

**La spectrométrie de fluorescence X et l'analyse  
quantitative de couches minces à l'aide d'échantillons  
massifs. Application au dosage des aérosols  
atmosphériques**

P. De Chateaubourg

► **To cite this version:**

P. De Chateaubourg. La spectrométrie de fluorescence X et l'analyse quantitative de couches minces à l'aide d'échantillons massifs. Application au dosage des aérosols atmosphériques. Journal de Physique IV Colloque, 1996, 06 (C4), pp.C4-667-C4-674. <10.1051/jp4:1996464>. <jpa-00254347>

**HAL Id: jpa-00254347**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00254347>**

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.

## La spectrométrie de fluorescence X et l'analyse quantitative de couches minces à l'aide d'échantillons massifs. Application au dosage des aérosols atmosphériques

P. de Chateaubourg

*Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Universités Paris 7 et Paris 12, URA 1404 CNRS, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil cedex, France*

**Résumé :** La spectrométrie de fluorescence X peut être utilisée pour analyser des échantillons couches minces tels que des filtres de poussières atmosphériques. Le caractère transparent des membranes filtrantes pour les rayons X excitateurs nous a conduit à développer la notion de cache arrière, permettant d'optimiser les performances de la technique vis-à-vis des limites de détection. Cet article rend compte d'une étude théorique et pratique de l'utilisation d'échantillons massifs, définis comme « équivalents filtres ». Leur aptitude à être des calibres prenant en compte, quantitativement, toute variation instrumentale de la même façon que le feraient des couches minces a été vérifiée. Une procédure de fabrication d'échantillons massifs multiélémentaires par fusion-vitrification est décrite. Utilisant dans un premier temps des étalons filtres, nous avons développé un modèle de calcul, (prenant en considération la distribution spectrale et l'homogénéité dans l'espace du spectre exciteur émis par le tube à rayons X), permettant de déterminer les teneurs élémentaires « équivalentes couches minces » des échantillons massifs et donc de les utiliser pour l'étalonnage d'une analyse en couche mince.

**Abstract :** The quantitative analysis by X-Ray Fluorescence of aerosols filters implies the use of calibration curves obtained from synthetic standards which are difficult to make. Because of transparency to the exciting X-rays, the analysis of thin films requires optimization of the sample holder by adding back covers, for which the influence of the nature and form of the material to obtain the best limits has been studied previously. We have paid particular attention to the delicate problem of the apparatus recalibration, using bulk sample. These latter, defined as "filter equivalents", allow, quantitatively, to take into account any instrumental variations in the same way than using standard filters. A general process to make multi-element bulky « filter equivalents » by means of borate glass discs is described. Using, in a first time, standard filters, we have developed a theoretical calculation, (Taking into account the spectral distribution from the X-ray tube and its spatial homogeneity), allowing to determine the elementary masses of bulk samples equivalent to those of filters and so, to use these bulk samples for the standardization thin film analysis.

### 1. INTRODUCTION

La spectrométrie de fluorescence X permet l'analyse quantitative d'un grand nombre d'éléments chimiques de matières particulaires collectées sur filtres, considérés comme couches minces, en particulier pour les aérosols atmosphériques [1]. La principale difficulté réside dans la calibration et le contrôle de stabilité instrumentale entre plusieurs séries. Il existe commercialement peu d'échantillons de référence, ces derniers ne contenant par ailleurs pas tous les éléments d'intérêt. Il est alors nécessaire pour l'analyste, de fabriquer ses propres

étalons contenant des teneurs élémentaires connues. Plusieurs méthodes ont été développées depuis ces dix dernières années : dépôt de microgouttes calibrées de solutions salines à teneurs connues [2], filtration à partir d'une suspension d'une masse connue par pesée d'un matériau de composition connue [3]. Pour toutes ces méthodes, et à cause de l'hétérogénéité du spectre excitateur [4], la présentation géométrique de l'échantillon doit être particulièrement contrôlée. Toutes ces méthodes ont été validées par une intercalibration avec d'autres techniques indépendantes de la géométrie telles que la spectrométrie d'absorption atomique ou la chromatographie ionique.

