

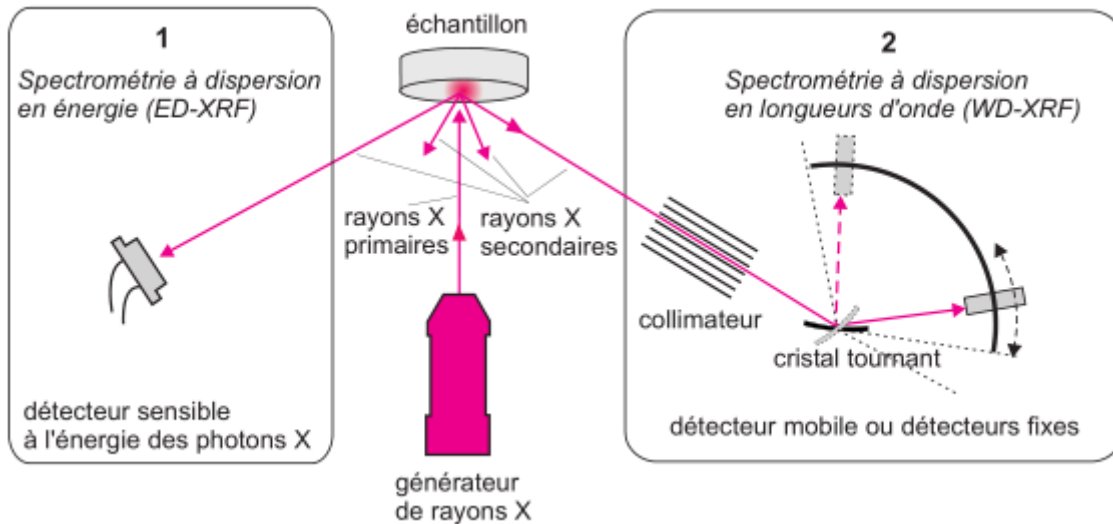
La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes exploitée couramment en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges.

Sommaire

- [1 Principe](#)
- [2 Le spectre de fluorescence X](#)
- [3 Mode d'excitation des éléments en Fluorescence X](#)
 - [3.1 Générateurs à rayons X](#)
 - [3.2 Sources radio-isotopiques de rayons X](#)
- [4 Détection des rayons X](#)
- [5 Catégories d'instruments](#)
- [6 Préparation des échantillons](#)
- [7 Absorption des rayons X - Densimétrie X](#)
- [8 Analyse quantitative par Fluorescence X](#)
- [9 Quelques applications](#)

Principe

Le principe consiste à irradier l'échantillon soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie, pour que les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement de fluorescence également dans le domaine des rayons X.



L'échantillon, soumis à l'excitation d'une source primaire de rayons X émet un rayonnement de fluorescence qui peut conduire à deux types de spectres réunis ici sur la figure : 1) Spectre en énergie (ED-XRF) obtenu directement au moyen d'une diode dont le signal diffère selon l'énergie de chaque photon incident; 2) Spectre en longueur d'onde (WD-XRF) obtenu par rotation d'un cristal faisant office de réseau (montage goniométrique comportant un (ou plusieurs) détecteur mobile). Cependant, énergie et longueur d'onde étant liés, on présente les spectres en unités d'énergie (eV), quel que soit le mode de détection.

Quand on irradie avec des photons ou qu'on bombarde avec des particules de grande énergie (entre 5 et 100 keV) un matériau servant de cible, celui-ci émet une fluorescence située dans le domaine des rayons X. Le spectre de cette photoluminescence comporte des radiations dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques des atomes de ce matériau.

Le spectre de fluorescence X

La fluorescence X d'un atome isolé résulte d'un processus en deux temps :

(1) photoionisation de l'atome, au cours de laquelle l'impact du photon extérieur incident se traduit par l'arrachement d'un électron interne de l'atome, tel un électron K si le photon a suffisamment d'énergie. Cet effet photoélectrique conduit à l'émission d'un photoélectron et à un atome ionisé par suite d'une lacune interne.

