Amélioration du dosage de traces en fluorescence X par l'utilisation du pic net Compton

J. Gruffat

► To cite this version:

J. Gruffat. Amélioration du dosage de traces en fluorescence X par l'utilisation du pic net Compton. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-635-C4-640. 10.1051/jp4:1996460 . jpa-00254343

HAL Id: jpa-00254343

<https://hal.science/jpa-00254343>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

Amélioration du dosage de traces en fluorescence X par l'utilisation du pic net Compton

J.J. Gruffat

Ecole Nationale Supérieure des Mines, Département SPIN, Service des Rayons X, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne cedex 2, France

Résumé : L'utilisation d'un pic net Compton pour corriger l'effet d'absorption suppose une proportionnalité des coefficients d'atténuation massiques μ entre deux discontinuités d'absorption. Dans cet article, nous supposons que cette proportionnalité ne s'applique qu'aux coefficients d'absorption photoélectriques τ , le coefficient de diffusion σ restant constant. Ces hypothèses conduisent à une nouvelle forme de la correction de l'effet d'absorption par le pic net Compton. L'application de cette correction au dosage d'éléments traces dans des échantillons géologiques montre qu'elle améliore les résultats et qu'elle élargit le domaine de validité de la méthode.

Abstract : The use of a net Compton intensity for correcting absorption effects is based on the assumption that mass attenuation coefficients μ are proportional between two absorption edges. In this paper, it is assumed that this proportionality only concerns photoelectric coefficients τ , the scattering coefficient σ being constant. These assumptions result in a new expression for absorption corrections by means of a net Compton intensity. An application of this expression to the determination of trace elements in geological samples gives better results and the field of the method is enlarged.

1. INTRODUCTION

Depuis les travaux de Hower [1] l'intensité d'un pic Compton diffusé par l'échantillon a été largement utilisée pour corriger l'effet de matrice dans les dosages d'éléments traces par fluorescence X.

Cette méthode repose sur une évolution en sens inverse de l'intensité du pic Compton diffusé et du coefficient d'atténuation massique pour la longueur d'onde correspondante. Reynolds [2] a établi pour la première fois cette relation pour la raie Compton $\text{MoK}\alpha$. Ses travaux ont été suivis par ceux de Delong et Mac Cullough [3] pour la raie Compton $\text{WL}\alpha$, de Franzini et al [4] pour la raie Compton $\text{AgK}\alpha$ et de Harvey et Atkin [5] pour la raie $\text{RhK}\alpha$.

Dans cet article, nous proposons une correction de l'effet de matrice par l'intensité nette d'un pic Compton en adoptant une autre approximation que celle admise jusque là. Il en découle une nouvelle expression de la concentration d'un élément trace en fonction des intensités de la raie caractéristique de cet élément et du pic Compton diffusé. Cette expression est appliquée au dosage d'éléments traces dans des échantillons géologiques.

2. CORRECTION DE L'EFFET DE MATRICE PAR UN PIC COMPTON. RAPPELS

2.1 Considérations théoriques

La méthode de correction de l'effet de matrice par un pic Compton n'est valable que pour la correction de l'absorption, et elle ne compense pas les effets de renforcement. Cela implique qu'elle n'est applicable qu'aux éléments traces de numéro atomique supérieur à ceux des éléments majeurs constituant la matrice.

Il faut également qu'il n'y ait pas de discontinuité d'absorption d'un élément majeur entre la raie caractéristique de l'élément trace et la raie Compton utilisée. Dans le cas d'échantillons géologiques dont l'élément majeur le plus lourd est généralement le fer, cette condition est remplie en même temps que la première, si l'on utilise un tube à anode de rhodium.

2.2 Intensité de fluorescence

Les effets de renforcement étant négligeables, l'intensité de la raie de longueur d'onde λ_i de l'élément trace i à la concentration c_i est donnée par :

$$I_i = \frac{K_i C_i}{\mu_{s,\lambda_e} + A \mu_{s,\lambda_i}} \quad (1)$$

expression où K_i est une constante de proportionnalité, A le facteur géométrique, μ_{s,λ_e} le coefficient d'atténuation massique de l'échantillon pour la longueur d'onde équivalente λ_e , μ_{s,λ_i} le coefficient d'atténuation massique de l'échantillon pour la longueur d'onde caractéristique λ_i .