Néanmoins, un inconvénient majeur subsiste dans l'analyse des membranes « film » de type polycarbonate, acétate ou nitrate de cellulose ; les rayons X détériorent en effet progressivement leur structure propre et par conséquent il est préférable de ne pas les irradier trop longtemps ou trop souvent. De plus les filtres étalons sont particulièrement sensibles aux différentes contaminations dues à leur fréquentes manipulations. Ces filtres étalons étant difficiles à fabriquer, nous avons développé un procédé qui élimine ou minimise ces problèmes en utilisant des échantillons de référence massifs.

Galloo et Guillermo [5] ont montré qu'il était possible d'utiliser des échantillons métalliques équivalents à des échantillons filtres pour recalibrer l'appareil. Malheureusement, leur étude ne concerne que l'analyse du plomb particulière et ces auteurs n'ont pas considéré les possibilités pratiques de ces solides à prendre en compte toutes les variations instrumentales.

Aussi, nous présentons ici une généralisation de cette approche en développant divers aspects pratiques et théoriques. Avec deux ou trois échantillons massifs, définis comme « équivalents filtres », il est possible de réaliser des dosages quantitatifs et multi-élémentaires de couches minces, éliminant ainsi tous les désavantages que présentent les étalons filtres.

## 2. CHOIX D'UN CACHE « ARRIERE »

Un des problèmes majeurs concernant l'analyse d'une couche mince par spectrométrie de fluorescence X réside dans sa quasi-transparence vis-à-vis des rayons X excitateurs émis par la source. Ces derniers passent au travers de l'échantillon, irradient l'arrière du filtre et sont responsables d'une émission de fluorescence de tous les matériaux constituant les spectromètres. Il est évident que ces derniers contiennent suffisamment de matière de composition variée, apportant ainsi un signal qui, même sur une membrane vierge, est loin d'être acceptable pour une recherche multi-élémentaire avec des seuils de détection très bas.

Nous avons donc été contraints d'étudier un moyen de masquer l'ensemble de ces rayonnements parasites qui soit optimum vis à vis des performances analytiques recherchées.

Le choix de la nature et de la forme d'un cache arrière s'est effectué selon diverses considérations visant à :

- optimiser le rapport « pic net »/ « bruit de fond » ; on doit pour cela choisir un cache fabriqué de préférence en un matériau « lourd » (absorption importante pour les éléments de numéro atomique élevé),
- utiliser un cache qui ne doit contenir aucun élément à analyser,
- celui-ci doit par ailleurs être d'un prix faible de façon à pouvoir en posséder un nombre suffisant si l'on dispose d'un passeur automatique d'échantillons.

On voit bien que le choix n'est pas évident. A partir de critères spectroscopiques, il serait judicieux de choisir un cache constitué de l'élément de l'anode du tube lui-même soit, dans le cas de cette étude, le rhodium. Celui-ci est en effet relativement lourd, donc diffuse peu, et n'apporte donc pas de gêne supplémentaire. Le seul problème pour l'employer sous forme de cache massif est son prix prohibitif. Nous avons donc focalisé notre attention sur l'emploi d'un matériau qui répond raisonnablement au cahier des charges, à savoir l'argent, qui est produit avec une grande pureté et qui peut être facilement usiné ou déposé.

La forme du cache représente également un paramètre important ; elle a été étudiée afin de minimiser l'intensité du spectre X diffusé sous le pic analytique. Ainsi, une forme creuse, positionnant le matériau choisi le plus loin possible de la membrane, est responsable d'un fond spectral d'intensité plus faible qu'une forme pleine et directement placée derrière la couche mince [6].