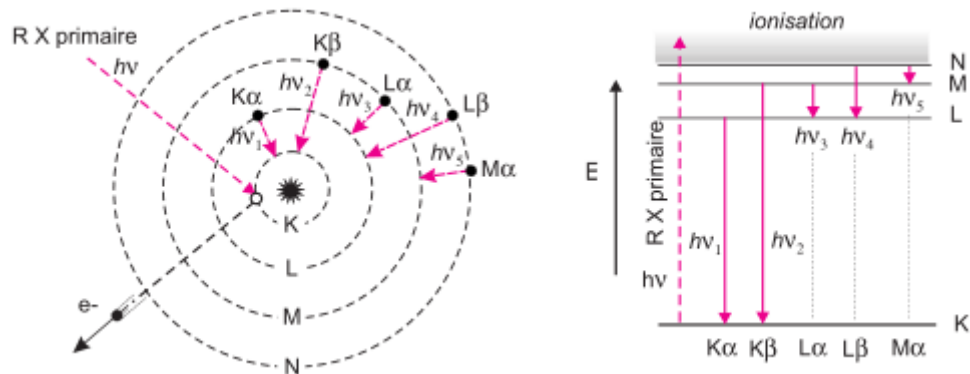


Schéma simplifié montrant l'origine de quelques transitions de fluorescence. Sur l'image classique d'un atome de masse atomique moyenne, ont été représentées différentes réorganisations des électrons suite au départ d'un électron de la couche K.

L'énergie de chaque photoélectron a pour valeur la différence entre l'énergie du photon X incident et celle du niveau occupé initialement par l'électron éjecté. Le spectre énergétique des photoélectrons émis est obtenu par la méthode ESCA.

(2) stabilisation de l'atome ionisé, qui correspond à la ré-émission de tout ou partie de l'énergie acquise au cours de l'excitation. La lacune créée précédemment est suivie d'une réorganisation quasi instantanée (en 10^{-16} s) des électrons situés dans les différents niveaux de cet atome ionisé, ce qui le ramène très vite vers un état de faible énergie.

Des réarrangements en cascade sont observés pour les atomes lourds, à la différence des éléments légers dont les électrons se répartissent sur un nombre plus restreint de niveaux de base.

Cette réorganisation fait naître des photons de fluorescence. En désignant par E_1 l'énergie de l'électron qui occupait la lacune considérée et par E_2 l'énergie de l'électron qui vient combler cette lacune, il pourra apparaître (probabilité comprise entre 0 et 1) un photon de fluorescence caractérisé par une fréquence ν , tel que :

$$h\nu = |E_2 - E_1|$$

L'interprétation ci-dessus est simplifiée, la fluorescence n'étant pas le seul processus permettant à l'atome de perdre son excédent d'énergie. D'autres phénomènes, dont la diffusion Rayleigh (diffusion élastique) et l'effet Compton (diffusion inélastique avec apparition d'électrons Compton), interviennent. La nature complexe du spectre n'empêche cependant pas la méthode d'analyse correspondante d'être basée sur un principe simple.

Chaque atome, à partir de $Z = 3$, conduit à un ensemble de radiations spécifiques, obéissant à des règles de sélection quantiques de ses électrons ($\Delta n > 0$, $\Delta l = \pm 1$). Les éléments hydrogène et hélium ne peuvent avoir de spectre de fluorescence X, n'ayant pas d'électron dans le niveau L. Du béryllium au fluor on note une seule

transition de type Ka. Puis les atomes devenant plus gros le nombre de transitions possibles croît (75 pour le mercure) mais la probabilité de certaines est très faible. Heureusement il suffit pour caractériser un élément de repérer les quelques transitions les plus intenses (5 ou 6 au plus). Pour l'ensemble des éléments, la fluorescence se situe dans une large plage allant de 40 eV à plus de 100 keV (31 à 0,012 nm).

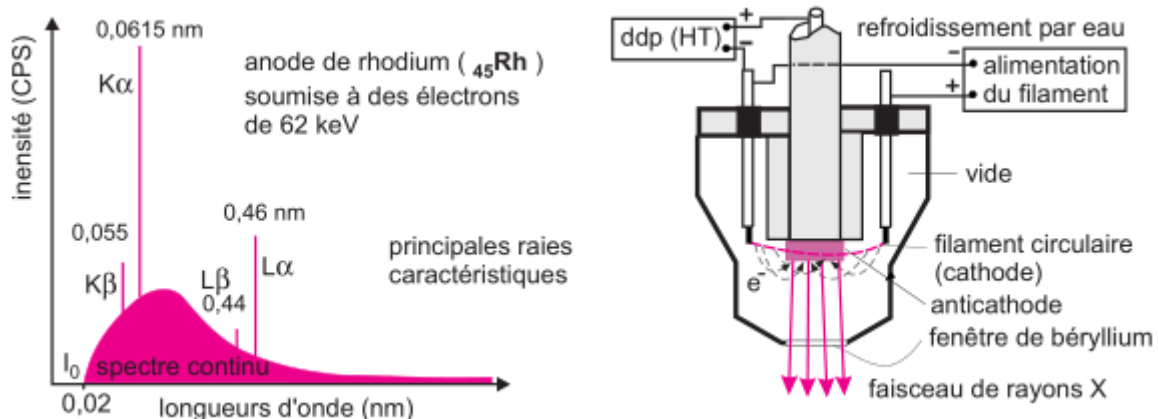
Compte tenu de la relation $E = hc/\lambda$ reliant l'énergie E d'un photon à sa longueur d'onde λ , on caractérise le rayonnement émis indifféremment par l'une ou l'autre de ces grandeurs, λ (nm ou Å ou E(eV ou keV)). Les deux relations numériques de conversion les plus courantes sont :

