ANNEXE 1

I MODELISATION DU SPECTRE CONTINU

L'origine du spectre continu est un problème complexe qui est encore étudié de nos jours (Ebel et al. (16), Görgl et al. (24)). Thomson (61) et plus tard Sommerfeld (51) représentaient le Bremsstrahlung comme le résultat d'une décélération progressive des électrons percutant l'anode, et réussirent à donner une représentation approximative d'une émission de photons par des cibles très minces. Quoi qu'il en soit, cette théorie ne peut expliquer la valeur de la longueur d'onde minimale λο, une des caractéristiques du spectre continu. Kramers (34) maîtrisa cette difficulté par une combinaison de concepts classiques et quantiques avec l'application du principe de Bohr. Il réussit à calculer l'énergie moyenne émise dans l'intervalle de fréquence dv par des électrons accélerés à une tension V et arrêtés par un petit nombre d'atomes de faible numéro atomique. Avec la loi de Whiddington-Bohr exprimant la décélération des électrons dans un métal, Kramers obtint une expression pour l'intensité théorique d'une cible épaisse :

$$I_{v} = D.Z.(v_{o}-v) \qquad (24)$$

équivalente à la relation empirique de Kulenkampff (35) :

$$I_{\lambda} = C.Z. \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right)$$
 (25)

où D et C sont des constantes incluant le courant i.

Notons que les intensités des deux équations ci-dessus sont exprimées en termes d'énergie rayonnante. Exprimée en photons ou en coups, comme c'est usuellement le cas en spectrométrie de rayons X, l'équation (25) s'écrit :

$$N(\lambda) = B.Z. \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right)$$
 (26)

B étant une constante incluant le courant i.

Un spectre entier peut être exprimé comme une distribution N(E)dE, où N(E) est le nombre de coups accumulés correspondant aux photons ayant une énergie comprise entre E et E+dE. La longueur d'onde étant inversement proportionnelle à l'énergie $(\lambda=k/E)$, $d\lambda=-(k/E^2)dE$, alors $N(E)dE=N(\lambda)d\lambda$ avec $N(\lambda)=k^{-1}$ $N(E)E^2$. Ce changement de variable appliqué à l'équation (26) permet d'écrire :

$$N(E) = a.Z. \left(\frac{E_0 - E}{E}\right) \qquad (27)$$

où N(E) est le l'intensité en photons par unité d'intervalle d'énergie (en eV), par électron incident, Eo étant l'énergie initiale.

La constante de Kramers "a" dépend de l'élément constitutif de l'anode, par son numéro atomique puis par la fréquence de révolution des électrons autour du noyau. Cette constante n'a donc pas de valeur absolue et est spécifique de l'anode. Cependant plusieurs auteurs ont déterminés des valeurs expérimentales ou théoriques spécifiques à certaines anodes et ont proposé une valeur absolue pour cette constante de Kramers. Selon Henoc (30) "a" à une

-138

valeur faible de $1,8.10^{-9}$ Green et Cosslett (27) proposèrent une valeur moyenne expérimentale de $2,2.10^{-9}$, et Rao-Sahib et Wittry (48) déduisirent théoriquement que cette constante augmentait en fonction de $Z^{0,3}$. Il est donc difficile de choisir la valeur effective de cette constante.

Le calcul de l'intensité du fond continu avec ces différentes valeurs de la constante "a" ne permet pas d'obtenir des résultats suffisamment satisfaisants à la fois pour les trois anodes étudiées. Seule la valeur proposée par Dyson (15) (a = 2,76.10⁻⁹), bien qu'absolue, nous permet d'obtenir des intensités du fond continu calculées proches de celles mesurées. C'est alors pourquoi nous avons utilisée celle ci pour notre modélisation

II INTENSITE DES RAIES CARACTERISTIQUES

Lorsqu'un faisceau d'électrons frappe un volume de matière, l'émission de rayons X dépend d'un certain nombre de probabilités. L'intensité d'une émission, K_{α} par exemple, dépend de la probabilité que ce photon soit émis par rapport aux autres radiations de la série K. Ce facteur défini par ω_K est le rendement de fluorescence de la couche K, fraction de l'ionisation résultant en l'émission d'un photon K.

Si n_K est le nombre total d'ionisations causées dans une cible par un électron d'énergie initiale Eo (keV), le nombre total de photons K, noté N_K est donné par la relation suivante :

$$N_K = \omega_K.n_K \quad (28)$$

Dans une cible épaisse bombardée par des électrons, l'ionisation de la couche K se fait de deux manières. Le premier processus est l'ionisation directe des atomes du matériau de la cible par

l'électron incident ; ce qui génère un nombre d'ionisations directes par électron, noté n_K (direct). D'autre part, les photons de la radiation continue qui ont une énergie supérieure à celle de la discontinuité d'absorption E_K et qui sont absorbés dans la cible, créent plusieurs ionisations K; c'est ce que l'on appellera l'ionisation indirecte, notée n_K (indirect). L'équation (28) peut alors s'écrire :

$$N_K = \omega_K$$
. $[n_K (direct) + n_K (indirect)]$ (29)

Pour les photons L (N_L), nous avons la même relation avec ω_L , le rendement global de fluorescence des couches L_1 , L_2 , et L_3 . Il est important de noter que l'intensité des raies caractéristiques (raies K par exemple) peuvent contribuer à la production des photons L. Mais par la suite nous ne tiendrons pas compte de ce facteur de correction, dans la mesure où le rapport I_F/I_L est insignifiant (environ égal à 10^{-4} pour une cible rhodium) ; avec I_F l'intensité des photons L générés par la fluorescence caractéristique et I_L , l'intensité due à l'excitation électronique.