### 3. UTILISATION D'ECHANTILLONS MASSIFS LORS DU DOSAGE DES COUCHES MINCES

#### 3.1 Fabrication des échantillons massifs « équivalents filtres »

Un échantillon massif irradié dans les mêmes conditions qu'un échantillon couche mince émet un signal que l'on peut traiter comme dans le cas d'une couche mince. Déterminer la valeur équivalente filtre d'un échantillon massif consiste donc à traiter l'intensité d'un signal caractéristique dans la régression d'étalonnage en couche mince. Le choix des échantillons massifs nécessite que :

- le calibre massif contienne les éléments qui sont à doser dans la couche mince inconnue,
- les éléments le constituant aient des teneurs telles que les masses « équivalentes filtres » correspondantes soient de l'ordre de grandeur de celles des quantités analysées sur les échantillons couches minces.

La procédure de préparation utilisée consiste à fabriquer des solutions solides en portant à haute température (1000-1100°C) un mélange constitué de sels chimiques et d'un fondant. La phase vitrifiée obtenue est communément appelée perle. Le choix de la technique de la fusion permet en effet :

- de satisfaire un critère de reproductibilité des fabrications nécessaire pour un procédé généralisable,
- de disposer d'échantillons fortement dilués pour lesquels les effets d'absorption liés aux variations de composition sont supprimés, par effet de dilution tampon.

#### 3.2 Détermination des masses équivalentes couches minces (MECM)

L'utilisation d'échantillons massifs comme échantillons de recalibration revient à affecter, aux éléments les constituant, une valeur en masse équivalente filtre que l'on obtiendrait si on les traitait comme des couches minces. Pour cela, nous avons recours à des gammes étalons filtres. Le principe est tout d'abord d'établir les droites de régression « filtres » dans des conditions instrumentales choisies puis de doser des perles à des teneurs élémentaires différentes dans chacune de ces gammes. On considère ainsi :

- d'une part une perle contenant les éléments d'intérêt (que l'on appelle « perle haute »),
- d'autre part, une perle de même composition à teneur moindre, ou une perle « blanche » constituée exclusivement de fondant ; cette dernière est définie comme une « perle basse ». Si on affecte une MECM égale à zéro à la perle blanche, la différence d'intensité entre celle-ci et la perle haute nous permet d'affecter une quantité équivalente filtre à la perle haute.

A titre d'exemple, nous avons répertorié dans les tableaux 1 et 2 les masses équivalentes couches minces des principaux éléments constituant une perle haute composée de 1% d'un échantillon géologique (géostandard basalte BEN [7]). L'avantage d'utiliser un étalon géologique est d'avoir un échantillon contenant de très nombreux éléments d'intérêt dont les concentrations sont bien connues. Chaque élément est dosé en raie  $K_{\alpha}$  avec un temps de comptage de 30 secondes. Pour cette étude, nous avons utilisé un spectromètre dispersif en longueur d'onde doté d'un tube frontal à anode de rhodium.

Tableau 1 : Masses équivalentes filtres dans une perle BEN à 1%  
Filter equivalent masses in a glass disk (BEN 1%).

Elément	Mg	Al	Si	P
Concentration dans la perle (%)	0,0793	0,0532	0,1785	0,0046
Masse équivalente filtre (µg)	3,26	3,00	14,04	0,61
Limites de confiance (µg)	± 0,09	± 0,06	± 0,20	± 0,06

Tableau 2 : Masses équivalentes filtres dans une perle de BEN à 1%.  
Filter equivalent masses in a glass disk (BEN 1%).

Elément	K	Ca	Mn	Fe
Concentration dans la perle (%)	0,0115	0,0991	0,0015	0,0898
Masse équivalente filtre (µg)	3,51	43,99	2,88	173,93
Limites de confiance (µg)	± 0,13	± 1,16	± 0,17	± 3,74

### 3.3 Aptitude des échantillons massifs à contrôler la stabilité instrumentale pour l'analyse de filtres

Utiliser des échantillons massifs pour calibrer ou recalibrer dans le temps le spectromètre nécessite de contrôler qu'ils sont toujours adaptés à donner la bonne réponse « couche mince », quelles que soient les conditions instrumentales. Nous illustrerons cette étude dans le cas l'analyse du zinc, du calcium et de l'aluminium en utilisant des étalons filtres réels tests et un échantillon massif contenant ces trois éléments. Dans un premier temps, nous avons vérifié qu'une variation de la puissance appliquée au tube se traduisait bien par une variation d'intensité de fluorescence identique pour un filtre et un échantillon massif. La figure 1 illustre la relation linéaire de pente 1 obtenue entre les intensités mesurées pour une puissance de 2 kW (40 kV-50 mA) et une puissance de 3 kW (50 kV-60mA). Ce résultat illustre l'influence simultanée d'une variation de courant et d'une variation de tension sur le dosage d'un échantillon massif et d'un filtre étalon.