$$\lambda_{(nm)} = \frac{1240}{E_{(eV)}} \quad \text{ou} \quad \lambda_{(nm)} = \frac{1,24}{E_{(keV)}} \quad \text{ou} \quad \lambda_{\text{\AA}} = \frac{12,4}{E_{(keV)}}$$

Mode d'excitation des éléments en Fluorescence X

Pour faire apparaître la fluorescence X de l'échantillon étudié, il faut une source de photons ou de particules d'énergies suffisantes. Généralement il s'agit de rayons X produits par des générateurs dont la puissance est variable ou pour quelques appareils portables de sources radio-isotopiques. En donnant au terme de fluorescence X le sens plus large d'émission X, on peut y adjoindre les procédés d'excitation faisant appel à des particules (e⁻, a).

Générateurs à rayons X



Spectre d'émission X d'une anticathode et schéma d'un tube à rayons X. On distingue le spectre continu et le spectre de raies de l'anode. La partie continue de ce rayonnement qui dépend de la tension appliquée, est utile pour les applications nécessitant des puissances élevées. En revanche ce sont les raies, isolées au moyen de filtres, qui sont exploitées pour constituer les sources monochromatiques. Le refroidissement par eau est indispensable si le

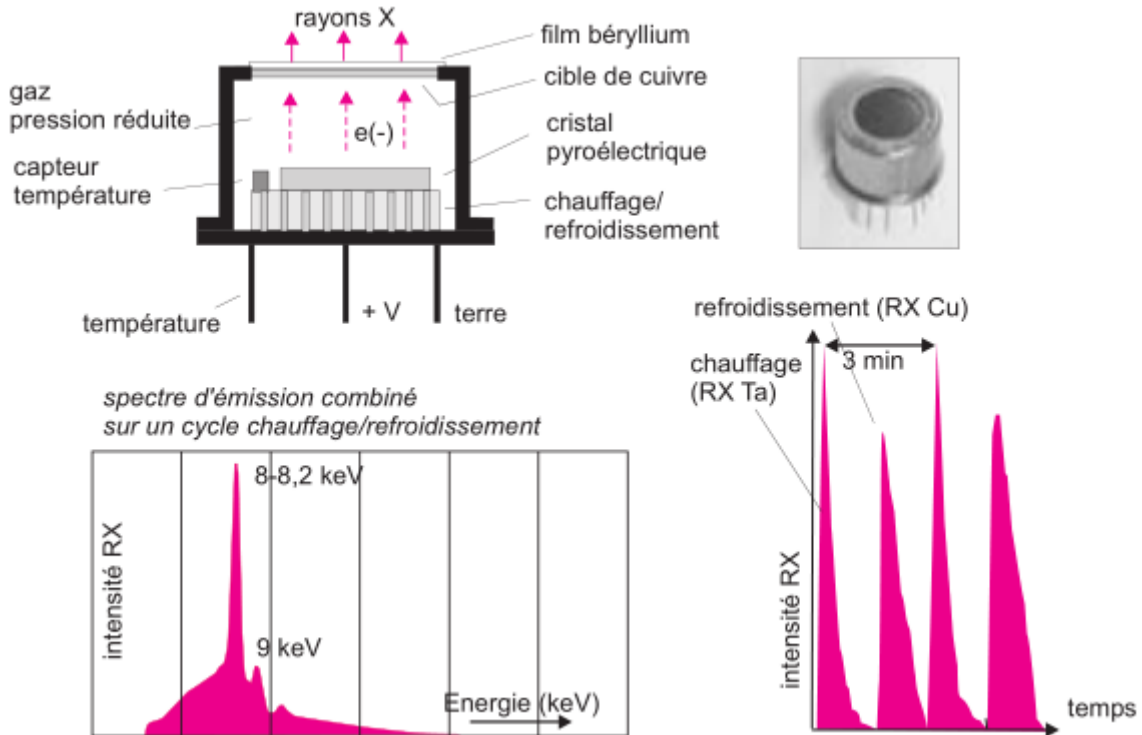
tube est de forte puissance (1-4 kW), ce qui n'est pas nécessaire pour les tubes de quelques watts des appareils de routine. Pour faire des sources monochromatiques (sans le rayonnement continu), on associe un monochromateur adapté ou on se sert d'un tube de ce type pour exciter une seconde cible dont la fluorescence relaie la première, sans rayonnement de freinage cette fois.

