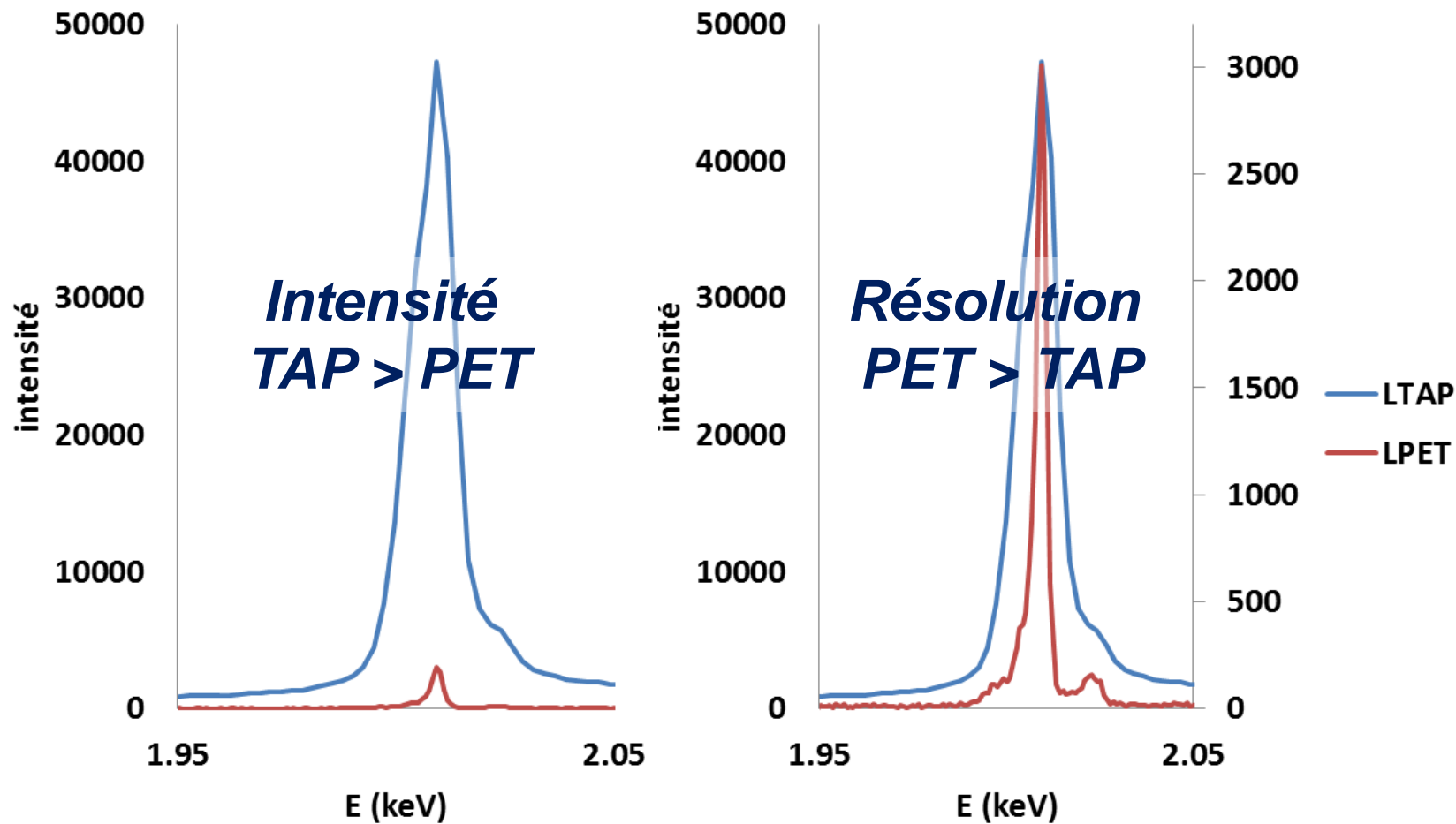
Choix du cristal monochromateur

Spectre WDS d'une monazite (phosphate de terres rares)



Choix du cristal monochromateur

Spectre WDS d'une monazite - Phosphore $K\alpha$

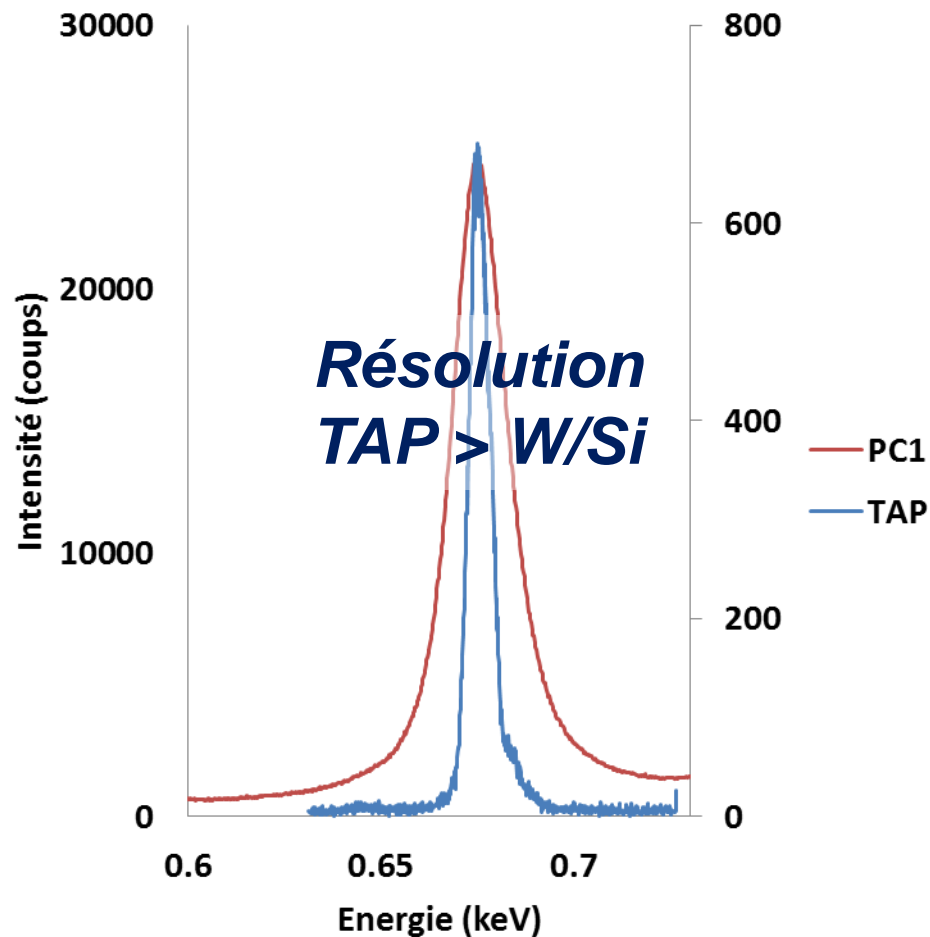
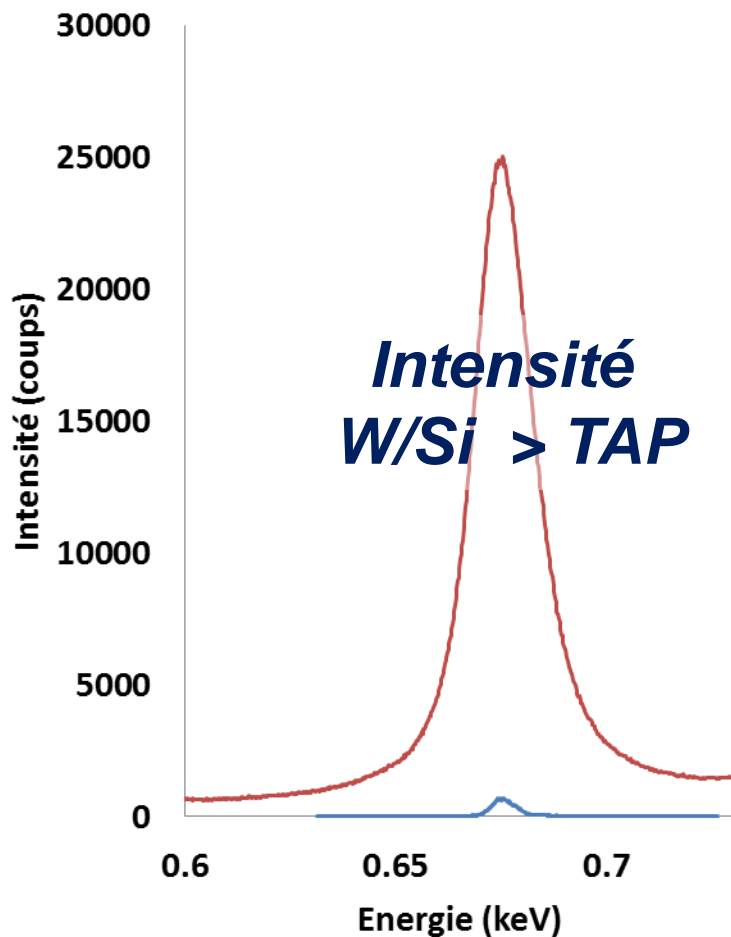


