



HAL
open science

Une plateforme pour l'analyse de matériaux par faisceaux d'ions à ARRONAX : Etude de l'effet d'humidité sur les échantillons

Alexandre Subercaze, Vincent Métivier, Ferid Haddad, Charbel Koumeir, Arnaud Guertin, Nathalie Michel, Noël Servagent, Catherine Franck-Neel, Liliane Jean-Soro, Mostafa Hazim

► To cite this version:

Alexandre Subercaze, Vincent Métivier, Ferid Haddad, Charbel Koumeir, Arnaud Guertin, et al.. Une plateforme pour l'analyse de matériaux par faisceaux d'ions à ARRONAX : Etude de l'effet d'humidité sur les échantillons. 7ème Colloque Interdisciplinaire en Instrumentation, Jan 2016, Saint-Nazaire, France. hal-01280183

HAL Id: hal-01280183

<https://hal.science/hal-01280183>

Submitted on 29 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Une plateforme pour l'analyse de matériaux par faisceaux d'ions à ARRONAX : Etude de l'effet d'humidité sur les échantillons.

A. Subercaze¹, A. Guertin¹, F. Haddad^{1,2}, M. Hazim^{1,2}, L. Jean-Soro³, C. Koumeir^{1,2}, V. Métivier¹, N. Michel^{1,2}, C. Neel⁴, N. Servagent¹

¹ SUBATECH, IN2P3-CNRS, Université de Nantes, École des Mines de Nantes,
4 rue Alfred Kastler, 44307 Nantes

² GIP ARRONAX, 1 rue Aronnax, 44817 Saint Herblain.

³ IFSTTAR - Nantes, Route de Bouaye CS4, 44344 Bouguenais.

⁴ CEREMA, 8-10, rue Bernard Palissy, 63017 Clermont-Ferrand.

Abstract

Quantification of soil pollution with methods based on X-ray detection like X-Ray Fluorescence (XRF) suffers of multiple bias (moisture, surface state) especially when it's used for in-situ analysis using portable-XRF. In order to study the effect of moisture on the results of an analysis performed using X-Ray, we have performed studies using high energy PIXE/PIGE at the ARRONAX. Samples were made of sand of different types. High energy PIXE/PIGE allows us to avoid bias from surface state and to focus on moisture effect. It also allows to assess the chemical composition of the sample. Results show a different behavior for each element present in volcanic sand.

1. Introduction

La méthode XRF (X-Ray-Fluorescence) est une méthode très utilisée pour réaliser une analyse multi-élémentaire et non destructive de matériaux. Elle utilise la détection des rayons X émis pendant l'irradiation de l'échantillon par un faisceau de rayons X provenant d'un générateur X. L'analyse XRF peut être portable (P-XRF) ce qui permet son utilisation in-situ, notamment pour l'étude de la pollution dans les sols [1],[2]. L'utilisation du P-XRF implique plusieurs biais sur les mesures. Le faisceau n'est pas monoénergétique, l'état de surface va donc avoir un effet important sur le flux incident. Le détecteur étant proche de la cible (2cm), la détection est très dépendante des effets de surface [3]. Une conséquence de ces différents effets se retrouve dans la littérature qui montre des résultats contradictoires quant à l'effet de l'humidité sur la quantification des éléments dans les sols [4],[5],[6]. L'objectif de notre étude est de mettre en place des outils afin de pouvoir comprendre l'influence de l'eau en surface des échantillons sur la détection des rayons X émis. Pour cela nous avons choisi d'utiliser les faisceaux d'ions en lieu et place des faisceaux de rayons X pour exciter le milieu. Cela nous amène à mettre en œuvre les méthodes PIXE et PIGE. PIXE (Particule Induced X-Ray Emission)[7] est une méthode d'analyse multi-élémentaire et non destructive. Elle est basée sur la détection des rayons X émis, par les atomes présents dans les échantillons, lors du passage d'un faisceau de particules chargées délivré par un accélérateur de particule. Lors de l'interaction du faisceau de