Principe :

Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons, accéléré par une ddp pouvant atteindre 100 kV, frappe une cible servant d'anode (encore appelée anticathode) constituée d'un métal de numéro atomique compris entre 25 et 75. Celle-ci devient la source de rayons X primaires. Le spectre d'émission comporte une partie continue (rayonnement blanc, dit de freinage), dû aux électrons ralentis dans la cible et des radiations de fluorescence, très intenses, dont les longueurs d'onde sont caractéristiques du matériau de l'anode. La limite du spectre vers les courtes longueurs d'onde, λ_0 , dépend de la ddp. Elle peut être calculée à partir des expressions précédentes. Pour disposer de raies d'émission énergétiques, utiles pour certaines applications, on trouve un choix de ces tubes à RX qui diffèrent par l'anode : rhodium (raie K_{α} à $\lambda = 0,061$ nm; $E = 20,3$ keV), tungstène (raie K_{α} à $\lambda = 0,021$ nm; $E = 59$ keV), gadolinium, etc.

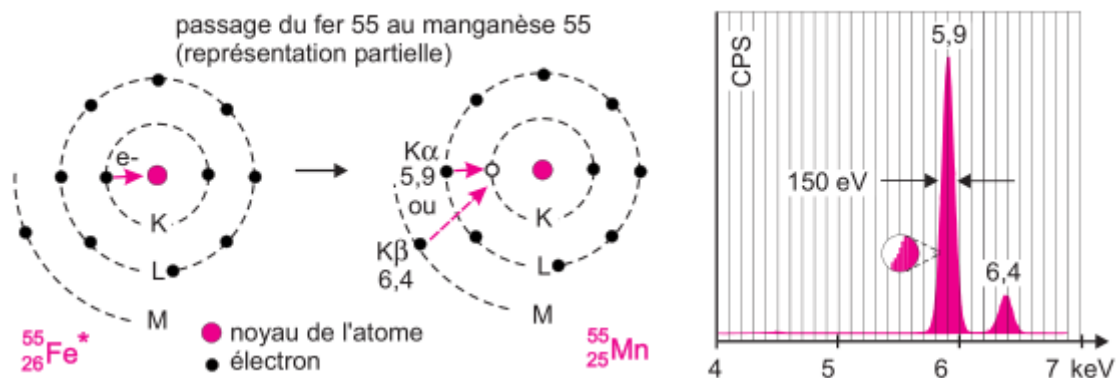


Générateur et détecteur de rayons X miniaturisés. Ces sondes sont réservées aux appareils portables. Les modules de contrôle ou d'alimentation de ces sondes sont néanmoins plus volumineux (reproduit avec l'autorisation de la société Amptek).



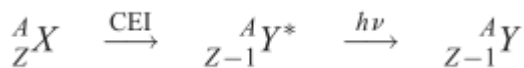
Générateur de rayons X de faible puissance. Réservé aux appareils portables, de par leur faible encombrement (diam. 15 mm). La production de RX correspond sur le dessin à la phase refroidissement. Le cycle chauffage/refroidissement dure environ 3 min. Caractéristiques du modèle Amptek Cool-X.

Sources radio-isotopiques de rayons X



Enregistrement du spectre d'émission d'une source de ^{55}Fe obtenu en plaçant cette source dans le compartiment échantillon d'un spectromètre à dispersion en énergie. Les signaux correspondent à la fluorescence X du ^{55}Mn , c'est à dire au noyau fils du ^{55}Fe . La résolution de ce spectre, mesurée à mi-hauteur du pic principal est d'environ 150 eV.