Cette relation implique que le rayonnement polychromatique d'excitation peut être remplacé par la radiation monochromatique équivalente λ_e . Tertian et Vié le Sage [6] ont établi que ceci est valable lorsque l'effet de matrice se limite à de l'absorption et que cette radiation équivalente est indépendante de la matrice pour de faibles concentrations de l'élément à doser. Thinh et Leroux [7] ont montré qu'entre deux discontinuités d'absorption, le coefficient d'atténuation massique est donné par :

$$\mu = C E_{abs} \lambda^n \quad (2)$$

où C est une constante caractéristique d'un élément, E_{abs} l'énergie correspondant à la première discontinuité d'absorption de cet élément rencontrée du côté des grandes longueurs d'onde et n une constante proche de 3. On en déduit une proportionnalité entre deux coefficients d'atténuation pris à deux longueurs d'onde comprises entre deux discontinuités d'absorption. L'expression (1) peut alors s'écrire :

$$I_i = \frac{K_i C_i}{\mu_{s,\lambda_i}} \quad (3)$$

2.3 Intensité nette du pic Compton

Le Pic Compton de longueur d'onde λ_c provient de la diffusion incohérente d'une raie caractéristique du tube de longueur d'onde λ_T . Si σ_{inc} est le coefficient de diffusion

incohérente massique de l'échantillon pour la longueur d'onde λ_T , μ_{s,λ_T} le coefficient d'atténuation massique pour cette longueur d'onde, μ_{s,λ_c} le coefficient d'atténuation massique pour la longueur d'onde Compton λ_c , I_{λ_T} l'intensité de la radiation caractéristique du tube λ_T , l'intensité nette du pic Compton est donnée par :

$$I_c = K_c \frac{I_{\lambda_T} \sigma_{inc}}{\mu_{s,\lambda_T} + A \mu_{s,\lambda_c}} \quad (4)$$

La proportionnalité des coefficients d'atténuation massiques permet d'écrire I_c sous la forme :

$$I_c = K'_c \frac{\sigma_{inc}}{\mu_{s,\lambda_i}} \quad (5)$$

Si de plus, les variations de σ_{inc} en fonction de μ_{s,λ_i} peuvent être négligées comme l'ont montré Vié le Sage et al [8], la combinaison des relations (3) et (5) entraîne :

$$C_i = K \frac{I_i}{I_c} \quad (6)$$

C'est sur ces considérations que se fondent les méthodes de correction d'absorption par l'utilisation de l'intensité nette d'un pic Compton, y compris celles qui en généralisent l'application lorsque des discontinuités d'absorption sont franchies [9].

3. NOUVELLE APPROCHE

3.1 Hypothèses

Le coefficient d'atténuation massique μ est la somme de trois composantes :

- ⇒ le coefficient d'absorption photoélectrique τ .
- ⇒ le coefficient de diffusion cohérent σ_{coh}
- ⇒ et le coefficient de diffusion incohérente σ_{inc} .

Il a été admis jusque là que la formule (2) de Thinh et Leroux représente l'évolution du coefficient d'atténuation massique total. Nous supposons que cette formule ne représente que les variations du coefficient d'absorption photoélectrique τ , le seul à présenter des discontinuités prises en compte par le facteur E_{abs} . Les variations du coefficient de diffusion massique total σ sont négligeables devant celles du coefficient d'absorption photoélectrique τ , et σ sera considéré comme constant en première approximation. Ces nouvelles hypothèses entraînent que la proportionnalité entre coefficients massiques d'atténuation définie au paragraphe 2.2 n'est plus valable. Cette proportionnalité n'existe plus qu'entre coefficients d'absorption photoélectriques.