ibte

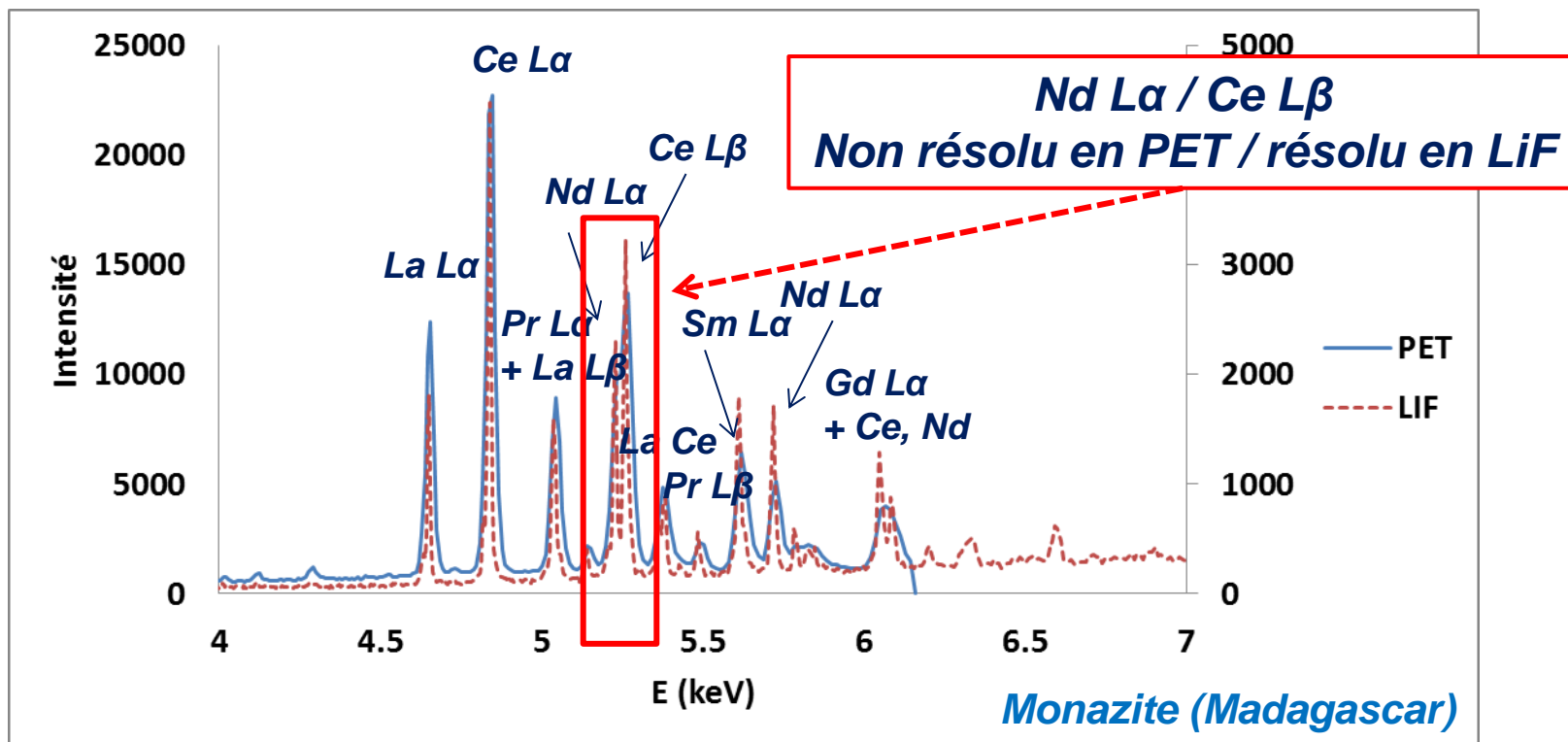


Choix du cristal monochromateur

Cas des raies de basse énergie - exemple du fluor sur W/Si ($2d = 60 \text{ \AA}$)



