

ECOLE D'ETE GN-MEBA

Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyses

ANALYSE X QUANTITATIVE

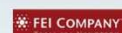
Jacky RUSTE

Organisation :



GEOSYSTEMES

Supports techniques :



SYNERGIE⁴



Autres supports :



L'analyse quantitative :

C'est déterminer à partir des intensités X mesurées les teneurs massiques des éléments présents dans le volume analysé...

En microanalyse, la teneur massique est exprimée par le « titre massique » c'est-à-dire le rapport de la masse de l'élément analysé à la masse totale du volume analysé

$$C_A = \frac{m_A}{\sum_i m_i}$$

C'est un nombre sans dimension...

A ne pas confondre avec la concentration massique (masse par unité de volume)

Les titres massiques sont déterminés à partir des intensités caractéristiques relatives (« k-ratio ») par le biais des « calculs de corrections »

$$k_A = \frac{(I_A)_e}{(I_A)_t^c}$$

$$k_A = C_A f \left(C_A, C_B, C_t, E_0 \right)$$

dans lesquels interviennent la composition de la cible, celle des étalons de référence et les conditions opératoires (tension d'accélération, raies d'analyse...)

Procédure de quantification (EDS et WDS)

1 – Acquisition des données échantillons (spectres EDS, comptages WDS)

2 – Mesure des intensités de fond continu et soustraction pour ne garder que les intensités caractéristiques

3 – Acquisition des données étalons :

- WDS : étalons réels
- EDS : spectres étalons « cachés » (en mémoire), virtuels (« sans témoins ») ou éventuellement réels...

$$I_A = I_m - I_F$$

$\begin{matrix} e & & C \\ s & & \end{matrix}$

4 – détermination des k-ratio pour l'ensemble des éléments présents

$$k_A = \frac{(I_A)_e}{(I_A)_t^c}$$

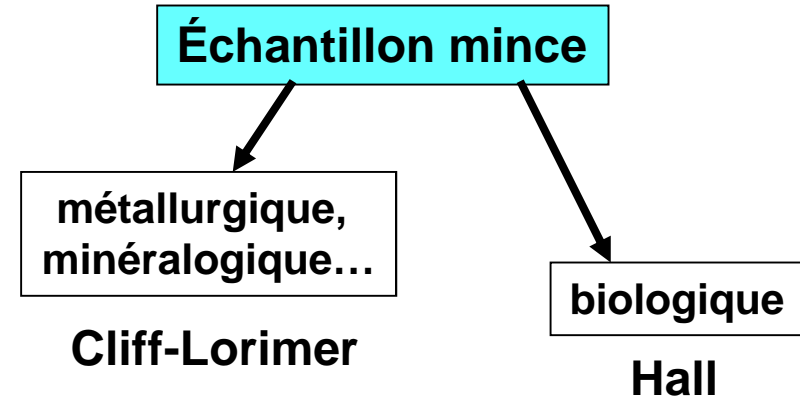
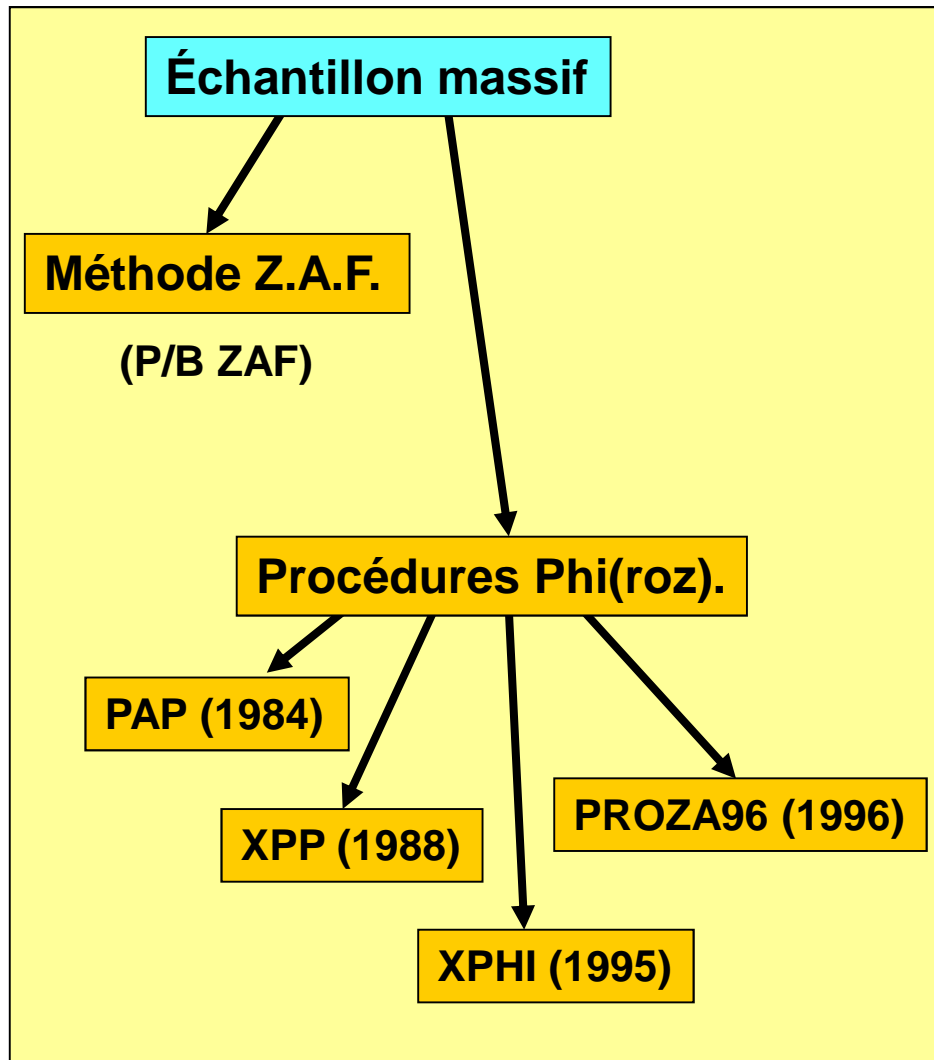
$\begin{matrix} e \\ m \end{matrix}$

Cas particuliers :

Certains éléments peuvent être mesurés indirectement

- *par stœchiométrie (oxygène...)*
- *par différence (par rapport à 100%)*

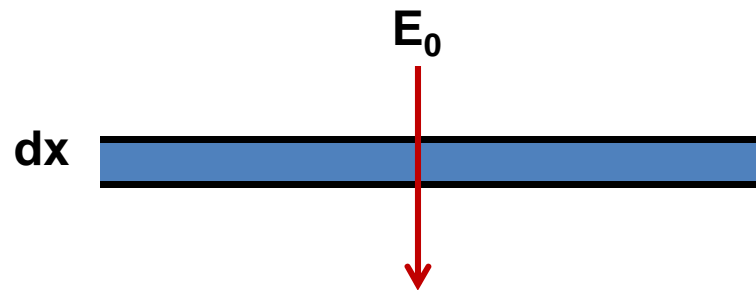
5 – On applique une méthode corrective...



- Principes de ces méthodes?
- Comment choisir ?
(*quand on vous donne le choix !*)

I – Relation entre l'émission X mesurée et le titre massique

I1 – Ionisation engendrée dans une couche mince



Nombre d'ionisations engendrées :
$$\frac{d}{n} = N_A Q_j^A E_0 dx$$

nombre d'Avogadro

avec :

N_A : nombre d'atome par unité de volume

$Q_j^A E_0$: section efficace d'ionisation

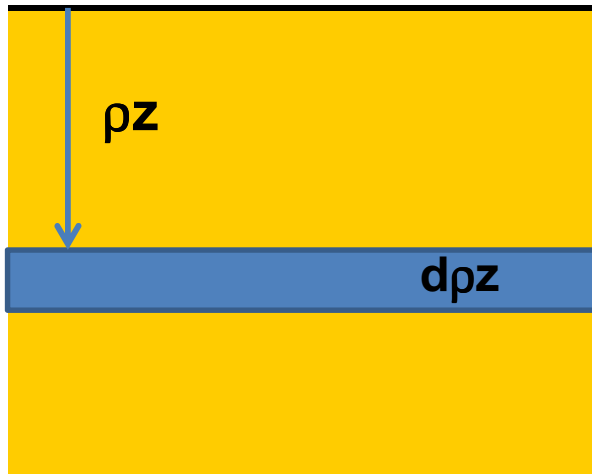
$$N_A = C_A \rho \frac{N^0}{A}$$

titre massique

→
$$\frac{d}{n} = C_A \frac{N^0}{A} Q_j^A E_0 dx \rho$$

I2 – Ionisations engendrées dans une cible massive

Le nombre d'ionisations engendrée dans une cible massive peut être calculé en intégrant la relation précédente de l'énergie primaire E_0 à l'énergie d'ionisation du niveau considéré E_j ($j=K, L$ ou M) :



$$dn_A = C_A \frac{N^0}{A} Q_j^A E_0 d\rho x$$

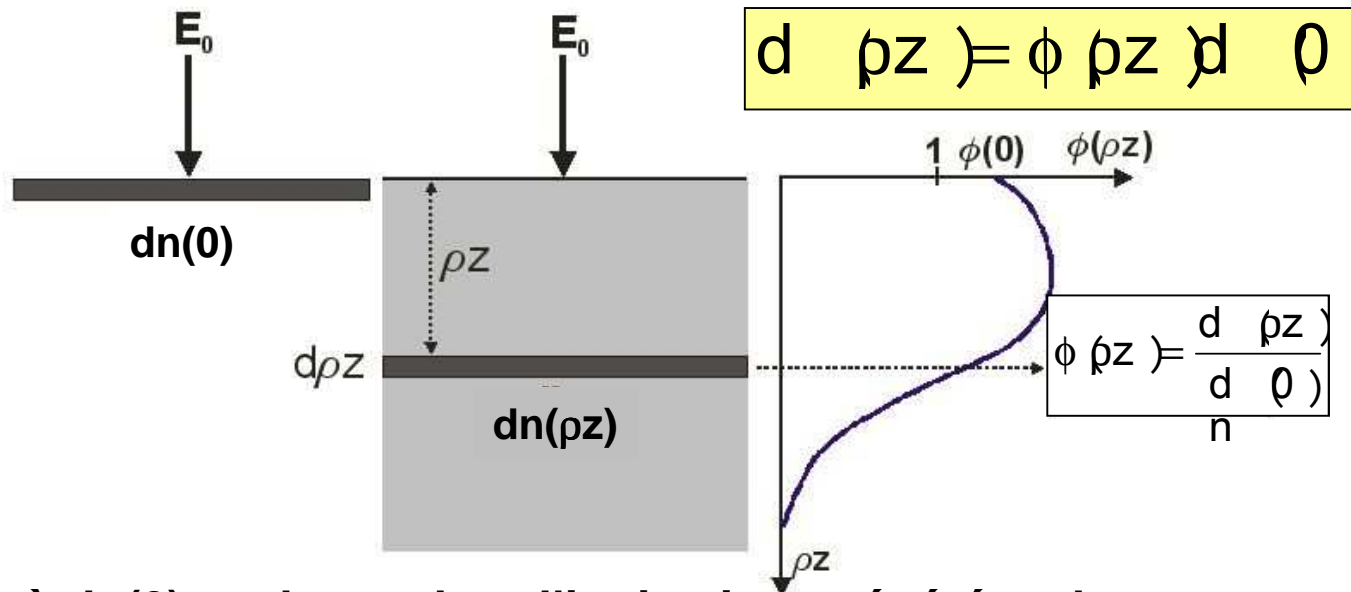
$$n_A = C_A \frac{N^0}{A} \int_{E_j}^{E_0} Q_j^A E_0 d\rho x$$