II-1 Section efficace d'ionisation

Pour le calcul des raies caractéristiques, la probabilité d'ionisation de la couche interne, fonction de l'énergie cinétique des électrons ionisants, a besoin d'être connue. Ceci peut être exprimé en termes de section efficace d'ionisation (Q) de la couche concernée. Par définition, le nombre d'ionisation (dn) par élément de parcours (dx) est égal à Q multiplié par le nombre d'atomes par unité de volume ; ainsi pour un élément pur, on a :

$$dn = Q \frac{N \cdot \rho}{A} dx \tag{30}$$

où N est le nombre d'Avogadro, ρ la densité et A la masse atomique de l'élément concerné. Le nombre total d'ionisations par électron incident peut être calculé en intégrant l'équation (30). La formule de Bethe (5) exprimant la section efficace Q est de la forme :

$$Q.Ec^{2} = \alpha.\ln(\beta U)/U$$
 (31)

avec Ec l'énergie critique d'excitation (E_K ou E_L), U le rapport de tension (E/Ec), et α et β des constantes. Pour la couche K, Green et Cosslett (26) proposent l'expression numérique suivante :

$$Q.E_{K}^{2} = 7,92.10^{-20} lnU/U$$
 (32)

de même pour la couche L₃:

$$Q.E_{L3}^2 = 11,0.10^{-20} lnU/U$$
 (33)

E et Ec étant exprimées en keV, Q en cm².

D'après Green et Cosslett, la constante " α " de la relation de Bethe a pour valeur numérique 7,92.10⁻²⁰ pour la couche K et 11,0.10⁻²⁰ pour la couche L₃. Elle prend en compte le nombre d'électrons sur la couche considérée ; par conséquent pour les couches L₁ et L₂ la valeur numérique de cette constante sera de 5,5.10⁻²⁰ dans la mesure où il n'y a que deux électrons sur ces dernières couches (4 sur la couche L₃).

141

II-2 Intensité des raies caractéristiques

- Ionisation directe

Les processus de diffusion et de perte d'énergie des électrons dans un solide sont relativement complexes. Les pertes d'énergie se produisent par des diffusions inélastiques, et on fait l'approximation (Reed (49)), que les électrons incidents perdent de l'énergie d'une manière continue durant leur pénétration, et qu'il existe une relation unique entre cette profondeur de pénétration x et l'énergie cinétique.

Si dn_K (direct) est le nombre d'ionisations directes par électron le long de l'élément de parcours dx, l'équation (30) peut être intégrée donnant ainsi le nombre total d'ionisations produites sur la trajectoire de l'électron d'énergie initiale Eo.

$$n = -\sum_{E_0}^{E_0} Q \cdot \frac{N \cdot \rho}{A} \frac{dx}{dE} \cdot dE$$
 (34)

Cette équation est vraie pour tous les électrons qui terminent leur "course" dans le matériau ; mais quelques uns d'entre eux peuvent sortir de la cible par rétro-diffusion avant que leur énergie n'ait atteint la valeur Ec. Ce phénomène est défini par le coefficient η_x exprimant la fraction des électrons incidents qui ne restent pas dans le matériau. C'est donc pourquoi il est nécessaire d'introduire dans l'équation (34) un facteur de correction R où $R = 1-\eta_x$.

$$n = -R \sum_{Ec}^{Eo} Q \frac{N \cdot \rho}{A} \frac{dx}{dE} \cdot dE \qquad (35)$$

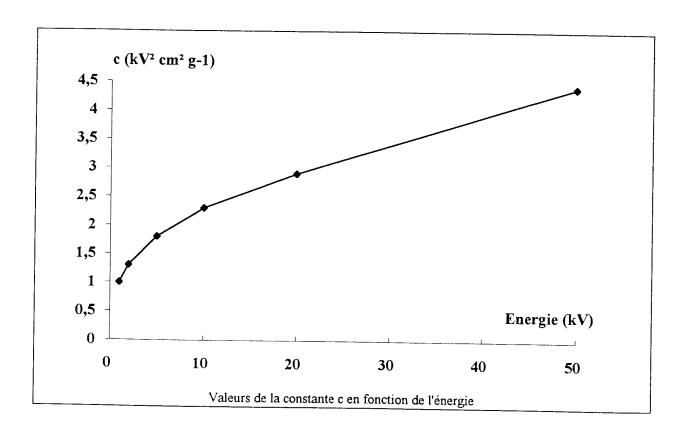
Pour déterminer la correction de la rétro-diffusion, Duncumb et reed (14) ont donné une table de valeurs de R pour des éléments purs en fonction de Z et du rapport Ec/Eo. Cependant, nous

appliquerons à R la valeur de 0.8, moyenne obtenue par Duncumb et Reed (14) pour des tensions allant de 20 à 50 kV et pour les anodes étudiées.