Choix du cristal monochromateur



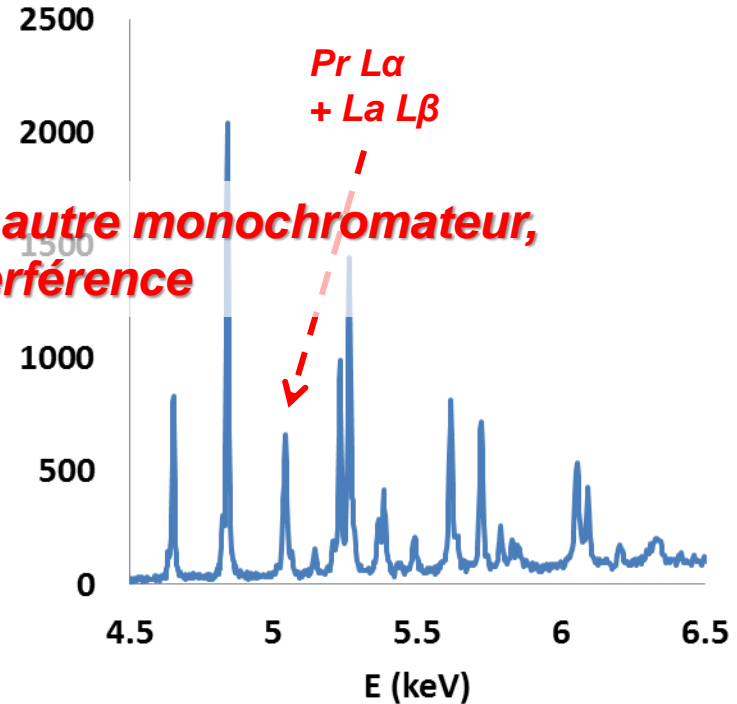
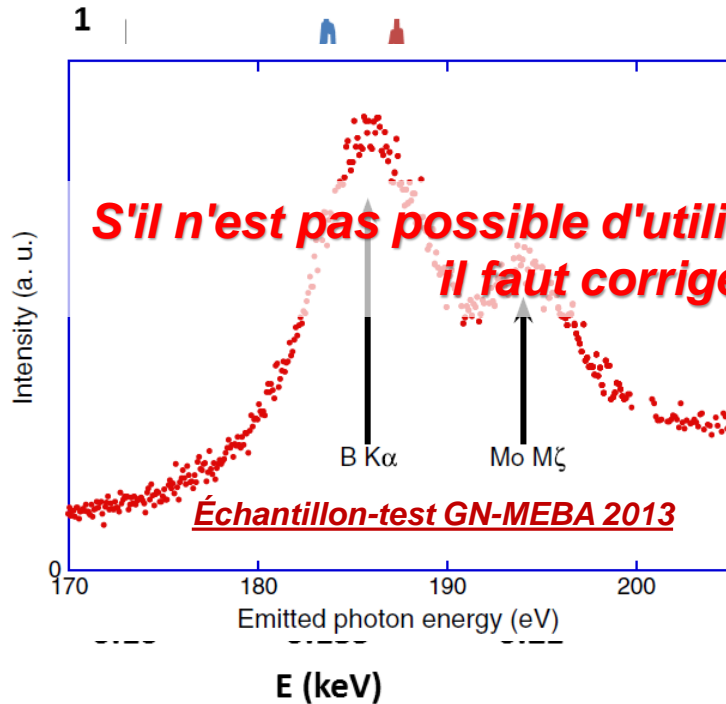
Cristal 2d plus petit → meilleure résolution
Résolution des interférences

Cristal 2d plus grand → meilleure sensibilité
Traces, faibles teneurs

Interférences en WDS

3 types d'interférences:

- Interférences pic / pic et pic / fond continu
- Interférences pic / ordre multiple
- Interférence pic / satellite et fond continu / satellite



Monazite
Interférences lanthanides

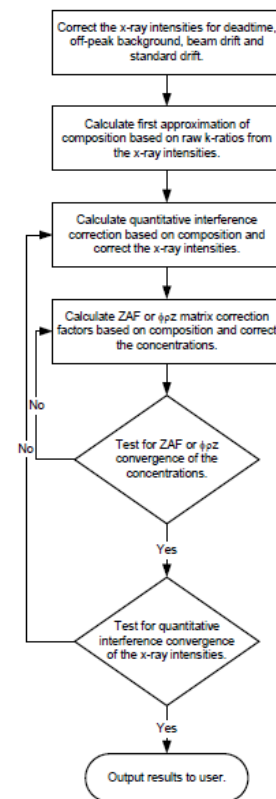
Interférences en WDS

Correction de l'interférence



	<i>minéral</i>	% Si	% Ca
1	<i>andradite</i> $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	16.3	23.6
2	<i>wollastonite</i> $CaSiO_3$	23.6	33.4
3	<i>albite</i> $NaAlSi_3O_8$	31.8	<0.4
4	<i>orthose</i> $KAlSi_3O_8$	30	0

Flow Diagram of the Quantitative Iterated Interference Correction



~~"Règle de trois"~~

Correction d'interférence
intégrée au calcul ZAF /
 $\phi\rho z$

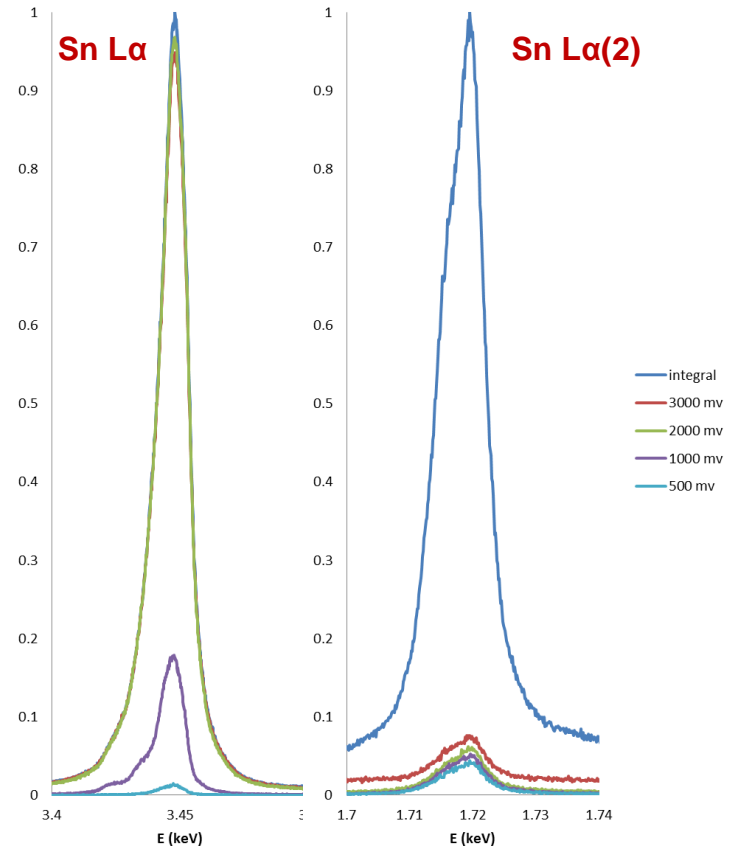
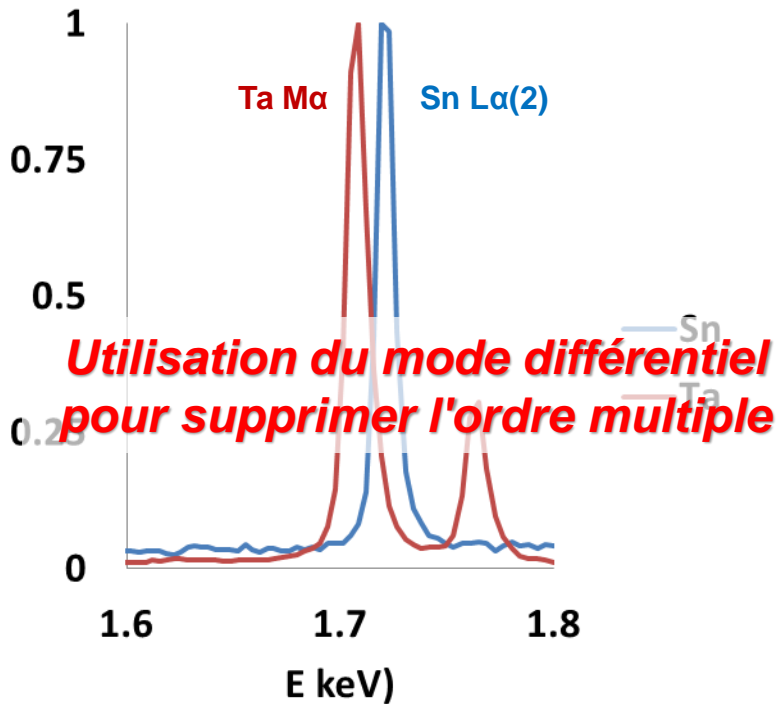
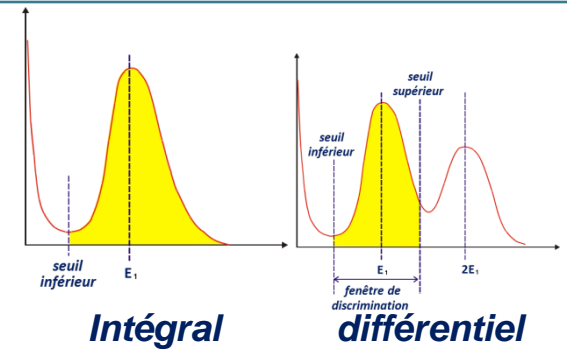
**Protocole de correction
d'interférence**
(J.J. Donovan et al, 1993)