« Gros problème » :

Si cette relation donne le nombre total d'ionisations engendrées dans la cible, elle ne permet pas de savoir comment cette ionisation est distribuée dans l'espace ! (indispensable pour calculer par la suite les effets d'absorption et donc l'émission X émergente)

Autre manière de calculer le nombre d'ionisations engendrée dans la cible :
 utiliser la fonction $\phi(\rho z)$ qui a été définie par Raimond Castaing et qui représente
 la distribution de l'ionisation en profondeur.

Par définition, le nombre d'ionisations engendrées dans une couche mince
 située à la profondeur ρz dans une cible massive est donné par la relation :



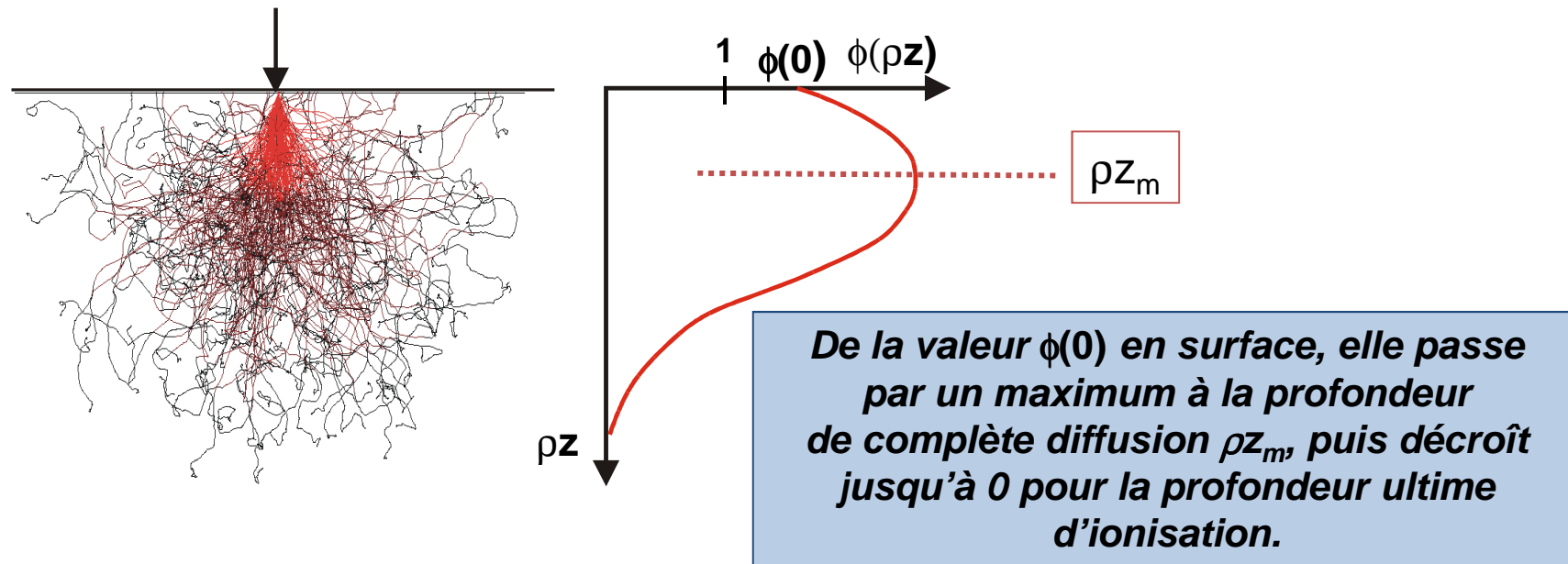
où $dn(0)$ est le nombre d'ionisations générées dans une couche mince isolée
 dans l'espace et qui peut être calculé par la relation classique vue
 précédemment :

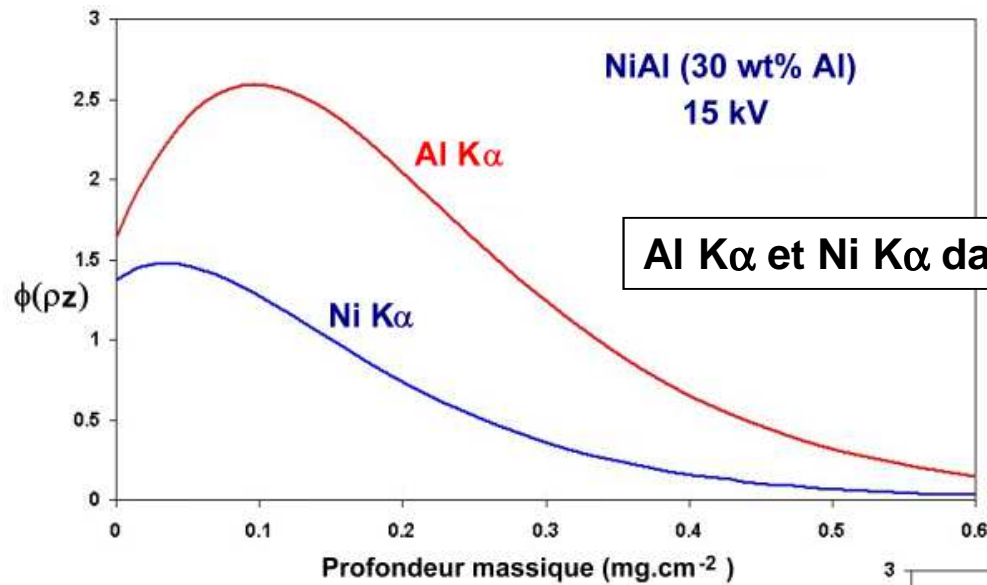
$$dn(0) = C_A \frac{N^0}{A} Q_j^A E_0 d\rho z$$

d'où :
$$\frac{dn(\rho z)}{d\rho z} = C_A \frac{N^0}{A} \phi(\rho z) Q_j^A \epsilon_0 d\rho z$$

et pour la cible massive :
$$n_A = C_A \frac{N^0}{A} Q_j^A \epsilon_0 \int_0^\infty \phi(\rho z) d\rho z$$

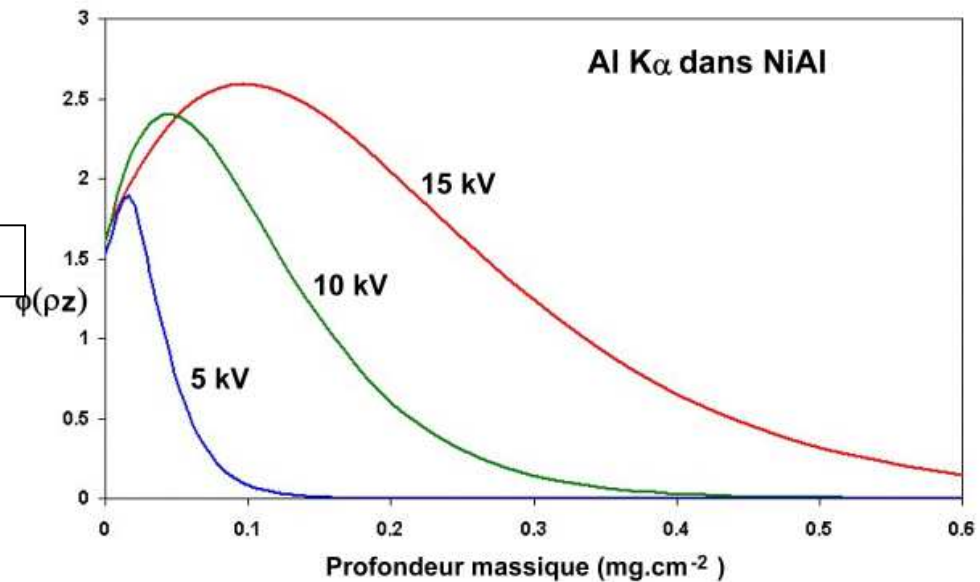
Représentation de la fonction $\phi(\rho z)$