particules avec la matière, des réactions avec le noyau des atomes peuvent avoir lieu amenant l'émission de rayons gamma. Il est alors possible de mesurer en parallèle ces rayons gamma, ce qui permet d'effectuer une analyse PIGE (Particule Induced Gamma-Ray Emission)[8]. La méthode PIXE/PIGE permet d'une part d'augmenter la distance de détection pour limiter la sensibilité de l'analyse à l'état de surface et d'autre part d'accéder à la composition des échantillons nécessaires à l'analyse. De plus, en utilisant des faisceaux de hautes énergies comme ceux disponibles au cyclotron ARRONAX, on s'affranchit de l'effet de surface sur le faisceau incident. Les méthodes PIXE et P-XRF utilisent des moyens de production des rayons X différents mais leurs méthodes de détection est commune, les détecteurs semi-conducteurs. Elles sont donc facilement comparables. Pour cette étude nous avons irradié du sable volcanique de l'île de la Réunion, contenant notamment des métaux, pour dans un premier temps, en déterminer la composition chimique (éléments légers et métaux) à l'aide de l'analyse PIXE/PIGE à haute énergie. Ensuite des échantillons de ce même sable, dont la teneur massique en eau a été modifiée, ont été analysés pour étudier l'influence de l'eau sur la détection des rayons X.

2. Matériels et méthodes

2.1. Description de la plateforme PIXE/PIGE à ARRONAX

ARRONAX est un cyclotron dédié à la production de radio-isotopes pour la médecine nucléaire et à la recherche sur les interactions des rayonnements avec la matière inerte et vivante. La méthode PIXE/PIGE est développée sur une des lignes de faisceaux [9]. La figure 1 représente schématiquement le dispositif expérimental de la méthode PIXE/PIGE installé à ARRONAX.

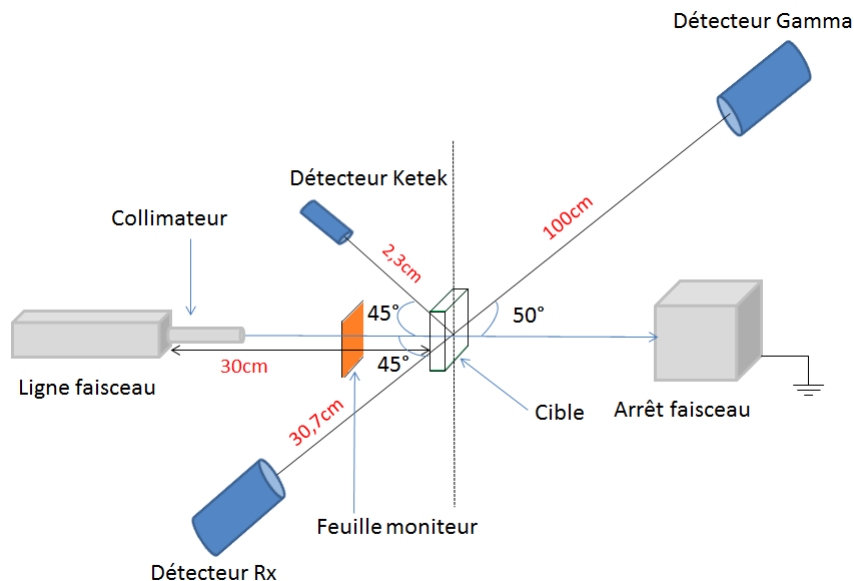


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental pour les expériences PIXE/PIGE à ARRONAX