À côté des générateurs précédents, il existe des sources de rayons X basées sur l'emploi d'un radio-nucléide qui se transforme par capture électronique interne (CEI). Ce mode de décomposition correspond au passage d'un des deux électrons du niveau K dans le noyau de cet atome. Il apparaît ainsi une lacune électronique, vite comblée par un électron plus externe avec émission d'un photon de fluorescence X du noyau fils Y. Cette transformation s'écrit :



On connaît plusieurs radio-nucléides de ce type, dont les périodes suffisamment longues les rendent aptes à constituer des sources dont les énergies diffèrent (tableau). L'activité de ces sources isotopiques est généralement de quelques mCi, générant un flux de 10^6 à 10^8 photons/s/stéradian. Elles sont peu encombrantes et réservées aux instruments portables.

Cependant elles nécessitent une autorisation de détention et peuvent poser des problèmes de transport, de stockage ou pour leur remplacement sachant qu'elles émettent en continu à la différence d'un générateur classique.

transition	période (ans)	raie X	λ (nm)	E (keV)
${}^{55}\text{Fe} \rightarrow {}^{55}\text{Mn}$	2,7	MnK α	0,21	5,9
${}^{57}\text{Co} \rightarrow {}^{57}\text{Fe}$	0,7	FeK α	0,19	6,4
${}^{109}\text{Cd} \rightarrow {}^{109}\text{Ag}$	1,3	AgK α	0,056	22,0

Quelques sources radio-isotopiques à rayons X

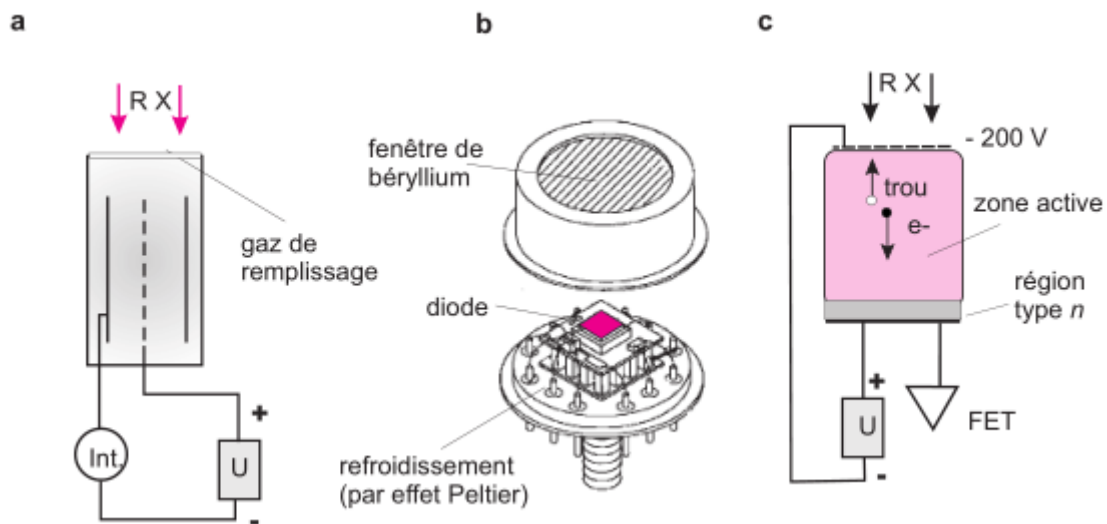
Il est également possible d'associer un radionucléide β^- avec un second élément à usage de cible qui fait office de l'anode d'un tube de rayons X conventionnel. Ainsi l'association ${}^{147}\text{Pm}/\text{Al}$ ($\tau = 2,6$ ans) émet un rayonnement X continu exploitable entre 12 et 45 keV.

Détection des rayons X

Contrairement aux détecteurs photoélectriques, les détecteurs pour rayons X sont des transducteurs qui comptent les photons individuels. Ils fonctionnent avec d'autant plus d'exactitude que le flux de photons est faible. Les deux types les plus courants sont :

(1) le transducteur à gaz fonctionnant comme un compteur proportionnel. Chaque photon X provoque une

ionisation dans un mélange de gaz (ex. argon/méthane) donnant une hauteur d'impulsion qui est proportionnelle à son énergie.