Al K α et Ni K α dans NiAl(30%) à 15 kV

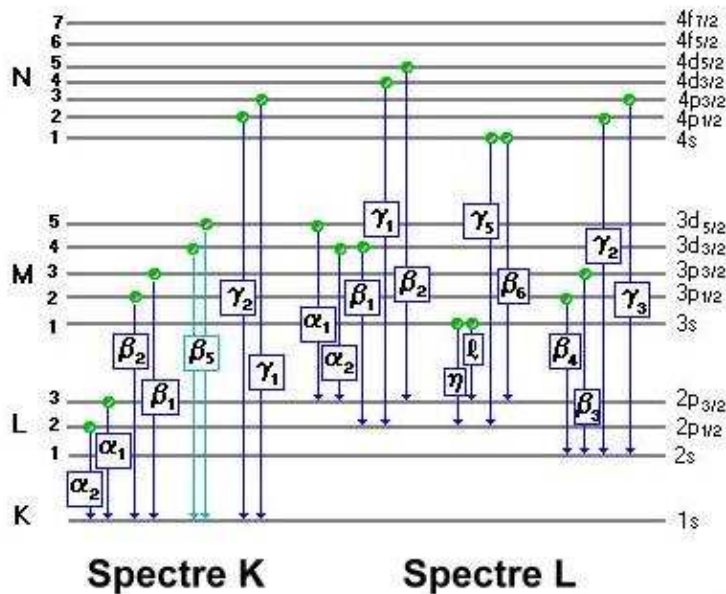
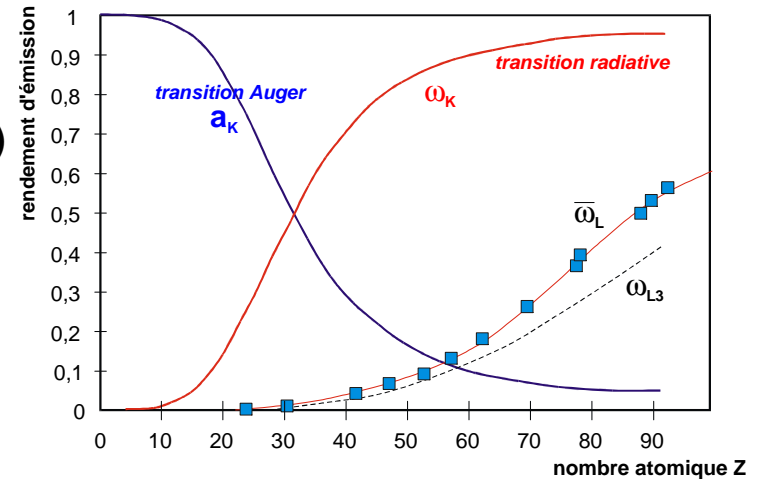
Al K α dans NiAl(30%) à 5, 10 et 15 kV



Nouveau problème :
comment obtenir une expression analytique de $\phi(\rho z)$???

I3 – émission X engendrée dans une cible massive

- 1) Une ionisation
- ω_j transition radiative (rendement de fluorescence)
 - $(1-\omega_j)$ transitions Auger



2) L'ionisation d'un niveau (K, L₃...) engendre tout un spectre d'émissions (K_α, K_β, L_α, L_β ...) dont une seule raie sera analysée...

d'où la notion de « poids » de la raie, rapport de l'intensité de la raie analysée à l'ensemble du spectre émis...

$$Z_{K\alpha} = \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\alpha} + I_{K\beta} + \dots}$$

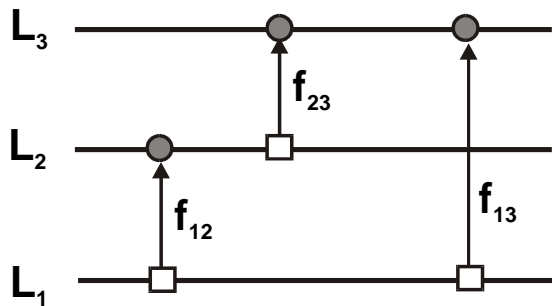
D'où l'expression de l'émission X engendrée dans une cible massive :

$$I_{A(\alpha)} = C_A \frac{N^0}{A} \omega_j Z_{j\alpha} Q_j^A \epsilon_0 \int_0^\infty \phi \rho z \, \rho z$$

rendement de fluorescence

poids de la raie

Remarque : dans le cas des émissions L ou M, il faut également faire intervenir des coefficients de « Coster-Kroenig » lié aux transitions non radiatives entre les sous-niveaux...

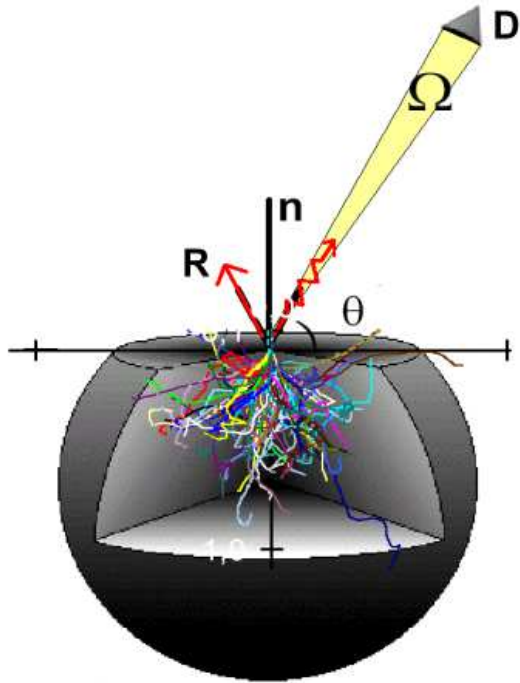


Emissions $K\alpha$: $I_{K\alpha}^A = n_K \omega_K Z_{K\alpha}$

↓
nombre d'ionisations

Emissions $L\alpha$: $I_{L\alpha}^A = n_{L3} \omega_{L3} (1 + C_C) Z_{L\alpha}$

I4 – émission X émergente



a) Le rayonnement X est émis dans tout l'espace (4π stéradians)

b) seul le rayonnement émis dans la direction (θ) et dans l'angle solide (Ω) du détecteur sera détecté et analysé

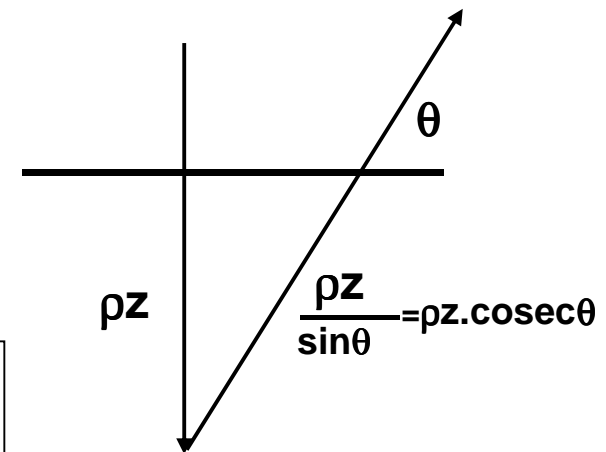
θ : angle d'émergence des rayons X (« take off angle »)

Ω : angle solide de détection

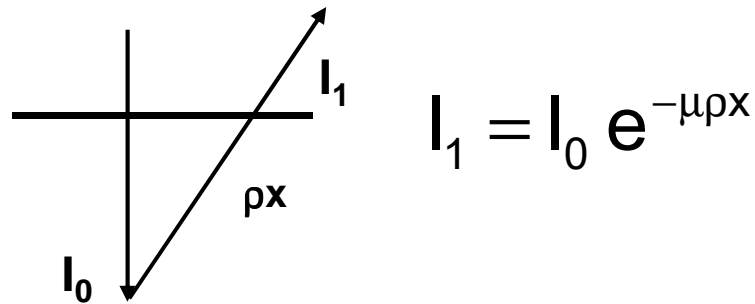
distance parcourue dans la cible :

$$\rho_x = \frac{\rho_z}{\sin \theta} = \rho_z \cdot \text{cosec} \theta$$

θ=18°	cosec=3,236
θ=30°	cosec=2
θ=40°	cosec=1,556



Sur ce trajet, le rayonnement X subit des effets d'absorption photoélectrique :
 μ : coefficient d'absorption massique par la cible du rayonnement émis



$$I_1 = I_0 e^{-\mu \rho x}$$

effets d'absorption photoélectrique

$$I_{A(\alpha)}^\theta = C_A \frac{N^0}{A} \omega_j Z_{j\alpha} Q_j^A \epsilon_0 \left(\frac{\Omega}{4\pi} \int_0^\infty \phi \rho z e^{-\mu \frac{\rho z}{s \theta}} d\rho z \right)$$

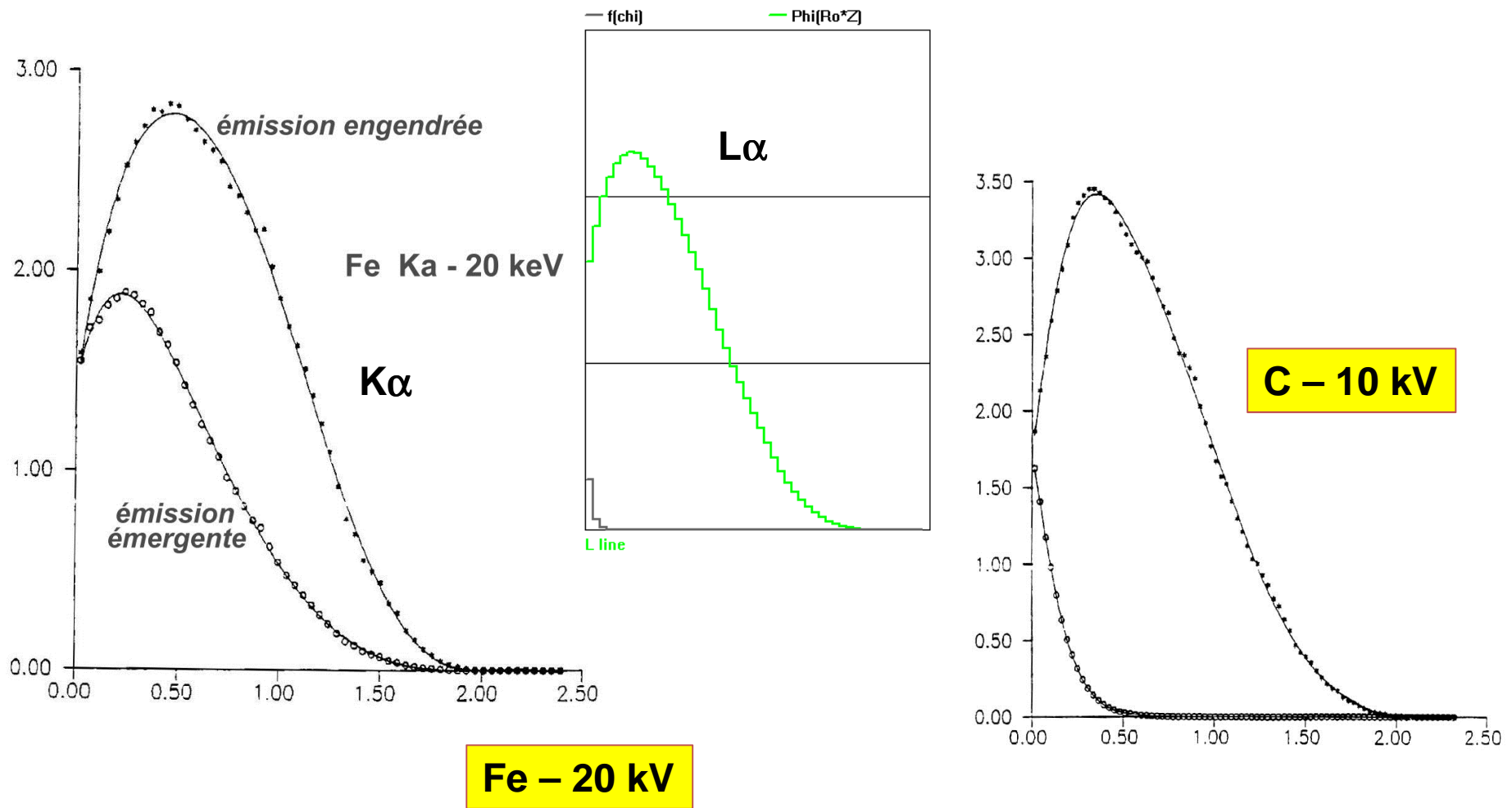
$$\chi = \mu / \sin \theta$$

χ : facteur d'absorption

Dans une cible complexe, le coefficient d'absorption massique du rayonnement caractéristique par la cible est donné par la somme des coefficients d'absorption par chaque élément multipliés par le titre massique de l'élément :