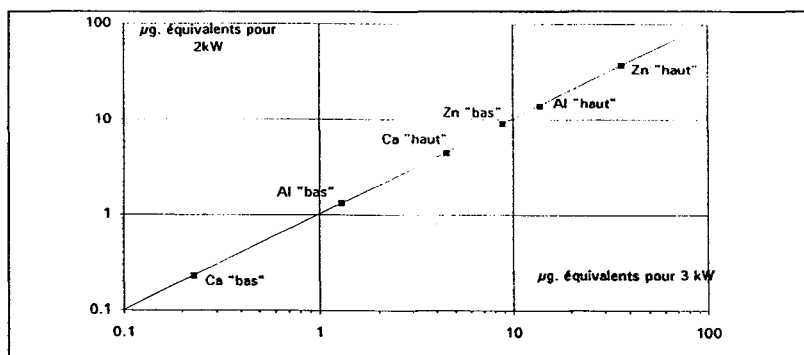


Figure 1 : Influence d'une variation de puissance appliquée au tube sur le dosage de perles dopées .  
Influence of the variation of power applied to the tube on glass disks analysis.

Il en résulte que si l'opérateur change les conditions d'excitation, tension appliquée ou intensité de courant débitée, les intensités X mesurées varient de la même façon dans le cas d'un échantillon massif ou d'une couche mince. Donc, une variation de puissance appliquée au tube ne modifie pas l'aptitude des échantillons massifs à contrôler la stabilité instrumentale en vue

d'analyser des filtres en couches minces. De la même façon, il a également été vérifié qu'un changement de collimateur ou de cristal analyseur ne modifiait pas la capacité des échantillons massifs à constituer des calibres reproductibles pour l'analyse de couches minces.

#### 4. DETERMINATION THEORIQUE DE LA TENEUR EQUIVALENTE COUCHE MINCE D'UN MASSIF

L'utilisation d'échantillons massifs en tant qu'étalons de recalibrage pour des analyses élémentaires en couche mince a donc été mise en évidence. Cependant, nous avons constaté que pour déterminer les MECM d'un échantillon massif, il est indispensable de fabriquer une gamme d'étalons filtres pour chacun des éléments d'intérêt. Le fait d'avoir recours à des étalons filtres n'est donc pas éliminé. Nous avons alors cherché à mettre en oeuvre une modélisation qui permettrait de déterminer théoriquement les MECM d'un échantillon massif, afin de s'affranchir de l'utilisation d'étalons filtres aussi complexes à réaliser que fragiles dans le temps.

##### 4.1 Expression de la relation théorique

Le but de la simulation est de calculer la masse élémentaire équivalente couche mince en fonction de la concentration de ce même élément dans l'échantillon massif.

Si nous utilisons l'expression de l'intensité de fluorescence primaire d'un élément  $i$  dans un tel échantillon à la place de celle du même élément dans une couche mince [8], nous obtenons alors la relation entre la masse d'un élément fluorescent par unité de surface et la concentration de ce même élément dans l'échantillon massif (équation 1). La masse équivalente couche mince ainsi déterminée est exprimée en gramme par  $\text{cm}^2$ .