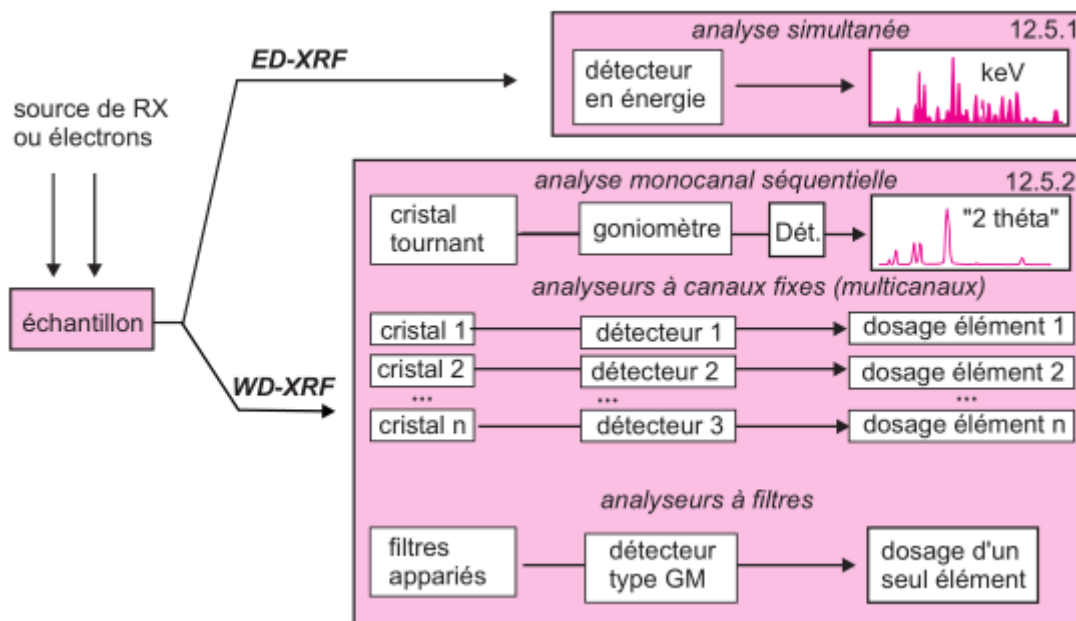
Les deux catégories de détecteurs utilisés pour la spectrométrie de fluorescence X à dispersion en énergie. a) Compteur proportionnel utilisé en mode impulsif; b) modèle de détecteur à diode Si/Li refroidie (détecteur modèle XRT 100T de la société Amptek); c) principe de fonctionnement d'un détecteur à scintillation comportant un cristal semi-conducteur polarisé en inverse et présentant une zone active de volume important. Chaque photon incident génère un nombre variable de paires électron-trou. Le rendement quantique très élevé autorise l'emploi de sources primaires de rayons X de faible puissance (quelques watts ou sources radio-isotopiques).

(2) le transducteur à semi-conducteur (compteur à scintillations). Chaque photon X augmente la conductivité de la zone active (la jonction) d'un capteur au silicium dopé avec du lithium (1 électron pour environ 3,6 eV). On diminue son bruit de fond en le maintenant à basse température par de l'azote liquide ou par effet thermoélectrique (effet Peltier). Sa face d'entrée est protégée par un film de béryllium de quelques mm (transparent pour $Z > 11$). Dans l'un ou l'autre cas l'impulsion fournie par le détecteur permet de remonter à l'énergie du photon incident.

Après avoir défini une largeur d'acquisition de 10 à 20 keV, l'analyseur multi-canaux (2 000 par exemple), va comptabiliser pendant toute la durée de la mesure (plusieurs minutes) les impulsions libérées par les photons reçus. Chaque photon sera classé dans un canal d'énergie correspondant à un intervalle de quelques eV. Il va en résulter un spectre construit comme un histogramme. Ces détecteurs conduisent à faire une analyse simultanée sur toute l'étendue spectrale, d'autant meilleure que l'acquisition des signaux est faite sur un laps de temps t plus important (la sensibilité croît comme \sqrt{t}). L'étalonnage en énergie des radiations est souvent effectué avec la transition Ka du cobalt utilisé comme référence externe.

Catégories d'instruments

Les spectromètres de fluorescence X sont classés en deux catégories suivant que le spectre est obtenu par un procédé classique d'analyse des longueur d'onde (« WD-XRF ») ou au contraire basé sur l'énergie des photons émis par l'échantillon (« ED-XRF »).



Les diverses approches permettant d'obtenir des spectres ou des résultats de fluorescence X. Sur la figure sont indiqués les n° des paragraphes correspondants du texte.