$$\bar{\mu} = \sum_{i=1}^n C_i \mu_{j\alpha}^i$$

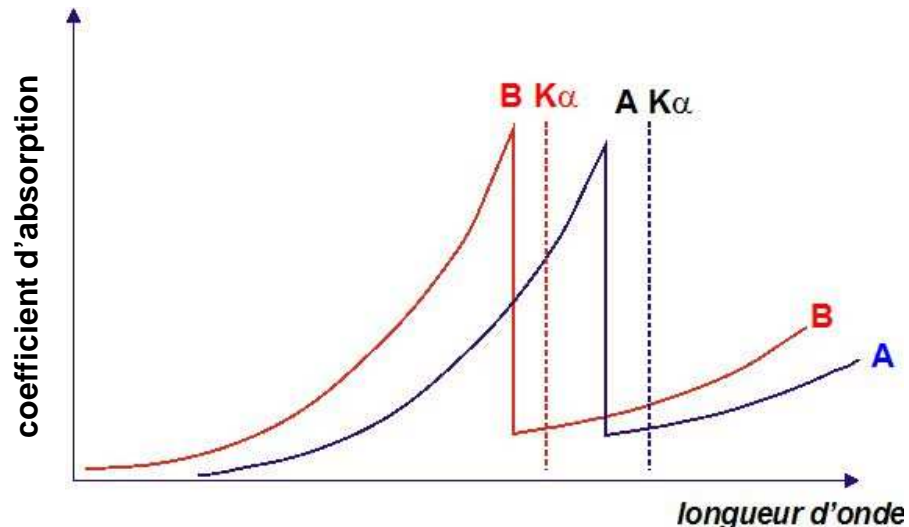
Effet de l'absorption sur la profondeur d'émission émergente



Le volume analysé en pratique (émission détectée) est plus faible que le volume défini par l'émission engendrée et ceci d'autant plus que le facteur d'absorption sera élevé.

I5 – effets de fluorescence

Dans une cible complexe, lorsque le rayonnement caractéristique d'un élément B a une énergie légèrement supérieure à l'énergie d'ionisation du niveau K ou L de l'élément A analysé, ce rayonnement est fortement absorbé et provoque alors une forte ionisation du niveau de A qui s'ajoute aux ionisations dues aux électrons (fluorescence), d'où une surévaluation de la teneur de A dont il faut tenir compte.



Exemples :

fait fluorescer

Si $K\alpha$ \Rightarrow Al $K\alpha$

Z et Z-1

Al $K\alpha$ \Rightarrow Mg $K\alpha$

Fe $K\alpha$ \Rightarrow Cr $K\alpha$

Z et Z-2

Ni $K\alpha$ \Rightarrow Fe $K\alpha$

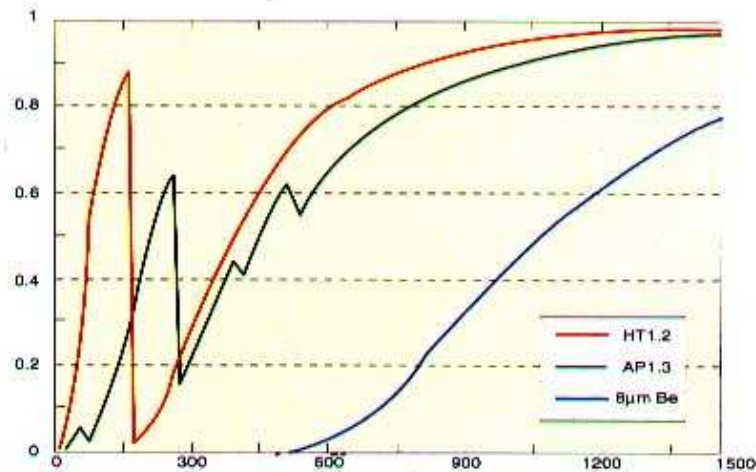
Le rayonnement de fond continu (Bremsstrahlung) peut aussi engendrer un phénomène de fluorescence que l'on néglige généralement...

I6 – émission X détectée

$$I_{A(\alpha)}^{\theta} = C_A \frac{N^0}{A} \omega_j Z_{j\alpha} [1 + I_F] Q_j^A \epsilon_0 \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) D \int_0^{\infty} \rho z e^{-\chi \rho z} d\rho z$$

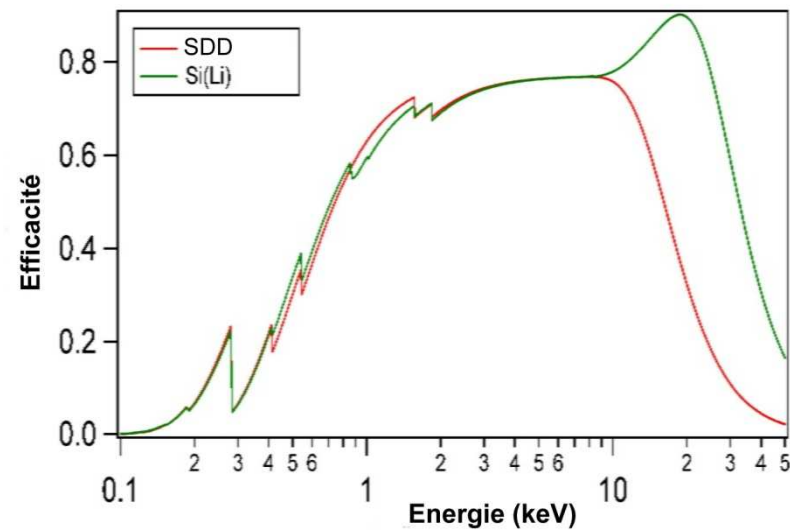
effets de fluorescence

rendement du détecteur



Rendement de détection comparé entre un EDS Si(Li) et un SDD

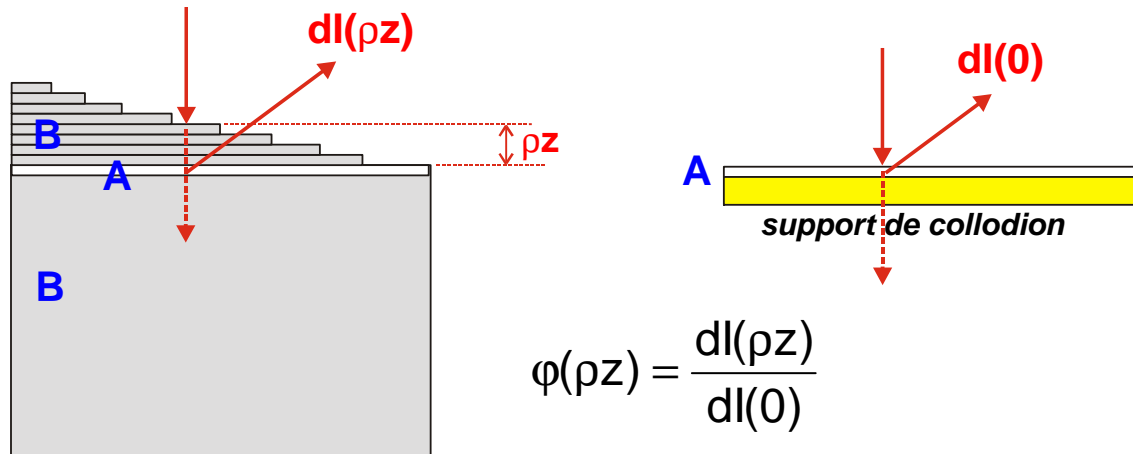
Rendement de détection dans le domaine des faibles énergies en fonction de la nature de la fenêtre



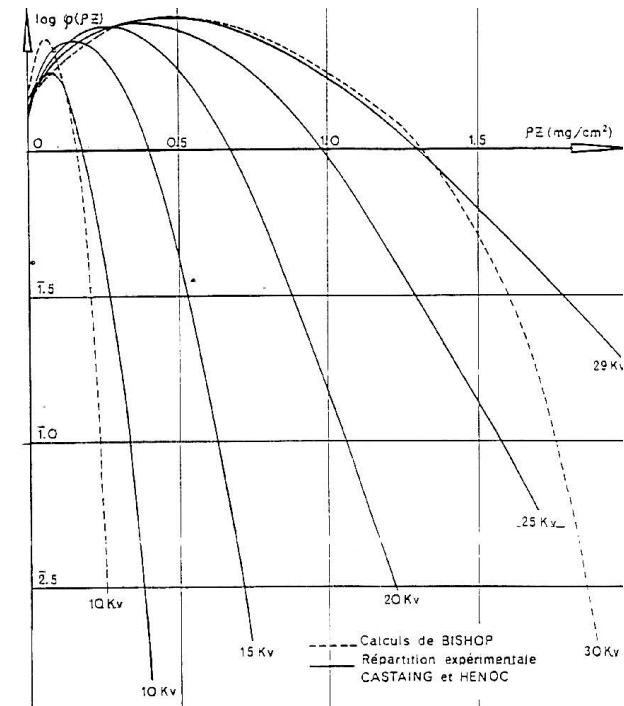
II – La fonction de distribution de l'ionisation en profondeur $\phi(\rho z)$

Cette fonction a été introduite et définie par Castaing, mais sans pouvoir en donner une expression analytique.
Comment la déterminer ?