Le cyclotron délivre un faisceau de particules chargées qui traverse un collimateur placé en sortie de la ligne faisceau, permettant de s'assurer que seul l'échantillon est irradié. Dans le cas des expériences présentées dans cet article, les échantillons ont été irradiés avec des faisceaux de deutons et de protons, respectivement de 14,7 et 67,4 MeV (MegaelectronVolt) à l'entrée des échantillons situés à 30cm de la sortie de la ligne faisceau. Lorsque le faisceau atteint la cible, les rayons X émis sont mesurés à l'aide d'un détecteur silicium compact SSD de la marque Ketek, efficace pour les basses énergies, placé à 2,3cm de l'échantillon pour réduire l'effet d'atténuation de l'air sur les rayons X de faibles énergies. Un détecteur HPGe, efficace pour les X de hautes énergies, est placé à 30,7cm de la cible pour réduire l'effet de surface des échantillons sur la détection. Les rayons gamma émis par l'échantillon sont détectés par un détecteur HPGe situé à 1m de la cible pour réduire le taux de comptage. Un blindage constitué de 20cm de plomb et de 40cm de paraffine a été mis en place autour du détecteur gamma pour limiter le bruit de fond, le temps mort et l'endommagement du cristal de germanium par les neutrons rapides créés lors des interactions nucléaires. L'intensité des faisceaux utilisés a été maintenue entre 50 et 100 pico-Ampère(pA) pendant 30 minutes afin de ne pas dépasser 5% de temps mort sur l'acquisition des spectres de rayons gamma. Le faisceau traversant la cible sera arrêté par un arrêt de faisceau, relié à un électromètre permettant de mesurer la charge (en Coulomb) du faisceau et ainsi de déduire précisément le nombre de particules incidentes.

2.2. Description des échantillons

Les échantillons ont été préparés à partir de deux familles de sables, le sable de Fontainebleau (97,5 % de SiO₂) qui est utilisé comme référence pour PIGE et le sable volcanique de l'île de la Réunion. La taille moyenne des grains du sable volcanique est de 490 μm. Les porte-échantillons contenant les sables sont des cylindres de 17mm de diamètre, pour s'assurer que le faisceau irradie uniquement l'échantillon, et de 5mm de profondeur, ce qui est grand par rapport à la taille moyenne d'un grain du sable volcanique et donc facilite la préparation des échantillons. Pour déterminer les fractions massiques des éléments composant le sable volcanique, des échantillons non scellés ont été préparés afin de pouvoir détecter les rayons X de faibles énergies émis par les éléments légers. L'étude de l'influence de l'eau s'appuie sur des échantillons fabriqués en variant la teneur massique en eau du sable comme suit : 0, 10 et 15 %, ils sont scellés par un adhésif de 30 μm pour maintenir l'humidité à la surface du sable.

2.3. Analyse des fractions massiques par la méthode PIXE/PIGE

2.3.1. Analyse PIGE

Le nombre de γ (N_γ) émis par un noyau k lors du passage d'un faisceau de particules chargées est donné par l'équation :

$$N_\gamma = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{a_k \cdot N_a}{A_k} \int_{E_0}^0 \frac{\sigma(E)}{S(E)} dE \quad (1)$$

avec E_0 l'énergie du faisceau à l'entrée de la cible, N_p le nombre de particules incidentes, ϵ l'efficacité du détecteur, $\frac{\Omega}{4\pi}$ la fraction d'angle solide de détection, a_k la fraction massique de

l'élément k, N_a le nombre d'Avogadro, A_k le nombre de masse, σ la section efficace d'émission du γ détecté et $S(E)$ le pouvoir d'arrêt massique. Une comparaison avec un échantillon de référence [10] (sable de Fontainebleau), irradié dans les mêmes conditions, est utilisée. Ceci permet de s'affranchir des incertitudes relatives à la détermination des sections efficaces d'émissions et des efficacités de détection et de déterminer les fractions massiques de silicium et d'oxygène.

Détermination du nombre de particules

Le nombre de particules N_p est défini comme $N_p = \frac{Q}{e}$, avec Q la charge du faisceau (Coulomb) et e la charge de l'électron (Coulomb). Dans certaines configurations d'expérience il n'est pas possible d'effectuer une mesure directe de la charge (particules s'arrêtant dans la cible). On utilise alors une méthode indirecte via l'étalonnage d'un moniteur. Ce moniteur est constitué d'une feuille de cuivre, de 2 μm pour ne pas perturber le faisceau et est placé entre l'échantillon et la sortie de la ligne de faisceau. Le nombre de rayons X du cuivre émis lors de l'irradiation est proportionnel au nombre de particules qui traversent le moniteur. L'étalonnage des rayons X du cuivre est effectué, avant l'irradiation des échantillons, à l'aide de l'arrêt faisceau relié à un électromètre qui nous donne la charge totale Q du faisceau et du détecteur HPGe mis en regard de la feuille moniteur qui nous donne le nombre de photons X émis par le cuivre.