Interférences en WDS

3 types d'interférences:

- Interférences pic / pic et pic / fond continu
- **Interférences pic / ordre multiple**
- Interférence pic / satellite et fond continu / satellite

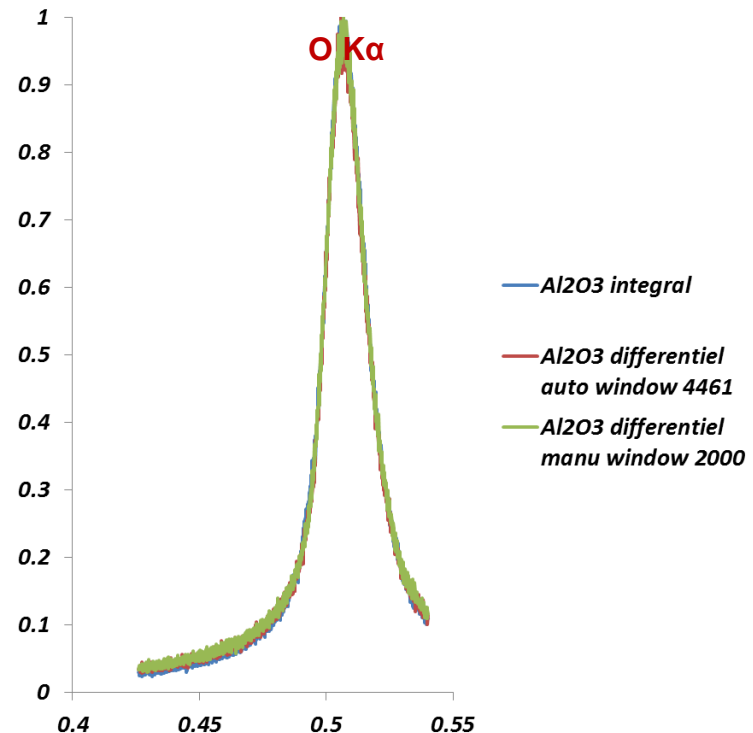
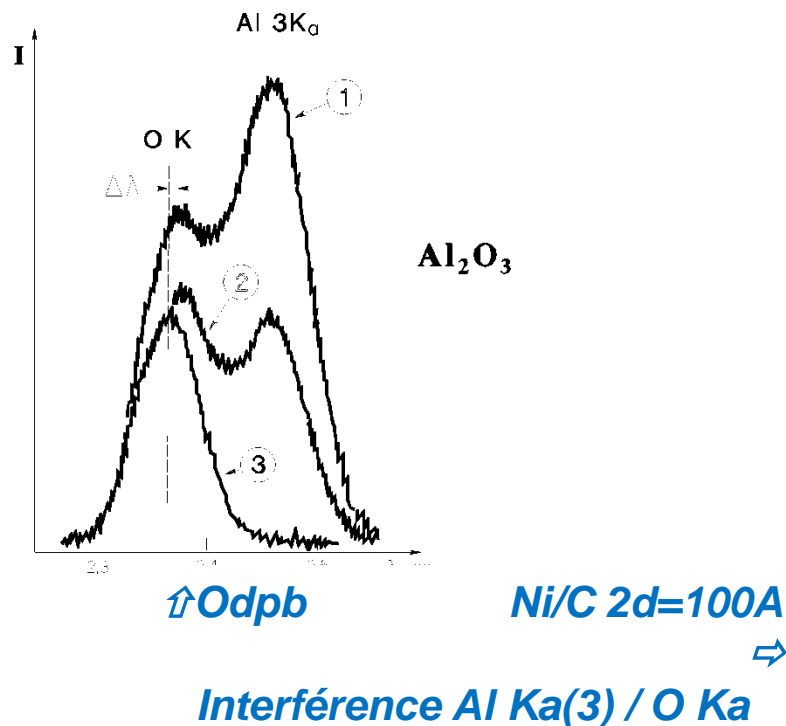
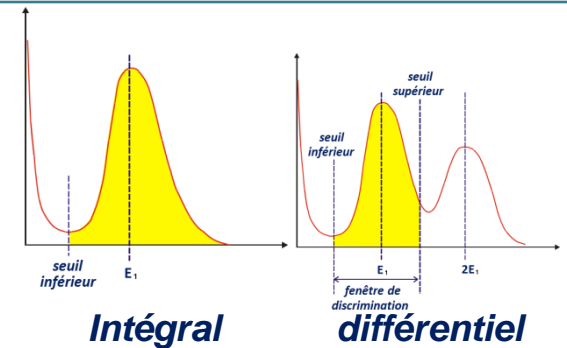


Direction des laboratoires

Interférences en WDS

3 types d'interférences:

- Interférences pic / pic et pic / fond continu
- **Interférences pic / ordre multiple**
- Interférence pic / satellite et fond continu / satellite