Par cette nouvelle façon de poser le problème, notre démarche se démarque de celles proposées par Feather et Willis [10] ou par Bougault et al [11], et que Quisefit et al d'une part [12] et Vié le Sage et al d'autre part [8] ont réunies en une seule réponse.

3.2 Expression de la concentration en fonction des intensités de fluorescence et du pic net Compton.

Si l'on remplace les coefficients d'atténuation μ par la somme de leurs deux composante τ et σ , l'intensité nette du pic Compton s'écrit :

$$I_c = K_c \frac{I_{\lambda_T} \sigma_{inc}}{\tau_{s,\lambda_T} + A \tau_{s,\lambda_c} + (1 + A) \sigma} \quad (7)$$

Les deux longueurs d'onde λ_T , λ_c , peuvent être confondues en première approximation. La proportionnalité des coefficients τ établie au paragraphe 3.1 permet d'écrire :

$$\tau_{s,\lambda_c} = p \tau_{s,\lambda_i} \quad (8)$$

où τ_{s,λ_i} est le coefficient d'absorption photoélectrique de l'échantillon pour la longueur d'onde λ_i de la raie caractéristique de l'élément i .

On en déduit l'expression de τ_{s,λ_i} en fonction de l'intensité nette du pic Compton

$$\tau_{s,\lambda_i} = \frac{K_c I_{\lambda_T} \sigma_{inc} - (1 + A) \sigma I_c}{p (1 + A) I_c} \quad (9)$$

La même démarche peut être appliquée à l'expression de l'intensité de fluorescence I_i donnée par la relation (1). On peut écrire la relation de proportionnalité :

$$\tau_{s,\lambda_c} = q \tau_{s,\lambda_i} \quad (10)$$

D'où l'expression de I_i :

$$I_i = \frac{K_i C_i}{\tau_{s,\lambda_i}(q + A) + (1 + A) \sigma} \quad (11)$$

En remplaçant τ_{s,λ_i} par son expression donnée par (9), on en déduit finalement la relation donnant la concentration C_i , en fonction de I_i et de I_c :

$$C_i = \frac{1}{K_i p (1 + A)} \frac{I_i}{I_c} \left\{ (K_c I_{\lambda_T} \sigma_{inc})(q + A) + (1 + A) \sigma [p (1 + A) - (q + A)] I_c \right\} \quad (12)$$

Cette expression peut être condensée sous la forme :

$$C_i = K'_i \frac{I_i}{I_c} (1 + \alpha I_c) \quad (13)$$

4. RESULTATS ET DISCUSSION

Pour comparer les résultats déduits de nos hypothèses à ceux obtenus en utilisant la méthode classique de correction, nous avons effectué deux calculs de régression sur des étalons

géologiques pour déterminer les constantes d'étalonnage de certains éléments. Dans le premier calcul notre expression (13) a été utilisée. Dans le deuxième calcul, effectué à partir des mêmes mesures d'intensité sur les mêmes étalons que précédemment, c'est l'expression (6) qui a été utilisée. Dans ces conditions, la méthode de correction qui conduit à la plus faible RMS (racine carrée de l'écart quadratique moyen) est celle qui est la plus efficace.

Le résultat de cette comparaison est donné dans le tableau I pour le rubidium, le zirconium, le zinc, le plomb et le baryum. La raie $K\alpha$ du baryum se situant dans un domaine angulaire où le fond continu n'est pas linéaire, le fond sous le pic a été déterminé par la méthode que nous avons proposée pour cette situation [13].