$$M_i \text{ (MECM)} = \rho \cdot h \cdot C_i = C_i^M \cdot \sin \varphi_1 \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{abs}}} \frac{\mu_{i,\lambda} \cdot I_\lambda \cdot d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + G \mu_{s,i}}} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{abs}}} \mu_{i,\lambda} \cdot I_\lambda \cdot d\lambda \quad (1)$$

où  $I_\lambda$  est l'intensité du spectre d'excitation à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\mu_{i,\lambda}$  le coefficient d'absorption massique de l'élément  $i$  à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\mu_{s,\lambda}$  le coefficient d'absorption massique de l'échantillon massif pour la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\varphi_1$  l'angle d'incidence du faisceau excitateur par rapport à la surface de l'échantillon,  $\rho \cdot h \cdot C_i$  la masse de l'élément fluorescent par unité de surface et  $G$  le facteur géométrique du spectromètre ( $\sin 63^\circ / \sin 45^\circ$  dans le cas de l'instrument employé).

D'après la relation ci-dessus, nous nous apercevons que la valeur de la masse équivalente couche mince ne sera pas identique pour des appareils de géométrie différente. Il faudra par conséquent redéterminer les valeurs des MECM correspondant au spectromètre utilisé.

En vue de réaliser cette simulation, deux paramètres importants sont à prendre en considération, à savoir :

- la distribution spectrale pour laquelle il est nécessaire de disposer de l'intensité  $I_\lambda$  à chaque longueur d'onde comprise entre  $\lambda_0$  et  $\lambda_{\text{abs}}$  la discontinuité d'absorption de l'élément considéré,
- la distribution du faisceau excitateur sur la surface irradiée de l'échantillon qui n'est pas homogène comme l'ont montré Berger et al. [4].

Le tube utilisé pour cette étude est un tube rhodium à anode frontale.

#### 4.2 Distribution spectrale d'un tube à rayons X

Suite à l'étude expérimentale concernant la distribution des intensités spectrales des tubes à rayons X [9], et afin de prendre en compte les résultats obtenus dans le modèle de calcul de masse équivalente couche mince, nous avons étudié théoriquement à la fois la contribution du spectre continu et des radiations caractéristiques des distributions spectrales des tubes à anode frontale [10]. Pour cela nous avons considéré :

- la distribution du spectre continu décrite par la formule de Kulenkampff [11].
- l'expression théorique traduisant la production de photons K donnée par la formule de Green et Cosslett [12],

La proportion des radiations caractéristiques a été calculée pour des tensions appliquées comprises entre 20 et 50 kV. L'intensité du spectre continu est intégrée entre l'énergie d'excitation  $E_0$  et 0,1 keV en admettant une contribution négligeable des électrons issus de la cathode ayant une énergie inférieure. L'étude qui a été menée est en partie basée sur des données, théoriques ou expérimentales, de la littérature.

Les valeurs résultant du modèle de calcul de l'intensité des composantes d'une distribution spectrale (Bremsstrahlung, radiations K et radiations L) sont représentées figure 2 (tube à anode de rhodium). Les résultats sont exprimés en pourcentage par rapport au nombre total de photons du spectre entier. Les valeurs théoriques sont représentées par des points noirs, tandis que les points blancs illustrent les résultats expérimentaux.

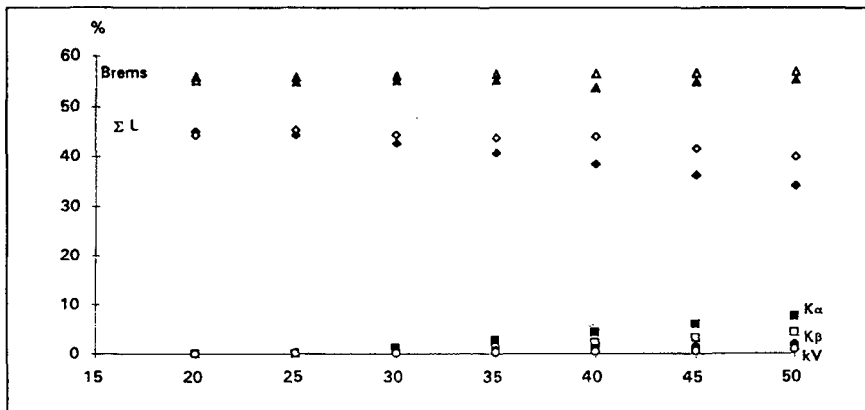


Figure 2 : Intensité des composantes d'un spectre en fonction de la tension appliquée.