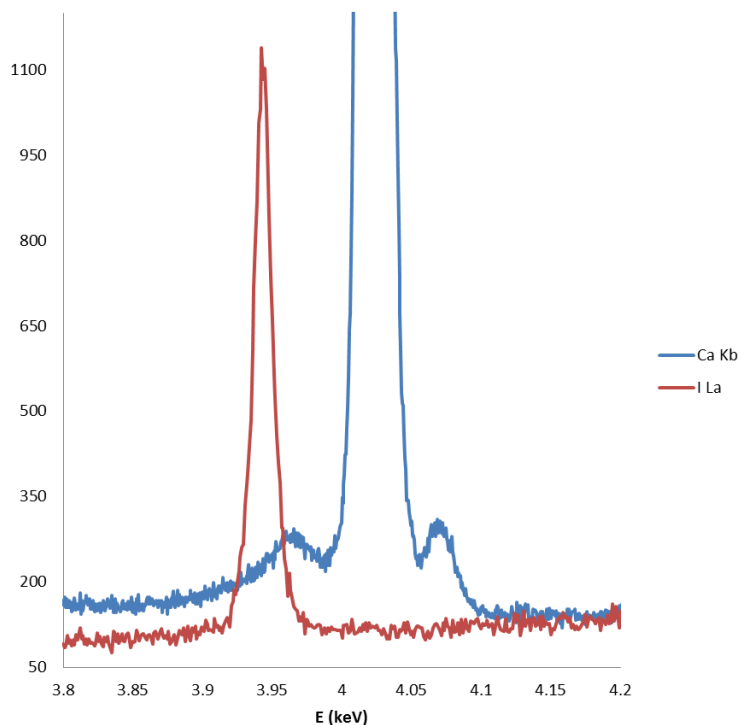


Terre durable

Interférences en WDS

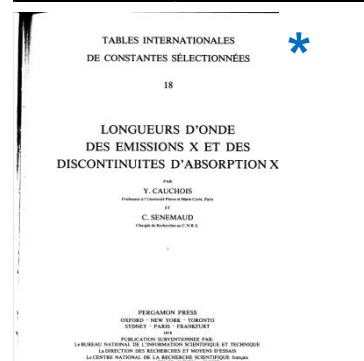
2 types d'interférences:

- Interférences pic / pic et pic / fond continu
- Interférences pic / ordre multiple
- **Interférence pic / satellite et fond continu / satellite**



	position (KeV)
$\beta_0(\eta)$	3.9654
β'	4.0053
β_V	4.0242
β''	4.0293
β_5	4.0445
β'''	4.0673
β''''	4.0760

**Pics satellites
Ca K β**



Direction des laboratoires

mercredi 30 novembre 2016

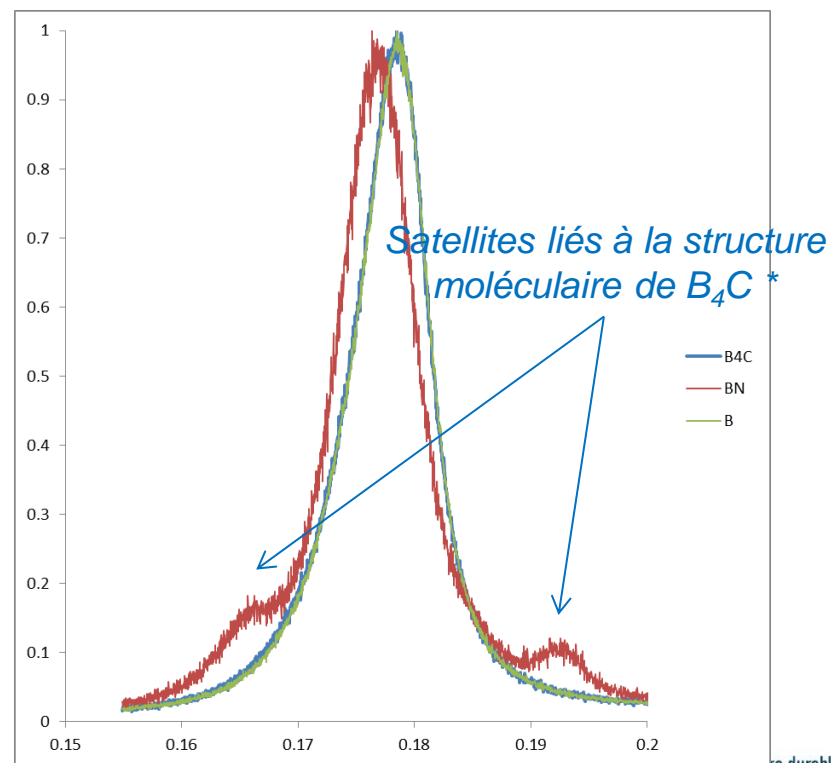
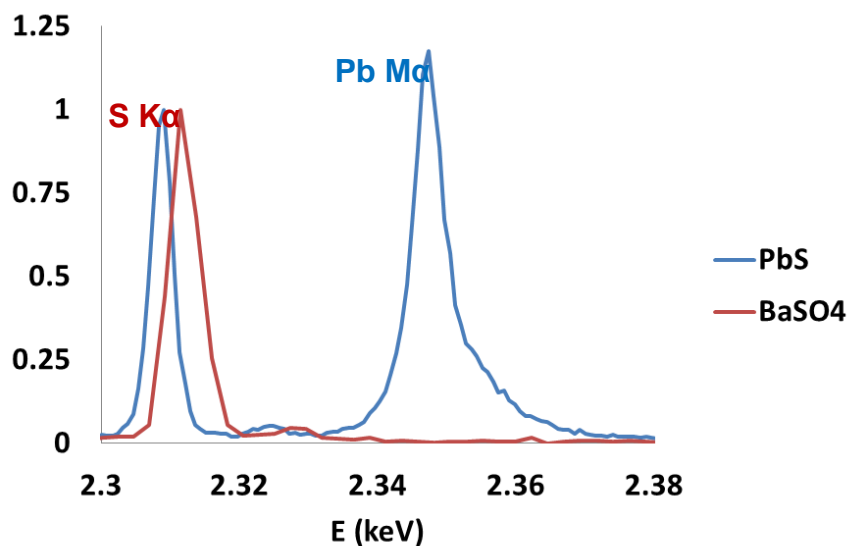
* <http://www.lcpmr.upmc.fr/themes-A2f.php>.

Décalage du pic

La position et la forme du pic en WDS:

- Variation de la position en énergie
- Variation de la forme du pic

Basses énergies



Direction des laboratoires

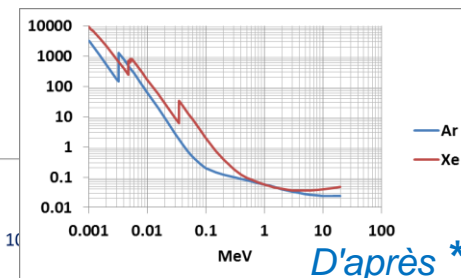
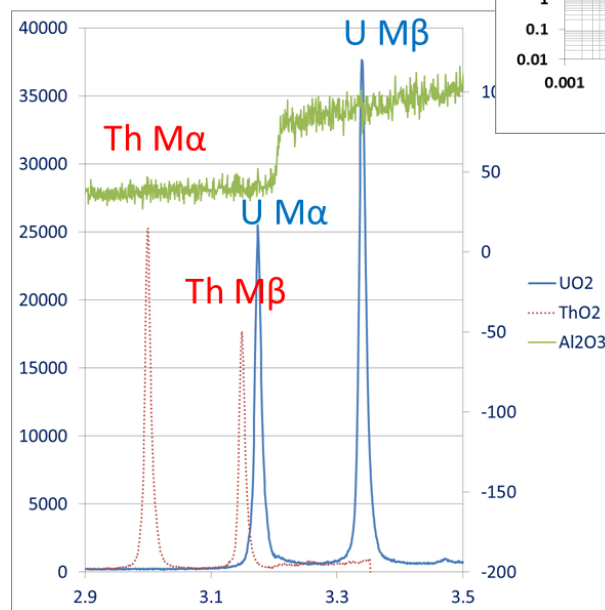
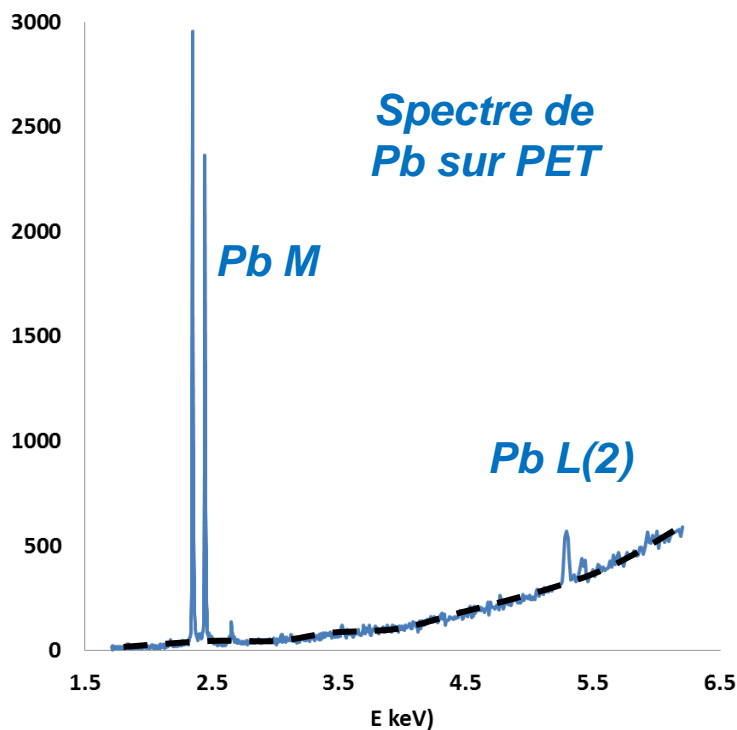
mercredi 30 novembre 2016

* Kaneyoshi et al, X-ray spectrom. 28, 497-502 (1999)

Fond continu en WDS

Le fond continu en WDS:

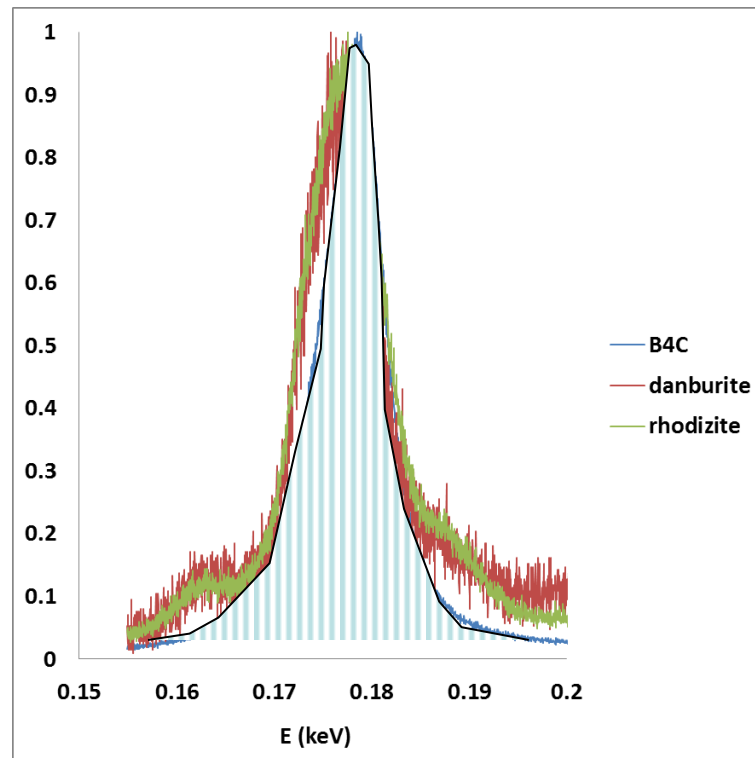
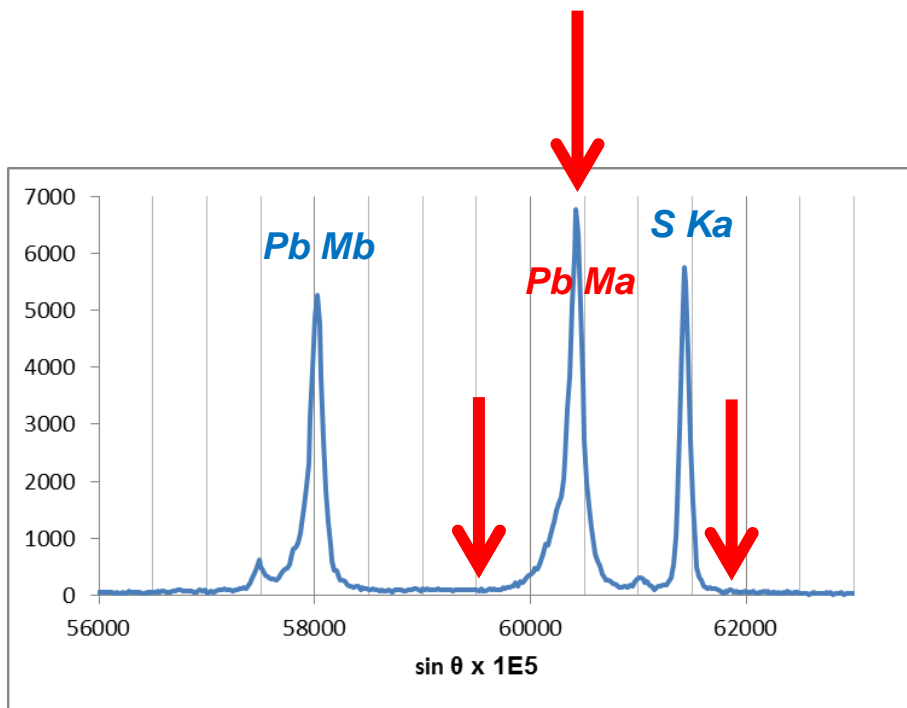
- n'est pas exactement linéaire
- présence de "défauts"



Fond continu en WDS

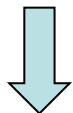
Mesure du pic et du fond continu en WDS:

- Sommet du pic + fond de part et d'autre
- Aire du pic



Le témoin

L'analyse quantitative par WDS se fait uniquement par utilisation de témoins.