2.3.2. Analyse PIXE

Le nombre de rayons X (N_X) émis lors de l'interaction d'un faisceau d'ions et d'atomes est défini comme suit :

$$N_X = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{\rho_k \cdot N_a}{A_k} \cdot b_k \cdot \int_0^R \sigma(E) e^{(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot \frac{x}{\cos(\theta)})} dx \quad (2)$$

avec R le parcours du faisceau dans l'échantillon, $\frac{\mu}{\rho}$ le coefficient d'atténuation extrait des bases de données NIST[11], ρ_k la densité de l'élément k dans l'échantillon, ρ la densité de l'échantillon, θ l'angle entre le détecteur et la normale à la cible, b_k l'intensité relative de la raie considérée pour l'élément [12], σ la section efficace d'émission de photon X de type K de l'élément. La section efficace utilisée est la section efficace théorique basée sur l'équation ECPSSR fournie par le logiciel ISICS[13]. Pour déterminer le nombre de particules incidentes, N_p , on a utilisé les rayons X émis par l'argon contenu dans l'air et qui est excité par le passage du faisceau avant son interaction avec l'échantillon. La formule 2 peut se simplifier pour nos applications. En effet, dans notre cas, le parcours des rayons X dans l'échantillon est faible, quelques dizaines de μm . Sur cette distance, la perte d'énergie des deutons de 14,7 MeV est négligeable, les sections efficaces sont donc constantes, ce qui nous permet de sortir σ de l'intégrale, l'équation 2 devient donc :

$$N_X = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{\rho_k \cdot N_a}{A_k} \cdot b_k \cdot \sigma \cdot \int_0^R e^{(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot \frac{x}{\cos(\theta)})} dx \quad (3)$$

$$N_X = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{\rho_k}{\rho} \cdot \cos(\theta) \cdot \frac{N_a}{A_k} \cdot b_k \cdot \sigma \cdot \frac{1}{\frac{\mu}{\rho}} [1 - e^{(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot \frac{R}{\cos(\theta)})}] \quad (4)$$

$$N_X = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot a_k \cdot \cos(\theta) \cdot \frac{N_a}{A_k} \cdot b_k \cdot \sigma \cdot \frac{1}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)} [1 - e^{(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot \frac{R}{\cos(\theta)})}] \quad (5)$$

Le parcours des rayons X dans l'échantillon étant faible, on néglige leur atténuation :

$$(1 - e^{(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot \frac{R}{\cos(\theta)})}) = 1 \quad (6)$$

Et donc l'équation 4 s'écrit maintenant comme suit :

$$N_X = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{a_k \cdot N_a}{A_k} \cdot b_k \cdot \sigma \cdot \frac{1}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)} \quad (7)$$

et donc la fraction massique de l'élément k se calcule comme :

$$a_k = \frac{N_X \cdot \cos(\theta) \cdot A_k}{N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot N_a \cdot b_k \cdot \sigma} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \quad (8)$$

L'efficacité de détection ϵ et la fraction d'angle solide $\frac{\Omega}{4\pi}$ ont été déterminées en utilisant le même échantillon de référence (sable de Fontainebleau) et une source radioactive de ^{55}Fe de référence obtenue auprès du CERCA LEA. Pour calculer la fraction massique a_k , il faut connaître le coefficient d'atténuation massique, $\frac{\mu}{\rho}$, qui dépend de la composition de l'échantillon (le reste des paramètres est connu). Pour s'affranchir de la connaissance de $\frac{\mu}{\rho}$, une méthode itérative est utilisée. On choisit une composition de départ, contrainte grâce aux fractions massiques de silicium et d'oxygène obtenues par PIGE, ce qui permet de calculer un premier coefficient d'atténuation massique, injecté ensuite dans l'équation 8 pour calculer une nouvelle composition et ainsi de suite jusqu'à ce que le calcul converge. Le spectre rayons X représenté par la figure 2 est utilisé pour déterminer la composition du sable de la Réunion.