1 – Expérimentalement par la méthode du « traceur » mise au point par Castaing



limitée à quelques cas pratiques...

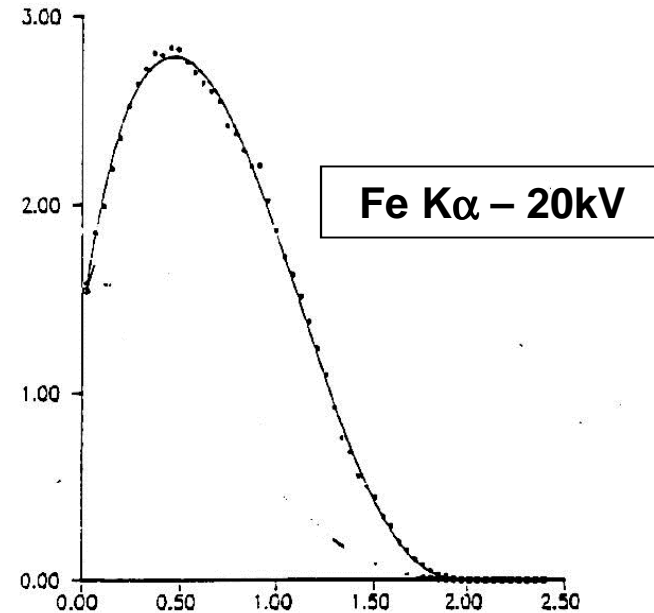


2 – Par simulation numérique

Méthode de Monte Carlo

*calculs lourds et peu pratique
pour un calcul en ligne*

Mais elle a permis d'obtenir une base de données qui sera très utile par la suite...



3 – Par un modèle physique analytique

Impossible de manière rigoureuse...

Dans sa thèse, Castaing a introduit cette fonction mais sans en donner une expression physique... Au début des années 60, Jean Philibert a tenté d'établir un modèle physique mais très approximatif... trop pour pouvoir être utilisé directement !

III- Les procédures de quantification

1 – La méthode ZAF... (1958 – 1960)

En 1960, Jean Philibert propose un modèle analytique simplifié de la fonction $\phi(\rho z)$

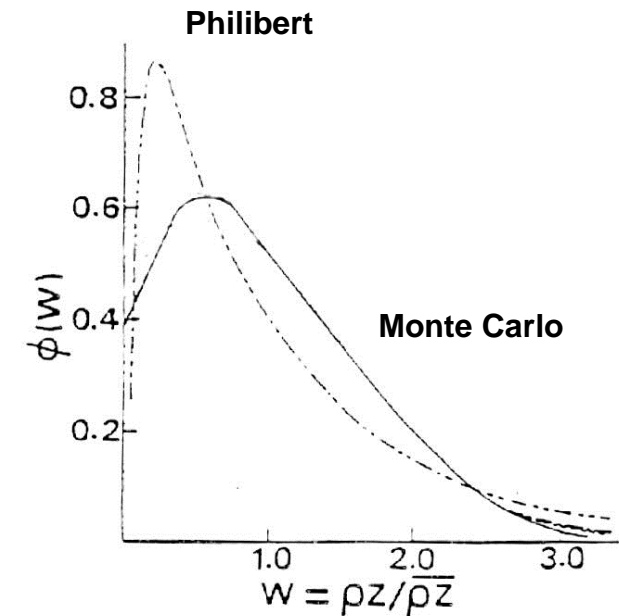
$$\phi(\rho z) = R_\infty \left[\exp(-\sigma \rho z) - \left(1 - \frac{\phi(0)}{R_\infty} \right) \exp\left(-\frac{1+h}{h} \sigma \rho z \right) \right]$$

$\phi(0) (>1 !)$

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

(loi de Lenard)

$$h = 1,2 \sum C_i \frac{A_i}{Z_i^2}$$



Beaucoup trop d'approximations pour pouvoir l'utiliser explicitement dans la relation donnant l'intensité X...

Solution (astucieuse !) :

J. Philibert et R. Tixier ont montré que l'on pouvait calculer théoriquement de façon rigoureuse l'émission X engendrée par une relation analytique ne faisant pas intervenir cette fonction et qui peut aisément calculée à partir de lois physiques connues :

$$I_{K\alpha} = C_A \frac{N^0}{A} \omega_K Z_{K\alpha} R \int_{E_0}^{E_j} \frac{Q_j^A(E)}{dE/d\rho x} dE \longrightarrow \frac{R}{S}$$

facteur de rétrodiffusion *section efficace d'ionisation*
loi de ralentissement électronique
(perte d'énergie des électrons)

Dans cette relation, seuls interviennent les effets « de matrice » ou de « numéro atomique Z »



Si on connaît le nombre d'ionisations engendrées, on ne sait pas comment ces ionisations se distribuent en volume !

Comment alors calculer les effets d'absorption (émission X émergente) ?

sachant que : $\int_0^\infty \varphi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d\rho z = F(\chi)$ représente l'émission émergente

et donc que $\int_0^\infty \varphi(\rho z) d\rho z = F(0)$ représente l'émission engendrée

Philibert a introduit la fonction $f(\chi)$ définie ainsi :

$$f(\chi) = \frac{F(\chi)}{F(0)} = \frac{\int_0^\infty \varphi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d\rho z}{\int_0^\infty \varphi(\rho z) d\rho z}$$

$$C_A \frac{N^0}{A} \omega_K Z_{K\alpha} R \int_{E_0}^{E_j} \frac{Q_j^A(E)}{E} \frac{d}{d\rho x} dE$$

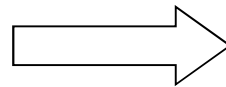
Cette fonction ne représente alors que les effets d'absorption.

On peut donc écrire que l'émission émergente est donnée par :

$$I_{\theta} = f(\chi) \int_0^{\infty} \phi(\rho z) d\rho z = C_A \frac{N^0}{A} \cdot \frac{R}{S} f(\chi)$$

A partir du modèle de Philibert de $\phi(\rho z)$, on obtient pour $f(\chi)$:

$$f(\chi) = \frac{1 + \frac{\phi(0)}{4 + \phi(0)} \frac{\chi}{\sigma}}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma}\right)}$$



$$f(\chi) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma}\right)} \quad \chi < 5000$$

**en pratique
version simplifiée**

Les effets des approximations du modèle sont réduits et peu importants à condition que les effets d'absorption soient de faibles importances...

En résumé :

En complétant par une correction de fluorescence, l'émission X émergente est égale au produit de 3 termes :

Correction Z (« de numéro atomique »)

Correction F (« de fluorescence »)

$$I_A^\theta = C_A \frac{N^0}{A} \omega_K Z_{K\alpha} \frac{R}{S} f(\chi) (1 + I_F) \frac{\Omega}{4\pi} D$$

Correction A (« d'absorption »)

**où R est le facteur de rétrodiffusion
(perte d'ionisations due aux électrons rétrodiffusés)**

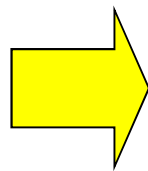
Limitations de la méthode ZAF :

- inefficace pour les fortes absorption photoélectrique ($\chi < 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$)

→ *ZAF modifié (JR) (pas utilisé par les constructeurs)*

- peu précise pour une utilisation non classique ($E < 5 \text{ kV} \dots$)

- ne permet pas l'analyse d'échantillons stratifiés



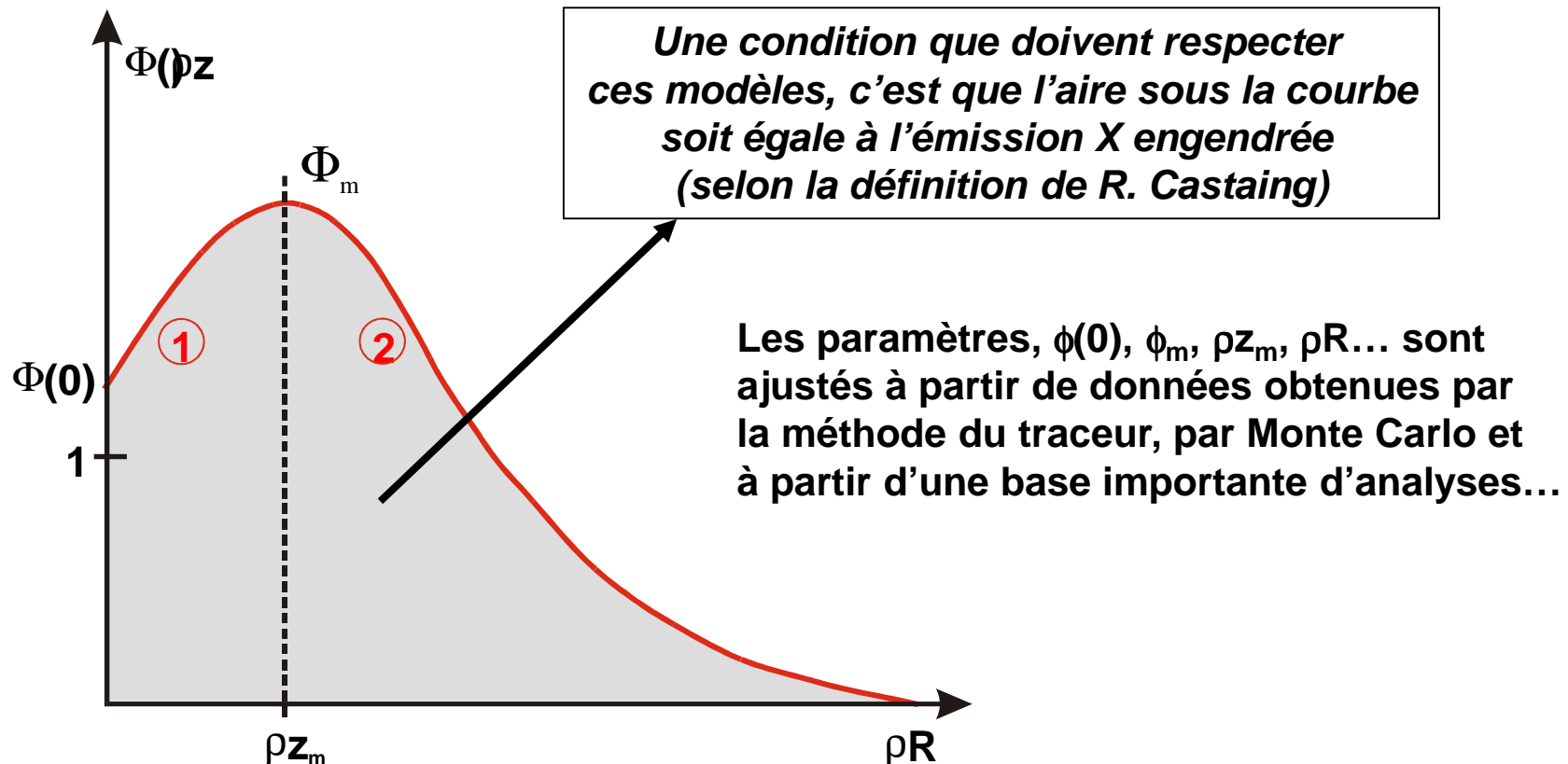
procédures « phiroz »

2 - les procédures Phiroz (1984)

But : obtenir une formulation précise de $\phi(\rho z)$

Moyen :

décrire la variation de cette fonction par une combinaison de fonctions mathématiques, sans réalité physique mais avec des paramètres physiques ajustables...