Témoin pur

En général, le cas idéal

*Ex. métaux haute pureté
(99.9%)*



*État de surface
(poli, oxydation)*



*Témoin composé simple
de synthèse*

*Binaire: oxyde, sulfure...
Sel: sulfate, carbonate...*



Homogénéité

Stabilité

- *dans le temps*
- *sous le faisceau*



*Témoin composé
complexe ou naturel*

*Verres, synthèses
Minéraux naturels*



Homogénéité

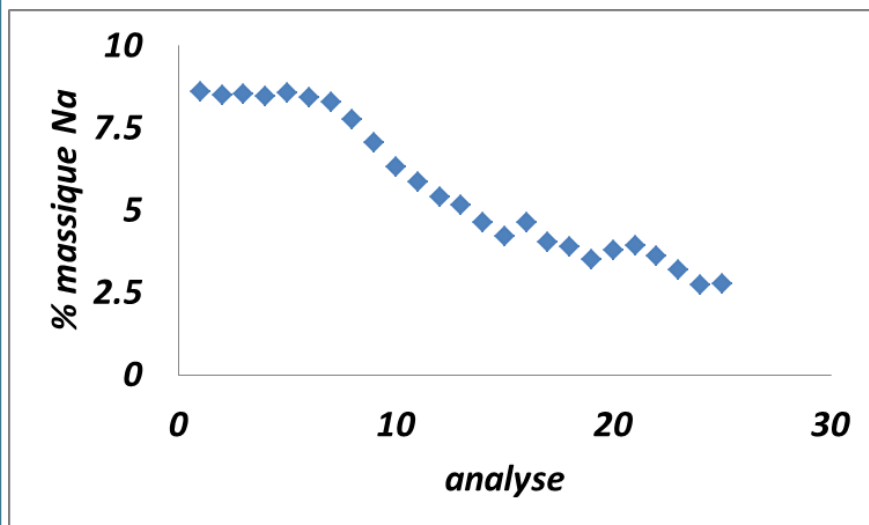
Stabilité

*Précision composition
Présence d'éléments en
trace*

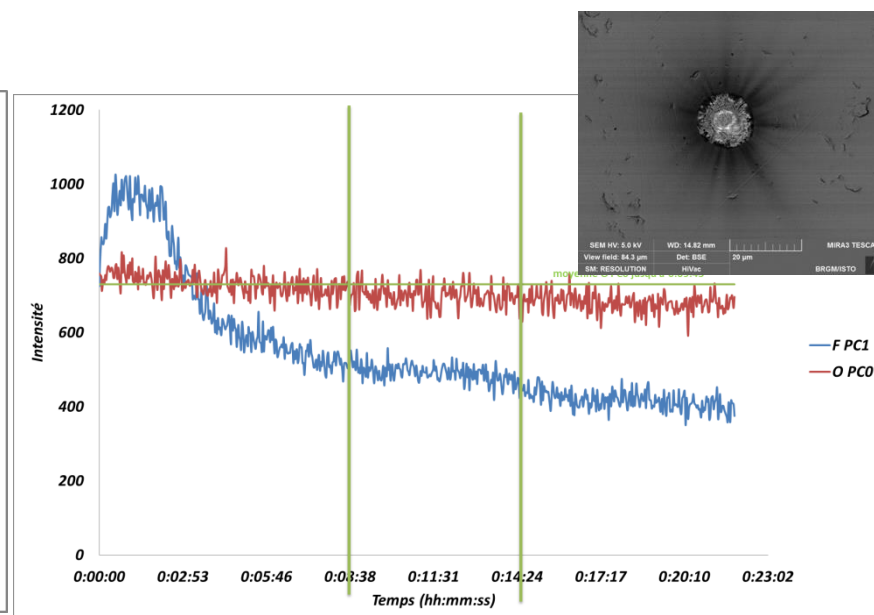
Stabilité sous le faisceau

En WDS:

- Le courant de faisceau est en général supérieur à celui utilisé en EDS.
- L'analyse est séquentielle (élément par élément), le temps d'analyse peut être plus long



Succession d'analyses (1 min 30 / analyse) sur un même point d'un grain d'albite (plagioclase sodique)



Variation du signal de F et O dans une fluoro-apatite (phosphate de calcium)

Stabilité sous le faisceau

En WDS:

- Le courant de faisceau est en général supérieur à celui utilisé en EDS.
- L'analyse est séquentielle (élément par élément), le temps d'analyse peut être plus long

C. Lerouge et al. / *Physics and Chemistry of the Earth* 35 (2010) 271–277

275

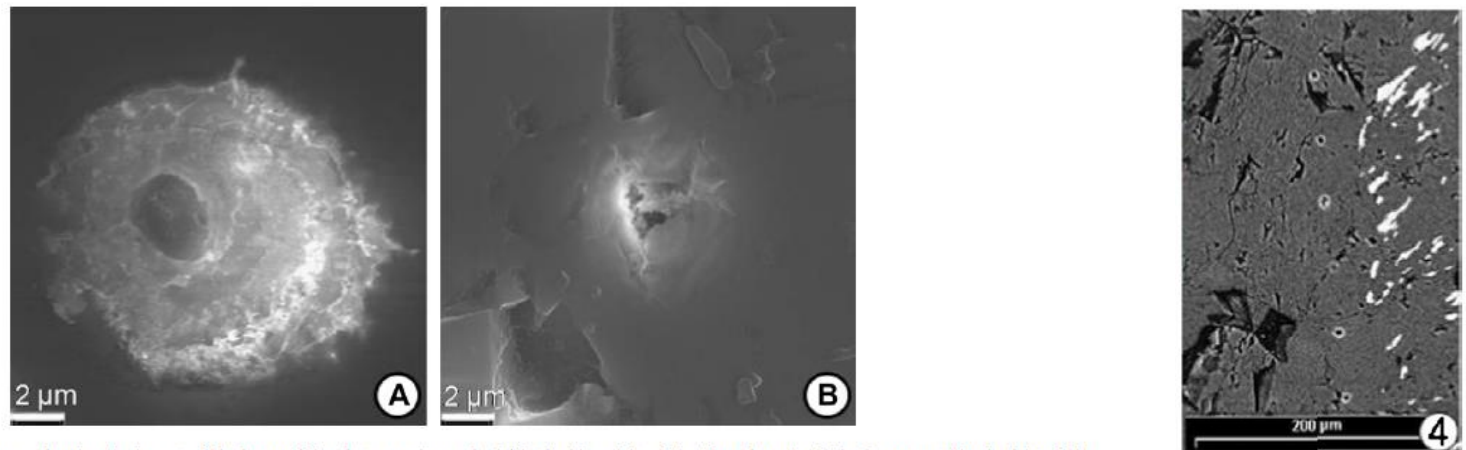
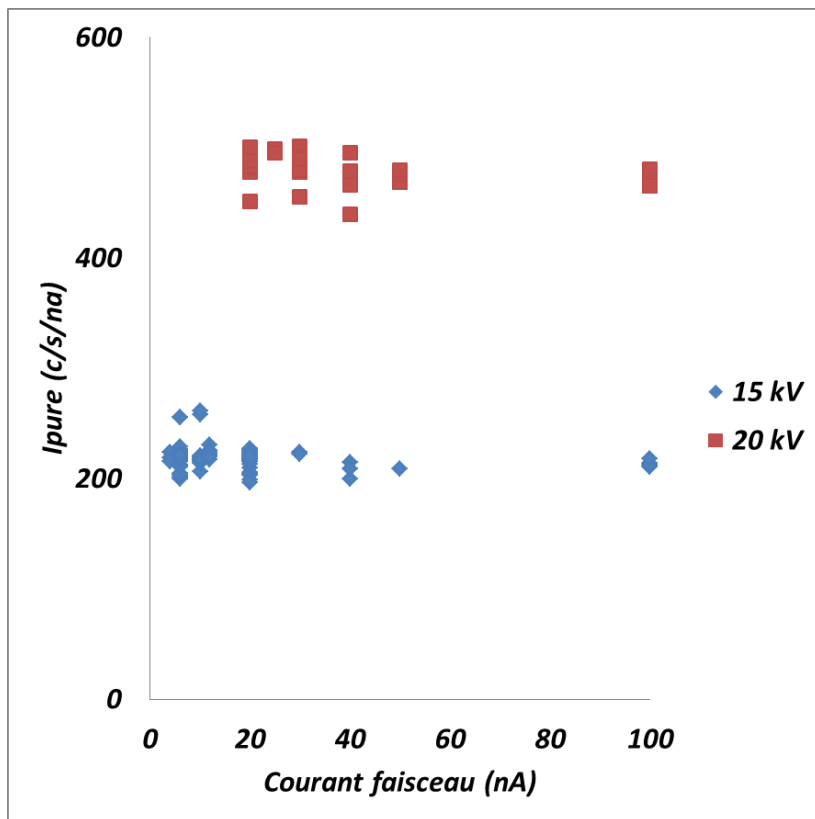