À la première catégorie appartient un groupe particulier d'appareils munis de filtres (type monocanal) dédiés à des mesures spécifiques.

Préparation des échantillons

Il y a lieu de tenir compte de l'absorption des rayons X primaires et de la fluorescence qui est partiellement réabsorbée (le quenching optique par les éléments présents). L'absorption de la matrice peut provoquer soit une sous-évaluation du résultat par quenching optique, soit une surévaluation lorsque certaines radiations de fluorescence provoquent une excitation secondaire d'autres éléments présents. Par exemple, la présence de fer avec

de l'aluminium provoque une intensification de la fluorescence de ce dernier parce que la fluorescence du fer excite à son tour celle de l'aluminium.

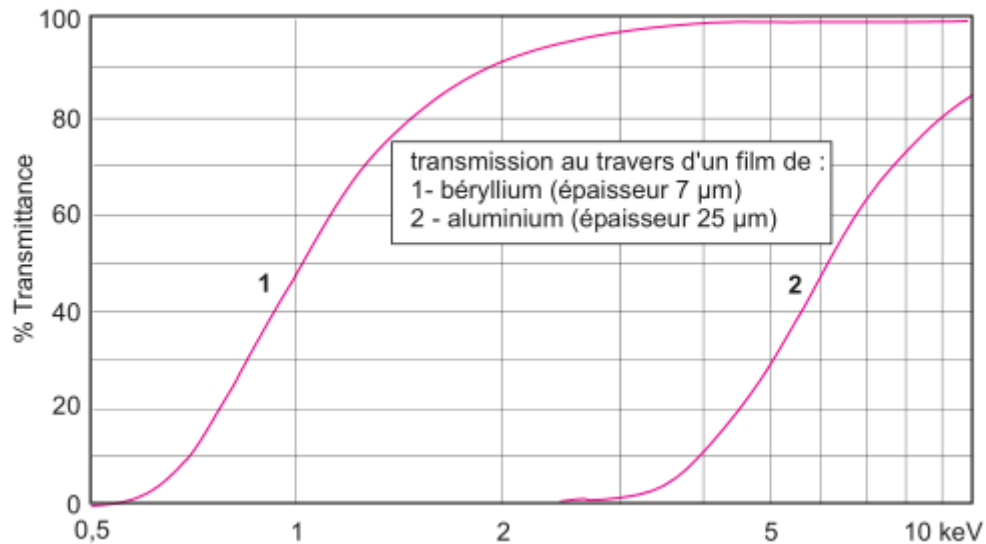
- Pour les échantillons liquides, il n'y a pas de préparation particulière avant analyse. Un petit volume d'échantillon est placé dans une coupelle dont le fond est constitué d'un film de polypropylène ou de mylar (polyester) très peu absorbant aux rayons X. Ainsi la profondeur d'absorption atteint 1 cm pour les hydrocarbures.
- Pour les échantillons solides, en revanche, surtout si les matrices sont mal connues, une transformation préalable est souhaitable. En effet la fluorescence mesurée pour les matériaux massifs ne concerne qu'une épaisseur de quelques micromètres sous la surface. Cette épaisseur analysée dépend à la fois de la composition du solide et de l'angle d'incidence des rayons X primaires : elle va de quelques angströms (si incidence rasante), à un demi-millimètre. Toute hétérogénéité superficielle se traduit donc par des variations importantes sur le résultat. C'est la raison principale du surfaçage avant analyse.

Les deux techniques de préparation des échantillons solides sont la minéralisation et le pastillage. La minéralisation consiste à mélanger un peu de l'échantillon réduit en poudre avec du tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), et divers additifs. Le verre obtenu par fusion dans un creuset électrique à chauffage par induction, appelé perle, constitue une matrice d'éléments légers, donc transparente aux rayons X. Le pastillage avec une presse hydraulique est une alternative à la fusion. Pour assurer la cohésion de la pastille, on ajoute une cire (polymère organique formé d'éléments légers).

Absorption des rayons X – Densimétrie X

La pénétration des rayons X dans la matière conditionne indirectement l'analyse par fluorescence X. Il est donc utile de rappeler la loi qui régit cette absorption. L'intensité P du rayonnement qui émerge après avoir traversé un matériau dont l'épaisseur est x (cm) et dont le coefficient d'absorption linéique est m (cm^{-1}) pour la longueur d'onde considérée, vaut, par rapport à sa valeur initiale P_0 et pour un angle de pénétration de 90° :

$$P = P_0 \cdot \exp[-\mu x]$$



Densimétrie X. % de transmittance de deux films d'éléments légers. Le film de 7 mm de béryllium est souvent utilisé comme matériau pour confectionner les fenêtres des détecteurs en énergie. On remarque que pour une radiation de 1 keV, (Na Ka par ex.) l'atténuation apportée par ce film est encore de 50 %.