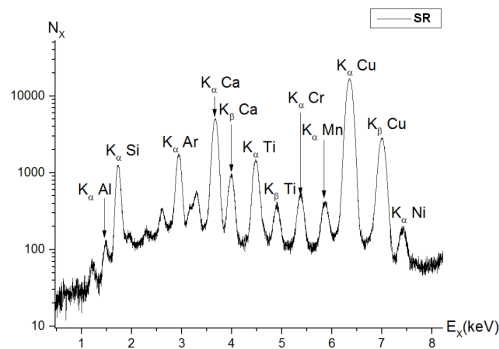


Figure 2 : Spectre rayons X utilisé pour la détermination de la composition du sable de la Réunion (SR pour Sable de la Réunion). On y distingue clairement les différents pics associés aux éléments présents dans l'échantillon.

2.4. Etude de l'influence de l'eau

L'utilisation du détecteur HPGe, pour la mesure des rayons X, nous permet d'étudier l'effet de la présence d'eau dans les échantillons sur le nombre de rayons X détectés. L'évolution du

nombre de rayons X, normalisé par le nombre de particules (cf Figure 3), émis par les atomes de fer en fonction de la fraction massique d'eau est comparée à l'évolution prévue par l'équation 8 en considérant les teneurs massiques en eau du sable : 0, 10 et 15 %. Pour calculer le nombre de rayons X émis par nombre de particules, l'équation 8 suppose que le mélange d'eau et de sable est homogène pour que le $\frac{\mu}{\rho}$ soit bien défini. La composition déterminée à l'aide de l'analyse PIXE/PIGE est utilisée pour calculer $\frac{\mu}{\rho}$ et pour calculer les fractions massiques de fer dans chaque échantillon.

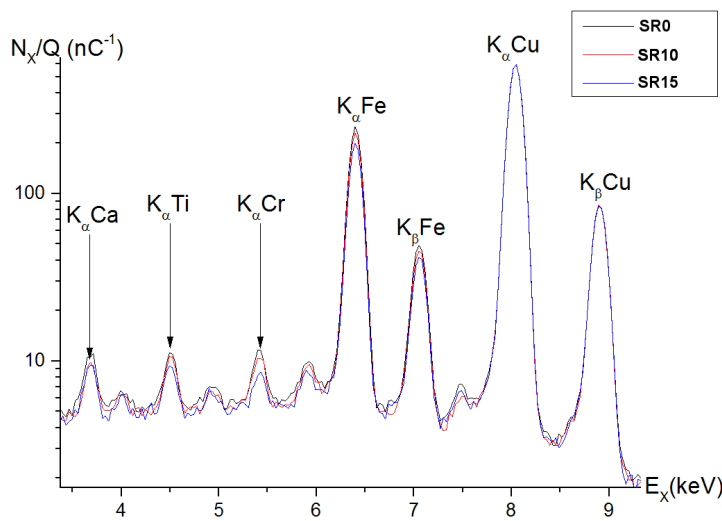


Figure 3 : Spectre rayons X, normalisé par la charge Q , des échantillons de sable volcanique. La courbe noire correspond au spectre de l'échantillon sec (SR0), la rouge au spectre de l'échantillon de teneur massique en eau égale à 10 % (SR10) et la bleue à celui de 15 % (SR15). On y distingue, pour chaque échantillon, les pics associés aux éléments présents dans les échantillons. Les spectres montrent que l'ajout d'eau dans les échantillons a un effet clair et distinguable sur les pics émis par les éléments présents dans les échantillons.

3. Résultats et discussions

3.1. Analyse du sable volcanique par PIXE/PIGE

Le tableau 1 répertorie les fractions massiques des éléments majeurs et traces du sable de l'île de la Réunion déterminées par PIXE/PIGE.