Fig. 2. Secondary electron image showing the impact of the beam of the electron microprobe (a) in the bio-calcite of the Rhynchonella, (b) in the recrystallized calcite of the bivalve.

Dégats d'irradiation d'analyses par microsonde électronique dans un carbonate de calcium (15kV / 12 nA / 2 min/analyse)



Intensité de l'élément dans le témoin / l'échantillon

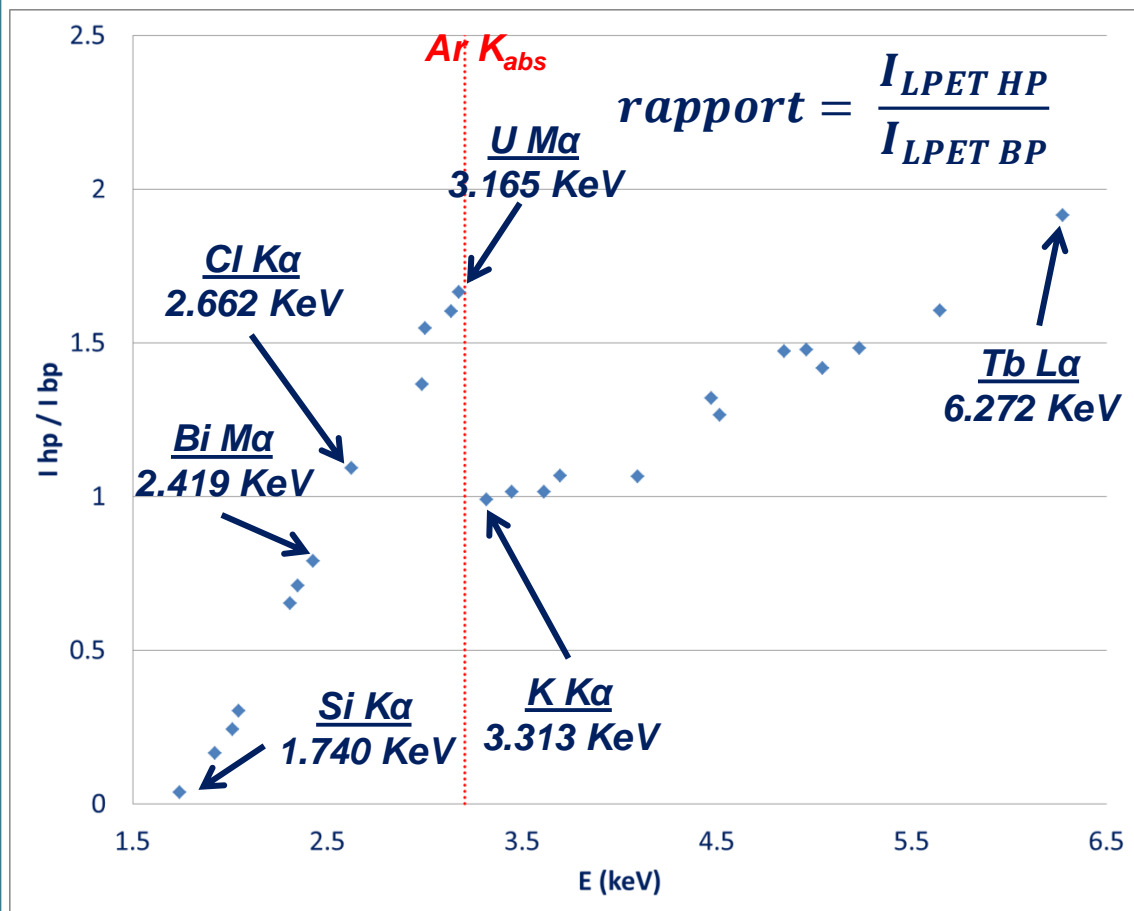


Mesure de l'intensité du témoin

- Sans influence:
 - courant de faisceau,
 - ? nature du témoin (pur ou composé, synthétique ou naturel)
- Avec influence:
 - HV,
 - mode (intégral / diff.)

Intensité mesurée de Fe K α à différentes tensions et différents courants sur différents témoins contenant du fer

Pression et nature du gaz du compteur



rapport d'intensité des pics K, L ou M de différents éléments sur cristal PET large / compteur haute pression vs basse pression


⇒ le PET associé au compteur basse pression est privilégié pour les énergies inférieures à 2.60 KeV

Conclusion

Mesure du signal en WDS \Rightarrow Influence de différents paramètres à régler

- Spectromètre
 - Choix du cristal
 - Compteur (nature et/ou pression du gaz)
- Chaîne électronique
 - PHA, mode intégral / différentiel
 - Temps mort
- Ordinateur
 - Correction des interférences
 - Pilotage de l'ensemble des paramètres

Signal brut \Rightarrow **Signal traité** \Rightarrow $K_{ratio} = \frac{I_{\text{échantillon}}}{I_{\text{témoin}}}$



Références

Y. Cauchois, C. Sénémaud, *Longueur d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption X*
<http://www.lcpmr.upmc.fr/themes-A2f.php>

↳ P. Jonnard, C. Bonnelle Cauchois and Sénémaud *Tables of wavelengths of X-ray emission lines and absorption edges. X-Ray Spectrom.* 40, 12-16 (2011)

<http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1293>

<http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00596480/fr/>

<http://arxiv.org/abs/1112.1182>

J. H. Hubbell+ and S. M. Seltzer, *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest*

<http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/>



**MS 85
(1959)**



**SX50
(1991)**

Merci pour votre attention

**Camebax
(1976)**



**MS 46
(1967)**

La toute dernière microsonde, fabriquée en un exemplaire unique pour le 5 juillet 1983, ne devait pas survivre aux essais analytiques qu'allaient effectuer André GUINIER et Raimond CASTAING...

Di