Analyse quantitative par Fluorescence X

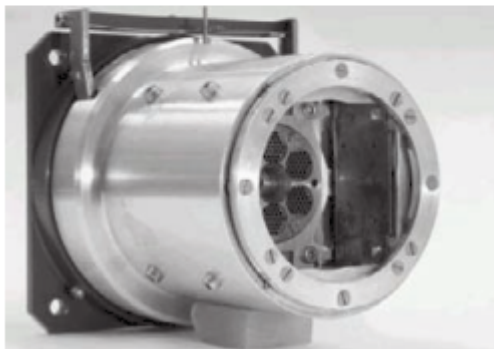
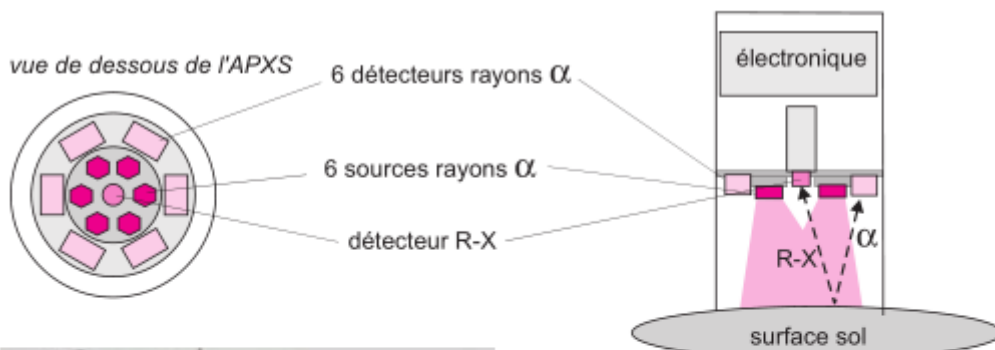
La relation entre la concentration massique de l'élément à analyser et l'intensité mesurée d'une de ses raies caractéristiques est complexe. Dans le cas d'analyses de traces, différents modèles ont été développés pour corréliser la fluorescence à la concentration atomique. On doit apporter de nombreuses corrections dues aux effets interéléments, à l'excitation préférentielle, à l'autoabsorption, au rendement de fluorescence (les atomes lourds se désexcitent plutôt par conversion interne sans émission de photons), autant d'effets qui exigent que les échantillons de référence aient pratiquement même structure et même composition atomique pour tous les éléments présents. La difficulté d'une bonne analyse quantitative de fluorescence X se situe à ce niveau. Lorsqu'on opère sur un échantillon solide, il faut veiller à avoir une surface parfaitement propre, éventuellement polie, sachant que l'analyse ne concerne que la composition à proximité immédiate de la surface.

La méthode se prête en analyse qualitative à l'identification automatique des raies, souvent agrémentée de présentations visuelles très sophistiquées sur fond de classification périodique multicolore. En analyse semiquantitative, des logiciels conduisent à la composition approchée de l'échantillon sans nécessiter de standards de référence. En revanche, en analyse quantitative, les problèmes sont plus sérieux, l'étalonnage imposant des matrices en tout point comparables. De nombreuses corrections interviennent : du numéro atomique Z , de l'isotope A et de la fluorescence F (corrections ZAF).

Qualques applications



Appareil portatif de terrain. Cet instrument est représentatif d'une catégorie de spectromètres dispersifs en énergie équipé d'un générateur à rayons X sans source radio-active (reproduit avec l'autorisation de la société Niton, USA). La copie d'écran dont est muni cet appareil permet de rendre compte de ses possibilités à condition que l'étalonnage ait été parfaitement effectué.



Analyse du sol de la planète Mars. À l'avant du véhicule robotisé posé sur la planète en 2004 se trouve un bras télescopique portant le spectromètre « Athena » APXS, dont la partie extrême, représentée ici, est munie d'un ensemble sources/détecteurs dans le but d'analyser les éléments présents à la surface du sol sur une épaisseur inférieure à 100 microns et une surface d'une dizaine de cm carrés .