Tableau I
Comparaison des résultats obtenus par notre méthode de correction et par la méthode classique

	Element	Nbre d'étalons	Gamme (ppm)	α (Kcps ⁻¹)	RMS _g (ppm)	RMS _c (ppm)
A	Rb ($K\alpha$)	25	1 - 890	2.10^{-2}	1.53	2.60
	Zr ($K\alpha$)	14	20 - 320	$0.98 \cdot 10^{-2}$	2.44	3.22
	Zn ($K\alpha$)	22	8 - 290	$1.85 \cdot 10^{-2}$	2.35	2.82
	Pb ($L\beta$)	20	2 - 85	$0.65 \cdot 10^{-2}$	1.19	1.20
	Ba ($K\alpha$)	14	20 - 630	$3.91 \cdot 10^{-2}$	6.49	19.19
B	Rb ($K\alpha$)	26	+ 2 200	2.10^{-2}	1.50	12.94
	Zr ($K\alpha$)	16	+ 800,1210	$0.80 \cdot 10^{-2}$	2.26	7.05
	Zn ($K\alpha$)	24	+ 530,760	$1.87 \cdot 10^{-2}$	2.31	11.06
	Pb ($L\beta$)	21	+ 690	$0.75 \cdot 10^{-2}$	1.16	1.27
	Ba ($K\alpha$)	16	+ 2000,4000	$3.71 \cdot 10^{-2}$	6.18	50.55

La méthode classique de correction n'est valable que pour des teneurs ne dépassant pas quelques centaines de ppm. La partie A du tableau regroupe les données obtenues à partir de mesures faites sur des étalons dont la concentration en éléments traces restent dans ces limites.

La RMS_g relative à notre méthode est toujours inférieure à la RMS_c relative à la méthode classique. Ces deux RMS restent cependant proches, sauf pour le baryum.

Une seconde comparaison a été faite en incluant dans le calcul de régression un ou deux étalons où les éléments considérés sont en teneur plus forte. Les résultats sont regroupés dans la partie B du tableau. On constate que les RMS_g restent pratiquement identiques à ce qu'elles étaient précédemment alors que les RMS_c ont très fortement augmenté, sauf pour le plomb. Ceci montre que notre méthode de correction donne de bons résultats dans un domaine de concentrations qui peut aller jusqu'à quelques milliers de ppm, alors que la validité de la méthode originelle s'arrête vers 600 - 700 ppm. Notre méthode présente donc un domaine de validité aussi étendu que celui des méthodes déduites d'autres hypothèses ([10] à [12])

Notons que pour chacun des éléments considérés les coefficients α calculés par les deux régressions sont très proches et donc indépendants des étalons choisis. Ceci est en accord avec nos hypothèses et confirme leur validité.

Des résultats similaires à ceux présentés ici ont été obtenus pour d'autres éléments (Sr, Y, Nb, U, Ga, W, Ni, Hf, Th, La, Ce, Cs, Sn)

Références

- [1] Hower J., *Am. Mineral.*, **44**, (1959), 19 - 32
- [2] Reynolds R. C., *Am. Mineral*, **48**, (1963), 1133 - 1143
- [3] Delong S. E., Mac Cullough D., *Am. Mineral*, **58**, (1973), 1073 - 1075
- [4] Franzini M., Lconi L., Saitta M., *X-Ray Spectrom*, **5**, (1976), 84 - 87
- [5] Harvey P. K., Atkin B. P., *Am. Mineral*, **67**, (1982), 534 - 537
- [6] Tertian R., Vié le Sage R., *X-Ray Spectrom*, **5**, (1976), 73 - 83
- [7] Thinh T. P., Leroux J., *X-Ray Spectrom*, **8**, (1979), 85 - 91
- [8] Vié le Sage R., Quisefit J. P., Dejean de la Bâtie R., Faucherre J., *X-Ray Spectrom*, **8**, (1979), 121 - 128.
- [9] Harvey P. K., *X-Ray Spectrom*, **21**, (1992), 3 - 9
- [10] Feather C. E., Willis J. P., *X-Ray Spectrom*, **5**, (1976), 41 - 47
- [11] Bougault H., Cambon P., Toulhoat H., *X-Ray Spectrom*, **6** (1977), 66 - 72
- [12] Quisefit J. P., Dejean de la Bâtie R., Vié le Sage R., *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **286** (1978) 221 - 224.
- [13] Gruffat J.J., *Advances in X-Ray analysis* -Plenum Press, New York, **35**, (1992) 755 - 756.