1 - Le modèle PAP (JL. Pouchou, F. Pichoir, 1984)

Constitué de 2 branches paraboliques, il utilise comme paramètres la profondeur totale d'émission ρ_R la profondeur d'émission maximale ρz_m et l'ionisation en surface $\phi(0)$

2 - Le modèle XPP (JL. Pouchou, 1988)

Combinaison de fonctions exponentielles et d'une fonction linéaire :

$$\phi(\rho z) = A \left[\exp(-\alpha \rho z) - \left(1 - \frac{\beta \rho z + \phi(0)}{A} \right) \exp(-\beta \rho z) \right]$$

Ce modèle a été développé en particulier dans le cas d'échantillons inclinés

3 - Le modèle gaussien XPHI (C. Merlet, 1994)

Deux demi-gaussiennes
raccordées au niveau de
l'émission maximale

$$\rho z \in [0, \rho z_m] \quad \phi(\rho z) = \phi_m \exp \left[- \left(\frac{\rho z - \rho z_m}{\beta} \right)^2 \right]$$

$$\rho z \in [\rho z_m, \rho R] \quad \phi(\rho z) = \phi_m \exp \left[- \left(\frac{\rho z - \rho z_m}{\alpha} \right)^2 \right]$$

4 - Le modèle PROZA96 (G. F. Bastin, 1996)

Gaussienne centrée en surface et déformée au voisinage de celle-ci par une fonction exponentielle

Quelle procédure choisir ?

Cas classiques :

- échantillon massif, homogène, $Z > 10$, tension élevée...

« ZAF » et les « PhiRoz » donnent des résultats similaires...

Cas plus « exotiques » :

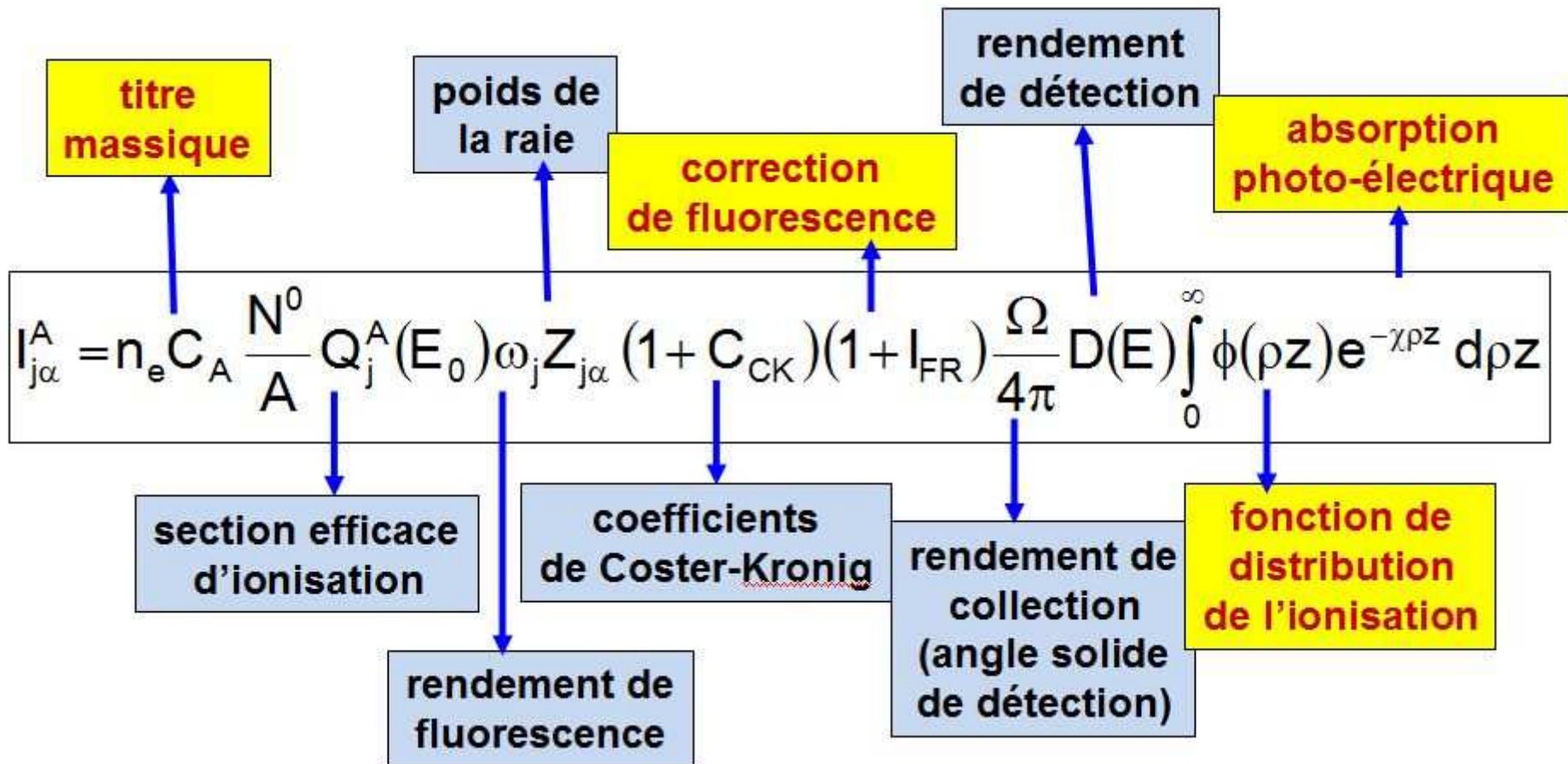
- échantillons stratifiés
- faible tension d'accélération
- rayonnements X de faible énergie
 - éléments très légers ($Z < 10$)
 - spectre L des éléments de transition...

les méthodes « Phi-rho-z » donnent de bien meilleurs résultats

cas particulier de l'analyse du carbone :

La norme ISO correspondant à l'analyse quantitative du carbone dans les aciers préconise la courbe d'étalonnage

In fine : expression de l'émission X détectée (ou mesurée) :



Dans cette expression, certains termes ne dépendent QUE de la nature de l'élément et de la raie analysée :

d'autres dépendent en plus de la composition de la cible :

Compte tenu des imprécisions avec lesquelles certains termes sont connus...

Faire le rapport de l'intensité émise par l'échantillon inconnu avec celle d'un étalon de référence de composition connue simplifie l'écriture :

$$\frac{(I_A)_{\text{ech}}}{(I_A)_{\text{tem}}} = C_A \frac{\left[(1 + I_{FR}) \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d\rho z \right]_{\text{ech}}}{C_{\text{tem}}^A \left[(1 + I_{FR}) \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d\rho z \right]_{\text{tem}}}$$

Cette expression (appelée « concentration apparente » ou « k-ratio ») peut être simplifiée en prenant un étalon pur :

$$C_{\text{tem}}^A = 1$$

$$(1 + I_{FR})_{\text{tem}} \approx 0$$

en négligeant la fluorescence de fond continu

4 -Choix des témoins

Le choix des témoins de référence est important et dépend :

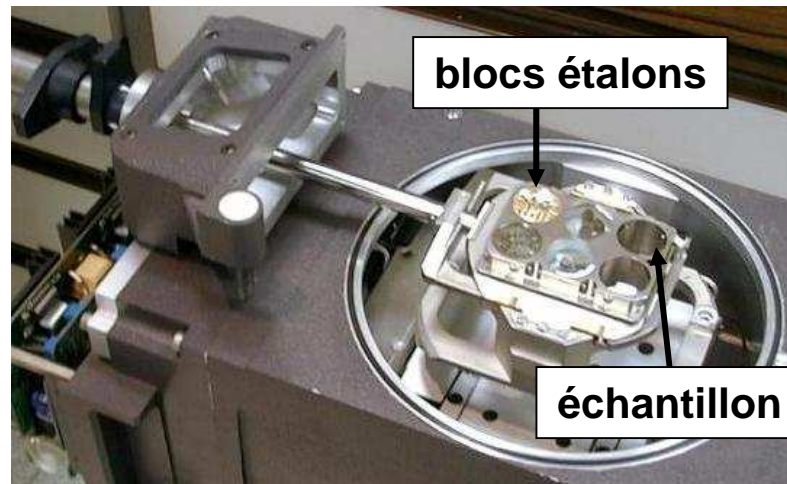
- *de son instrument (Microsonde ou MEB...)*
- *de la précision recherchée*

1 – Procédure rigoureuse : des témoins réels, analysés simultanément avec l'échantillon

avantages : conditions optimales pour la précision

problème : disposer de témoins dans la chambre objet

- Méthode classique en WDS où on dispose de « blocs » témoins
- Plus difficile à mettre en œuvre en MEB-EDS



2 – Procédure courante en MEB-EDS : les témoins « cachés »

On fait appel à des bibliothèques de spectres étalons pré-enregistrés :

- soit par le constructeur***
- soit par l'utilisateur (ce qui revient aux mêmes résultats que des témoins réels)***

Il est nécessaire avant toute analyse de recalibrer les spectres à l'aide d'un spectre de référence (par exemple le Cu pur) pour tenir compte des variations d'intensité électronique, ou, si on le peut de mesurer directement le courant « sonde » à l'aide d'une cage de Faraday et d'un picoampèremètre.