PIXE			PIGE		
Élément	a_k (%)	Incertitudes(%)	Élément	a_k (%)	Incertitudes (%)
O	45,8	12	O	43	2,24
Al	11,4	12	-	-	-
Si	22,3	12	Si	21	6,5
Ca	5,75	12	-	-	-
Ti	1,60	12	-	-	-
Cr	0,41	12	-	-	-
Mn	0,29	12	-	-	-
Fe	11,9	12	-	-	-
Ni	0,16	12	-	-	-

Tableau 1 : Fractions massiques des éléments présents dans le sable volcanique de l'île de la Réunion déterminées avec la méthode PIXE/PIGE

Les sources d'incertitudes sur l'analyse PIXE sont multiples : la détermination de l'efficacité, le nombre de particules et le nombre de rayons X sous un pic. L'incertitude provenant de ces sources a été estimée à 12 %. On peut voir que PIXE et PIGE donnent des fractions massiques de silicium et d'oxygène égales aux incertitudes près.

3.2. Étude de l'influence de l'eau sur l'émission X

Le spectre 3 montre l'évolution de la détection des rayons X des éléments du sable de la Réunion en fonction de la teneur massique en eau. Le nombre de rayons X, normalisé par la charge, émis par les éléments présents dans l'échantillon est répertorié dans le tableau 2.

a_{H_2O} (%)	$E_{Rx}=3,7$ keV	$E_{Rx}=4,5$ keV	$E_{Rx}=5,4$ keV	$E_{Rx}=6,4$ keV
	Ca	Ti	Cr	Fe
	$\frac{N_{Rx}}{Q}$ (nC^{-1})	$\frac{N_{Rx}}{Q}$ (nC^{-1})	$\frac{N_{Rx}}{Q}$ (nC^{-1})	$\frac{N_{Rx}}{Q}$ (nC^{-1})
0	28,72 (5,5)	27,21 (4,6)	27,05 (2,4)	1218,66 (0,7)
10	23,98 (4,6)	26,17 (3,9)	25,57 (5,6)	1124,49 (0,7)
15	22,83 (7,5)	21,45 (5,6)	15,48 (5,4)	971,78 (0,9)

Tableau 2 : Evolution du nombre de rayons X, normalisé par la charge, émis par les éléments présents dans le sable, en fonction de la teneur massique en eau. L'incertitude sur les mesures est entre parenthèse et est exprimée en %.

On a choisi d'étudier plus spécifiquement l'influence de l'eau sur l'émission des rayons X du fer car le spectre (figure 3) montre une évolution claire en fonction de la fraction massique en eau. L'équation 8 prévoit une diminution de 2 et 3 % du nombre de rayons X émis respectivement pour un ajout de 10 et 15 % d'eau. Les données expérimentales montrent, quant à elles, une diminution de 7 et 20 %. Le calcul fait en utilisant l'équation 8 considère que l'eau et le sable en surface forment un mélange homogène. La taille moyenne d'un grain de sable de l'île de la Réunion est de 490 μm , ce qui est très grand devant le parcours des rayons X du fer (60-70 μm). Dans ce cas, les rayons X voient l'eau comme une couche en surface et non pas comme un mélange avec le sable. Ce qui explique que les données expérimentales montrent une diminution du signal plus importante. Il semble donc que l'influence de l'humidité

sur l'intensité des rayons X dépend de la taille moyenne des granulats.

On constate que le comportement diffère en fonction de l'élément. Pour le calcium, l'intensité des pics n'a pas changé entre 10 et 15 %. L'émission X du titane, pour 0 et 10 % est de même intensité. La diminution de l'intensité des pics de fer et de chrome ne suit pas le même comportement en fonction de la variation de teneur en eau. Les rayons X des éléments Ca, Ti, Cr étant de plus faibles énergies que ceux du fer, on s'attend donc à ce qu'ils subissent une atténuation plus importante dans la couche d'eau en surface. La figure 3 et le tableau 2 montrent que les pics de basses énergies ne subissent pas une atténuation plus grande, ils se comportent différemment du fer. Il semble donc aussi que la réponse en fonction de l'humidité dépend des éléments qui sont étudiés.