Characteristic lines and bremsstrahlung intensities as a function of the applied voltage.

#### 4.3 Homogénéité dans l'espace du faisceau X incident

Lorsque les échantillons ou étalons filtres sont à surface finie, l'homogénéité dans l'espace du faisceau X émergent revêt une certaine importance. En effet, les MECM étant exprimées par unité de surface, il est nécessaire de déterminer la surface réelle de l'échantillon analysée. Sachant que la réponse en intensité est différente selon qu'un atome est situé au centre ou en périphérie de la surface analysée, le principe de cette étude consiste à effectuer des mesures d'intensité à différents endroits de la surface de l'échantillon. Nous avons ainsi analysé une tête d'épingle (élément fer) que l'on a déplacée sur toute la surface d'un échantillon constitué d'une plaque de plomb fixée sur une base en liège. Ce faisant, la valeur de l'intensité la plus élevée a été admise égale à 100% et les autres valeurs ont été normées par rapport à celle-ci. Nous avons ainsi obtenu une distribution de l'intensité mesurée sous forme de courbes d'iso-intensité figure 3 et 4.

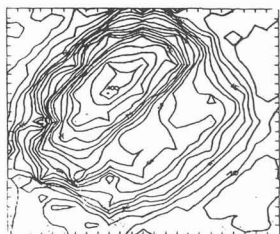


Figure 3 : Représentation en projection des courbes d'iso-intensité (tube rhodium).  
Planar representation of iso-intensity curves.

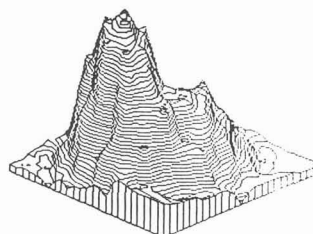


Figure 4 : Représentation tridimensionnelle des courbes d'iso-intensité (tube rhodium).  
3D representation of iso-intensity curves

Cette étude a permis de déterminer la surface effective analysée qui est théoriquement de 9,1 cm<sup>2</sup>. En effet, il y a 9% de la surface de l'échantillon sur laquelle nous n'avons pu mesurer un signal et par conséquent nous considérons que la surface réellement analysée est de 8,3 cm<sup>2</sup>.

## 5. DETERMINATION THEORIQUE DES MASSES EQUIVALENTES COUCHES MINCES

Afin de s'affranchir de l'utilisation d'étalons filtres, nous avons développé un modèle théorique permettant de prédéterminer les masses équivalentes couches minces pour différents éléments d'un échantillon massif donné. Basé sur la relation 1, ce modèle intègre les relations exprimant le calcul des intensité de la distribution spectrale. Nous avons appliqué cette simulation théorique pour déterminer les masses équivalentes couches minces, pour différents éléments, à une perle dopée contenant 1% d'un géostandard. La comparaison des résultats calculés avec ceux déterminés expérimentalement (étalons filtres), montre un écart croissant au fur et à mesure que le numéro atomique de l'élément analysé (Mg → Fe) croît. Ne pouvant expliquer cette variation, nous l'avons cependant chiffrée et intégrée dans le modèle proposé. Nous avons alors appliqué cette simulation « empiriquement corrigée » au calcul des différentes MECM dans plusieurs autres échantillons massifs de diverses compositions élémentaires (perles dopées 1% d'un géostandard). Les résultats du calcul des MECM sont représentés graphiquement dans le cas d'une perle contenant 1% de granite GSN [7].