Avantages :

- gain de temps en acquisition**
- le MEB ne disposant pas de « grilles témoins » permanentes, cela simplifie les analyses**

Mais :

a) après toute modification apportée au spectromètre (changement ou nettoyage de la fenêtre de la diode, modification de l'électronique et de ses réglages ...) les données doivent être réactualisées.

b) dans le cas de la « bibliothèque constructeur », comment et où ont été acquis ces spectres ?

- **angle d'émergence de l'instrument ?**
- **tension d'accélération ?**
- **type de fenêtre de la diode ?...**

et donc s'assurer de la validité de ces spectres !

Une normalisation s'avère souvent nécessaire... $k_i^* = \frac{k_i}{\sum_j k_j}$

Ne pas oublier de contrôler très régulièrement son détecteur :

- **sa résolution (à 1/2 et 1/10 de son amplitude)**
- **son efficacité aux basses énergie**
- **sa calibration en énergie...**

3 - Procédure « sans témoins » (étalons virtuels ou théoriques)

L'intensité correspondante aux témoins n'est plus mesurée mais calculée directement à partir de l'équation théorique.

Compte tenu de ce qui a été dit sur la précision des différentes grandeurs, cette procédure ne peut être utilisée qu'en EDS où les paramètres du détecteur sont relativement bien connus....

$$I_A^{\text{std}} = C_A^{\text{tem}} \frac{N^0}{A} Q_j^A(E_0) \omega_j Z_{j\alpha} \frac{\Omega}{4\pi} D \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp(-\chi\rho z) d\rho z$$

- a) *L'intensité ainsi calculée sera distribuée sur un certain nombre de canaux (ROI) en choisissant pour la raie une forme gaussienne dont on déterminera la largeur à partir de la résolution supposée connue de la diode...*
- b) *Une normalisation des k-ratio ainsi obtenus est indispensable...*

On peut améliorer la précision en faisant l'acquisition d'un étalon (même sans rapport avec l'échantillon inconnu) pour mieux calibrer son détecteur...

Cette procédure est souvent qualifiée de « semi-quantitative » (voire même pour certains puristes de « non-quantitative » !)

Quelle précision peut-on attendre de cette technique ?

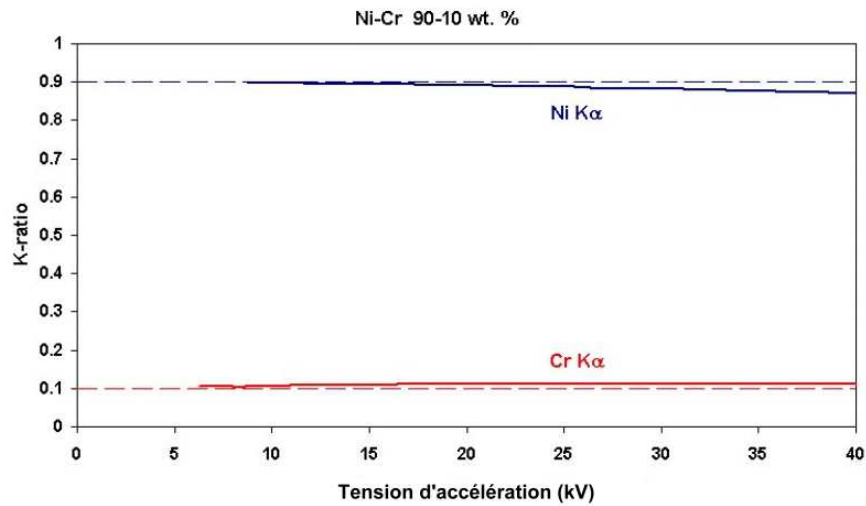
Très variable selon la nature des éléments qui composent l'échantillon (éléments légers ou lourds), les conditions opératoires (tension d'accélération, etc.) et la précision des grandeurs physiques utilisées !

De quelques % dans les cas les plus favorables, elle peut atteindre plusieurs dizaines de % dans les plus mauvais cas !

Pratique, elle offre rapidement un ordre de grandeur de la composition chimique (ce qui est toujours préférable à une estimation grossière à partir du spectre brut)

Mais son emploi doit être restreint soit à des échantillons dont on a vérifié au préalable son efficacité, soit à des analyses où la précision est peu importante

A éviter dans les cas où on recherche une quantification précise.



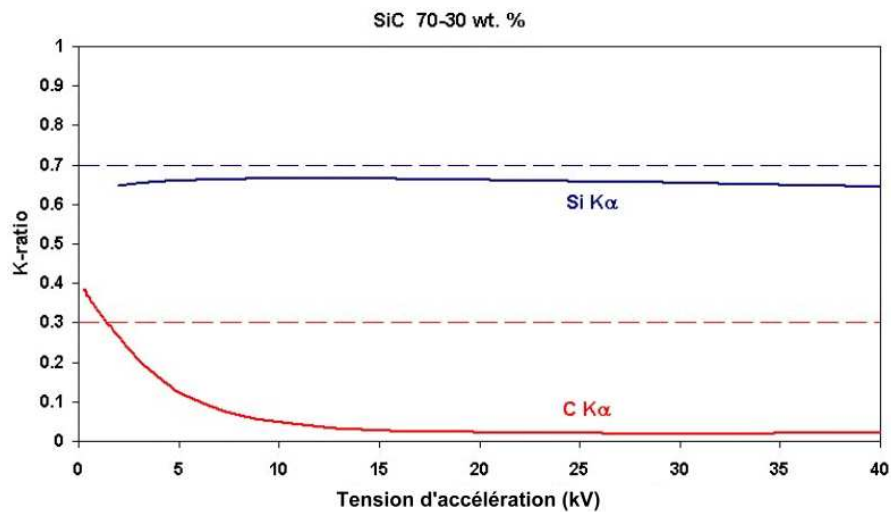
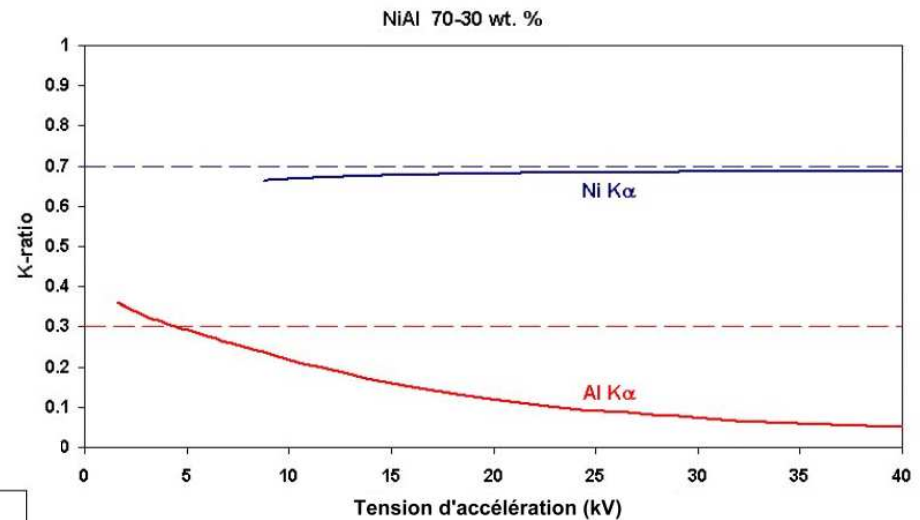
1 – Ni-Cr (90-10%)

très peu de correction :

- Ni : absorption
- Cr : fluorescence

2 – Ni-Al (70-30%)

Ni : peu de correction
Al : forte absorption



3 – Si-C (70 – 30%)

Si : légère absorption
C : très forte absorption

3 exemples de niveau de correction

5 - Pour terminer, un mot sur la procédure d'itération.

Le k-ratio (mesuré) dépend de la composition (inconnue) par une fonction que l'on ne peut inverser :

$$k_A = C_A f(C_A, C_B, C_C, \dots, C_A^t) \quad \text{et} \quad C_A = f^{-1}(k_A)$$

Pour obtenir la composition réelle de l'échantillon (C_A, C_B, \dots) il faudra utiliser des approximations successives...

Il existe différentes méthodes d'itération dont la plus rapide est l'itération hyperbolique :

1) On calcule une première série de titres « réels » à partir des k-ratio mesurés, en les normalisant (pour accélérer la convergence)

$$C_A^0 = \frac{k_A}{\sum_j k_j}, \quad C_B^0 = \frac{k_B}{\sum_j k_j}, \dots$$

et on calcule les « k-ratio » correspondants :

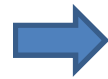
$$k_A^0 = C_A^0 f(C_A^0, C_B^0, \dots), \quad k_B^0 = \dots, \quad k_C^0 = \dots$$

2) que l'on compare aux « k-ratio » mesurés
(en se donnant une marge d'erreur de ε)

($\varepsilon=0,001$ par exemple)

$$\begin{aligned} |k_A - k_A^0| &\leq \varepsilon > \varepsilon? \\ |k_B - k_B^0| &\leq \varepsilon > \varepsilon? \end{aligned}$$

Si $|k_i - k_i^0| > \varepsilon$



$$C_A^1 = \frac{k_A C_A^0 (1 - k_A^0)}{k_A (C_A^0 - k_A^0) + k_A^0 (1 - C_A^0)}, C_B^1 = \dots, C_C^1 = \dots$$

d'où

$$k_A^1 = C_A^1 f(C_A^1, C_B^1), k_B^1 = \dots, k_C^1 = \dots$$

3) on poursuit cette opération jusqu'à ce que :

$$|k_i - k_i^n| \leq \varepsilon \quad \forall i$$

On en conclut que le jeu de titres massiques obtenu à la dernière étape représente la composition réelle de l'échantillon inconnue (ce jeu est sauf très rares exceptions unique)

Cette opération est totalement transparente aux utilisateurs !

Conclusions

1) Les procédures correctives, ZAF et Phi(roz), ont atteint un niveau de précision excellent.

2) Il subsiste cependant des domaines où des problèmes subsistent :

- les raies d'émission de faibles énergies (par exemple le spectre L des -éléments de transition...),
- la valeur de certains coefficients d'absorption...