4. Conclusion

Cet article montre que la méthode PIXE/PIGE à haute énergie à ARRONAX permet de déterminer la composition d'un échantillon inconnu. La méthode PIGE à haute énergie nous a permis de déterminer les fractions massiques du silicium et de l'oxygène nécessaire pour contraindre l'itération de la méthode PIXE. La méthode PIXE/PIGE à haute énergie nous a donc fourni la composition et les coefficients d'atténuations massiques des échantillons, nécessaires pour l'étude de l'influence de l'eau sur la détection des rayons X par un détecteur éloigné de la cible. Cette étude a montré que l'humidité en surface des échantillons influence l'intensité des rayons X émis. Cette influence varie en fonction de l'élément et de la taille moyenne des granulats. Chaque élément a montré un comportement différent lors de l'augmentation de la teneur massique en eau. L'étude de l'émission du fer a montré qu'elle dépendait de la taille d'un grain par rapport au parcours des rayons X dans la matrice. Donc, pour quantifier les éléments dans un sol humide, on doit appliquer une correction pour chaque élément qui dépend de la taille moyenne des granulats. Nous allons procéder à des études complémentaires sur des échantillons de granulométries et de compositions différentes, en utilisant la méthode PIXE/PIGE ainsi que le PXRF, pour caractériser cette influence.

5. Remerciements

Le cyclotron ARRONAX est un projet soutenu par le conseil régional des Pays de la Loire et financé par les collectivités locales, l'état français et l'Union Européenne. Ce travail a été en partie financé par l'ANR dans le cadre de l'Equipex Arronax Plus no ANR-11-EQPX-0004 du programme "Investissements d'Avenir", et par le CPER 2007-2013 (opération "matériaux"), incluant des fonds FEDER.

Références

- [1] J. Völkel K.Hürkamp, T.Raab. Two and three-dimensional quantification of lead contamination in alluvial soils of a historic mining area using field portable x-ray fluorescence (fpxrf) analysis. *Geomorphology*, 110, 2009.
- [2] T.Radu. D.Diamond. Comparison of soil pollution concentrations determined using aas and portable xrf techniques. *J. of Hazardous Materials*, 171, 2009.

-
- [3] D.Ogburn. B. Sillar. J.C Sierra. Evaluating effects of chemical weathering and surface contamination on the in situ provenance analysis of building stones in cuzco region of peru with portable xrf. *J. of Archaeological Science*, 40, 2013.
- [4] C.Parsons and al. Quantification of trace arsenic in soils by field-portable x-ray fluorescence spectrometry : Considerations for sample preparation and measurement conditions. *J. of Hazardous Materials*, 262, 2013.
- [5] R.Singhvi D. J. Kalnicky. Field portable xrf analysis of environmental samples. *J. of Hazardous Materials*, 83, 2001.
- [6] Y.Lin L.Ge, W.Lai. Influence of and correction for moisture in rocks,soils and sediments on in situ xrf analysis. *J. of Hazardous Materials*, 83, 2001.
- [7] J.C Dran and al. Ion beam analysis of art works : 14 years of use in the louvre. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 211-220, 2004.
- [8] Z.Smit. T.Milavec. and al. Analysis of glass from the post-roman settlement tonovcoc grad by pixe-pige and la-icp-ms. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 311, 2013.
- [9] D.Ragheb and al. Development of a pixe method at high energy with the arronax cyclotron. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 302, 2014.
- [10] A.Climent-Font and al. Quantification of sodium in ancient roman glasses with ion beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266, 2008.
- [11] Scientific data base. <http://www.nist.gov>.
- [12] S.L Panissian and al. *Atomic Data and Nucl.Data*, 1974.
- [13] Sam J. Cipolla. Isics2011, an updated version of isics : A program for calculation k-,l-, and m-shell cross sections from pwba and ecpsr theories using a personal computer. *Computer Physics Communications*, 182, 2011.