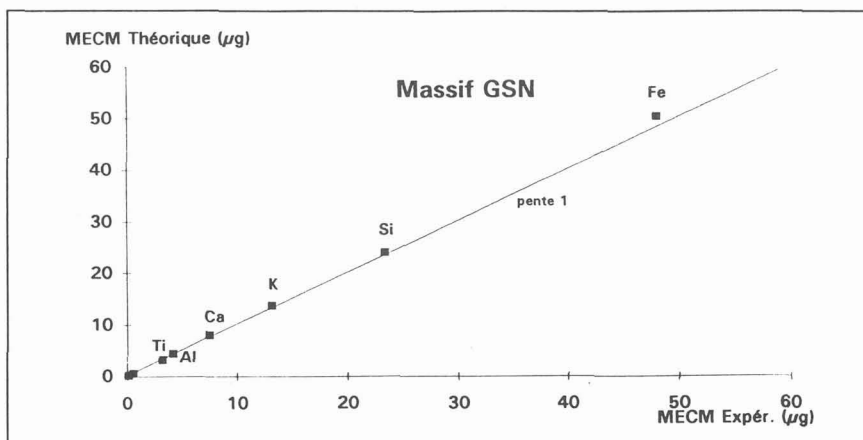


Figure 5 : MECM théoriques en fonction des valeurs expérimentales (perle à 1% de GSN).  
Calculated filter equivalent masses vs. experimental values.



## 6.CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons établi une « passerelle » entre deux grandes familles d'échantillons, ce qui ouvre de nouvelles perspectives dans l'analyse d'échantillons de type couches minces par spectrométrie de fluorescence X. A partir d'une procédure de fabrication de massifs multiélémentaires, l'utilisateur peut désormais, à l'aide d'un modèle de calcul, déterminer les masses équivalentes couches minces de ses calibres massifs, favorisant l'analyse quantitative d'échantillons en couches minces. La difficulté de trouver des étalons adaptés à de tels dosages est maintenant quasiment résolue. Ceci permet de faciliter le dosage d'échantillons de poussières atmosphériques, et dans le cas plus général, le dosage de tous les échantillons se présentant en couche mince tels que ceux résultant de filtrations de faible quantité de matière ou des films métalliques.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Losno R., Bergametti G. et Mouvier G.  
**Determination of optimal conditions for atmospheric aerosols analysis by X-ray fluorescence**, *Environm. Technol. Lett.*, **8**, 77-86 (1987).
- [2] Elichegaray C., Dutot A., Grubis B. et Vié le Sage R.  
**Dosage par fluorescence X des aérosols atmosphériques**, *Analisis*, **9**, 492 (1981).
- [3] Aloupogiannis P.  
**Préparation d'échantillons d'épaisseur intermédiaire pour l'analyse par PIXE**, *Analisis*, **15**, 347-354 (1987).
- [4] Berger P., Etourneau J., Grubis B. et Faucherre J.  
**Intensity distribution of the incident X-ray beam in a crystal spectrometer**, *Analisis*, **9**, 272-275 (1980).
- [5] Galloo J.C. et Guillermo R.  
**Dosage du plomb dans les poussières atmosphériques par spectrométrie de fluorescence X**, *Analisis*, **17**, 10, 576-580 (1989).
- [6] de Chateaubourg P., Quisefit J.P., Garivait S., Steiner F. et Goyon C.  
**La spectrométrie de fluorescence X et l'analyse quantitative des microquantités**, *Analisis*, **21**, 293-298 (1993).
- [7] Govindaraju K.  
**1994 Compilation of working Values and Sample Description for 383 Geostandards**, *Special issue of geostandards newsletter*, Vol. XVIII, p. 15 (1994).
- [8] Tertian R. et Claisse F.  
**Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis**, Heyden, London, 323 (1982).
- [9] Broll N. et de Chateaubourg P.  
**Spectral Distribution from Frontal X-Ray Tubes**, soumis à *X-Ray spectrometry*.
- [10] De Chateaubourg P., Steiner F., Quisefit J.P., Garivait S.  
**Calculation of Spectral Intensity Distribution from X-Ray Tubes**, soumis à *X-Ray Spectrometry*.
- [11] Kulenkampff H.  
**Über das Kontinuierliche Röntgenspektrum**, *Ann. Phys.*, **69**, 548 (1922).
- [12] Green M. et Cosslett V.E.  
**The Efficiency of Characteristic X-radiation in thick Targets of a Pure element**, *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 1206 (1961).