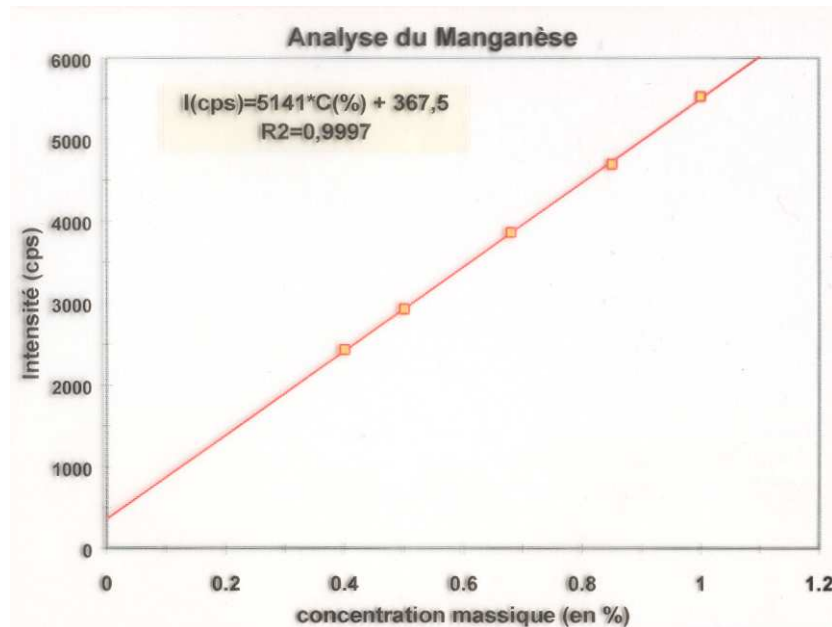
3) Malgré les progrès informatiques, l'analyse quantitative n'est pas une opération « presse-bouton » !

Elle demande de la part de l'utilisateur beaucoup de soins et de rigueur, en particulier pour la préparation de son échantillon, dans le choix des conditions analytiques et la mise en œuvre de son instrument.

Complément – Analyse du carbone, les courbes d'étalonnage

Méthode de quantification utilisée par certaines techniques comme la fluorescence X, les spectrométries d'émission...

A partir d'une série d'échantillons étalons, on mesure l'intensité du signal en fonction de la teneur chimique et à partir de la courbe obtenue (droite ou courbe), on peut à partir d'une mesure d'intensité en déduire la teneur chimique d'un échantillon inconnu.



Exemple d'une courbe d'étalonnage en fluorescence X pour l'analyse du manganèse dans des aciers

Inconvénient : il faut disposer d'échantillons de composition connue et très proche de l'échantillon à analyser...

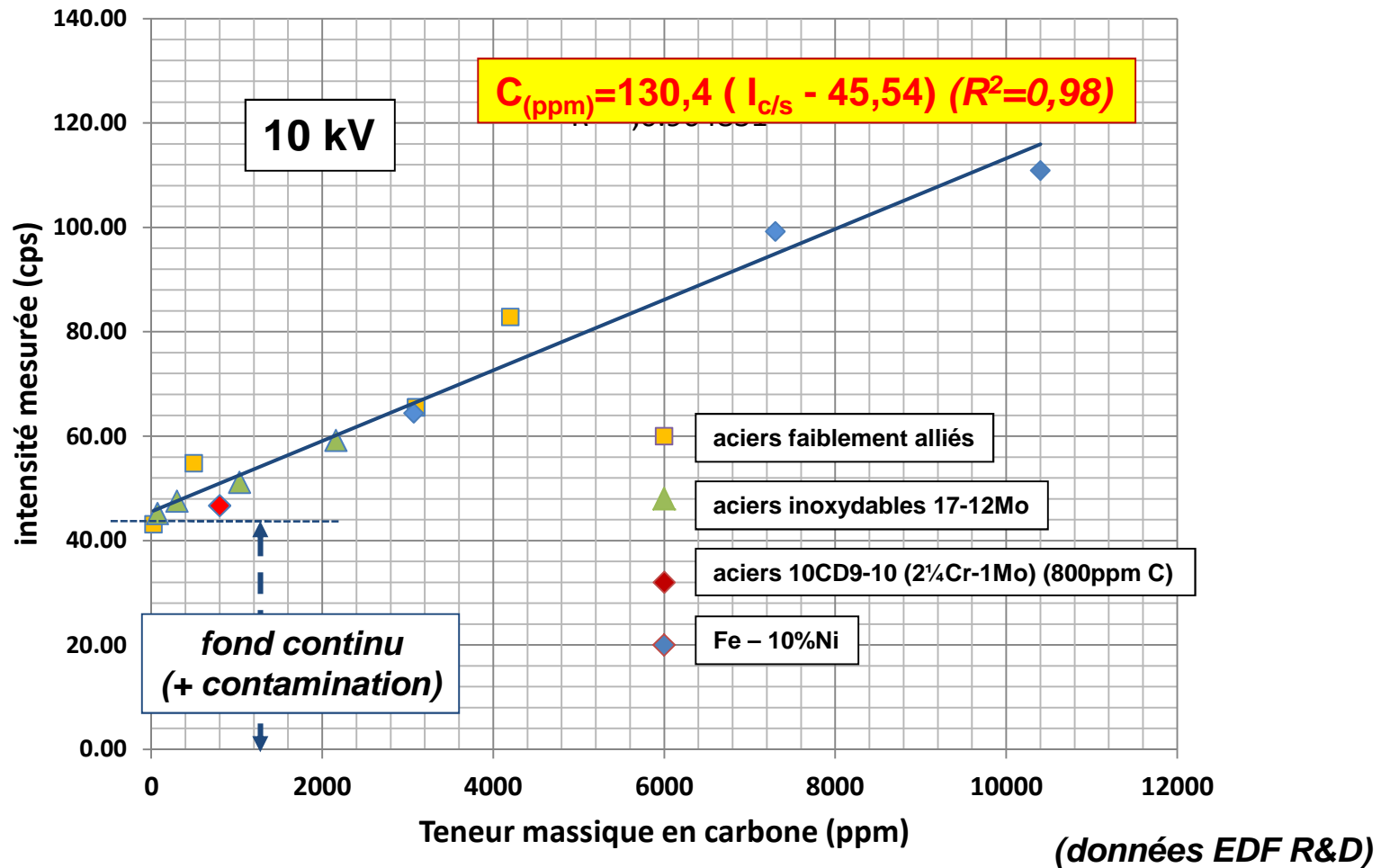
Utilisée dans les premiers temps de la microanalyse, elle a été remplacée par des méthodes de calcul à base théorique. Elle est cependant devenue la norme pour l'analyse du carbone.

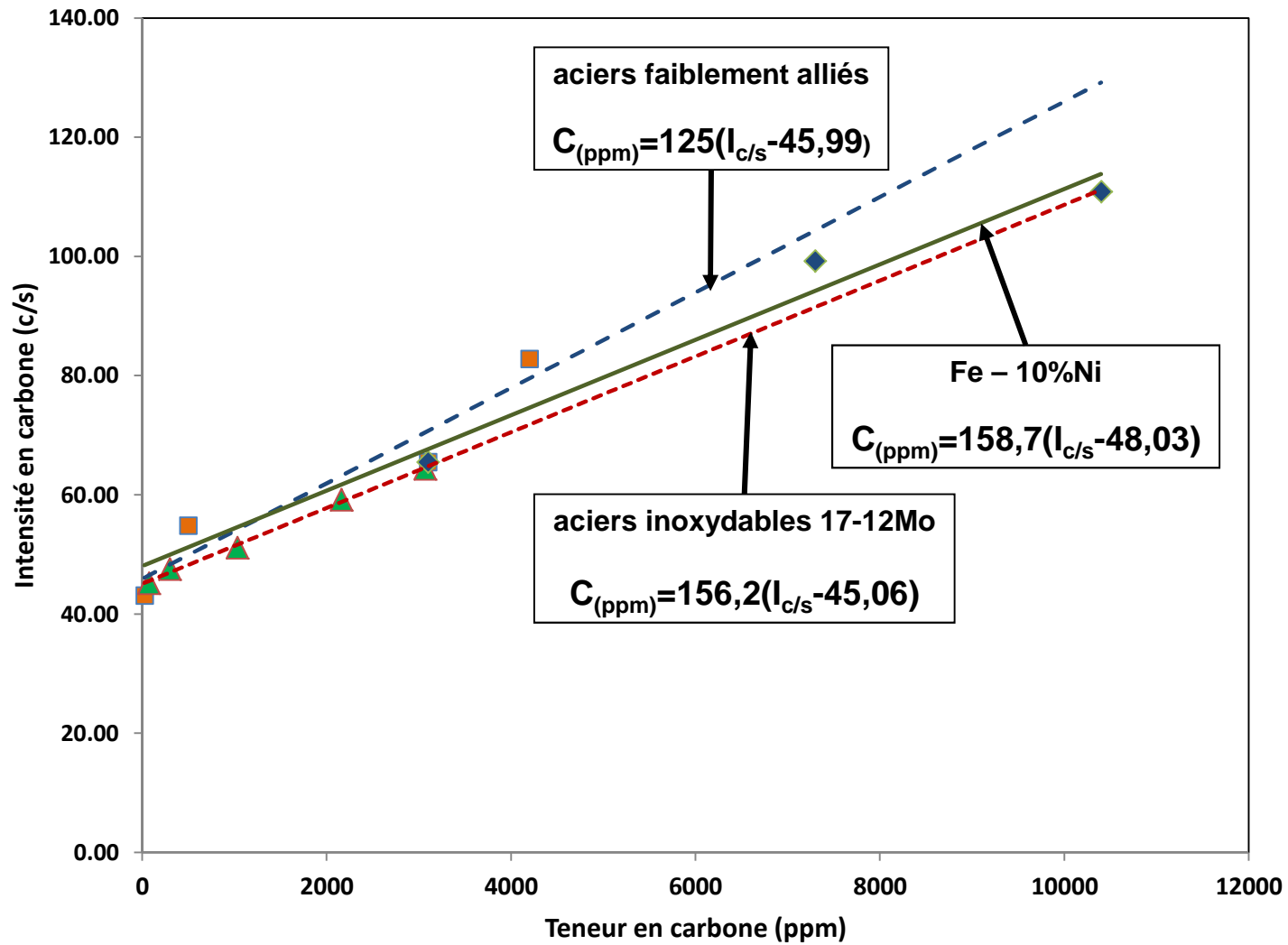
Analyse quantitative du carbone dans les aciers : Exemple de courbe d'étalonnage

Microsonde Cameca Camebax Microbeam

10 kV – 60 nA – cristal ODPb

témoin de diamant (valeurs normalisées pour 13600 cps)





***En réalité, chaque alliage a sa propre courbe d'étalonnage...
 La présence de Cr et de Ni modifie à la fois l'intensité de fond continu et le terme correctif.***