Afin d'exprimer la perte d'énergie des électrons pénétrant dans la cible, nous utilisons la relation expérimentale de Thomson-Whiddington (63): Eo² - E² = s.ρ.c donnant l'énergie E des électrons (d'énergie initiale Eo) après passage à travers un solide d'épaisseur s et de densité ρ. La constante c varie avec E. Le tableau 26 suivant et la figure correspondante représente le résultat d'une compilation des valeurs expérimentales de c de Whiddington (63), Terril (54), Klemperer (32), et Klemperer, Thetford et Lenz (33).

E (kV)	1	2	5	10	20	50
c (kV2 cm2 g-1)	1,0.10 ⁵	1,3.10 ⁵	1,8.105	2,3.105	$2,9.10^5$	4,4.10 ⁵

Tableau 26 : Valeurs de la constante c dans l'équation de Thomson-Whiddington.



Le paramètre s de la relation de Thomson-Whiddington correspond à la pénétration des électrons dans le matériau mesurée dans une direction normale à la surface. Or le chemin x parcouru par les électrons à l'intérieur du matériau est toujours supérieur à cette valeur de s ; c'est pourquoi, nous écrivons cette équation sous une forme différentielle :

$$\frac{\mathrm{dx}}{\mathrm{dE}} = -\frac{2\mathrm{E}}{\rho \mathrm{c}} \tag{36}$$

Combinant cette équation (36) avec la relation (32), nous obtenons pour une ionisation K:

$$n_K \text{ (direct)} = 9,535.10^4 \frac{R}{Ac} \text{ [Uo.lnUo - (Uo-1)]}$$
 (37)

De la même façon, (combinée avec l'éq. (33)), pour une ionisation directe de la couche L₃:

$$n_{L3} \text{ (direct)} = 13,24.10^4 \frac{R}{Ac} \text{ [Uo.lnUo - (Uo-1)]}$$
 (38)

- Ionisation indirecte

Considérons N(cont.) le nombre de photons par électron du spectre continu dont les énergies sont supérieures à l'énergie d'ionisation (K par exemple). Si $(r_K-1)/r_K$ est la fraction de l'absorption totale qui induit une ionisation de la couche K, nous pouvons écrire :

$$n_K \text{ (indirect)} = \frac{1}{2} \text{ N(cont.)} \frac{(r_K - 1)}{r_K}$$
 (39)

Selon l'équation (27), le nombre de photons du spectre continu compris entre E et E+dE est :

$$dN(E) = a.Z \frac{(Eo - E)}{E} dE \qquad (40)$$

le nombre de photons E>Ec est :

$$N(cont.) = a.Z.Ec [Uo lnUo - (Uo-1)]$$
(41)

et combinée avec l'équation (39), on obtient :

$$n_K \text{ (indirect)} = \frac{(r_K - 1)}{r_K} \cdot \frac{1}{2} [a.Z.E_K \cdot \{\text{Uo lnUo - (Uo-1)}\}]$$
 (42)

de la même façon, on peut écrire :

$$n_{L} \text{ (indirect)} = \frac{(r_{L} - 1)}{r_{L}} \cdot \frac{1}{2} [a.Z.E_{L} \cdot \{\text{Uo lnUo - (Uo-1)}\}]$$
 (43)

III CORRECTION DE L'ABSORPTION

III-1 Auto-absorption par la cible

Avant de quitter le tube, les radiations du spectre continu et les radiations caractéristiques subissent des effets d'absorption, dont le facteur majeur est l'auto-absorption.

Annexe 1 145

Considérons un faisceau de rayons X d'intensité $I_{o,\omega}$. Après le passage du faisceau à travers l'épaisseur x d'un marériau (angle de sortie ω), son intensité devient I_{ω} résultant des phénomènes d'absorption et de diffusion.

Ce processus d'atténuation obéit à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime pour une longueur d'onde λ donnée :

$$I_{\omega}(\lambda) = I_{o,\omega}(\lambda) \exp \left[\left(\frac{\mu \lambda / \rho}{\sin \omega} \right) \rho x \right]$$
 (44)

où μ_{λ} est le coefficient d'absorption massique du matériau à la longueur d'onde λ donnée. La difficulté réside dans le fait que $I_{o,\omega}$ est dépendant de la profondeur de pénétration x des électrons ; ainsi l'intensité intégrée dans la direction définie par ω (sin $\omega=1$ car nous étudions un tube frontal) est de la forme :

$$I_{\omega}(\lambda) = \int_{0}^{x \max} I_{0,\omega}(\lambda, x) \cdot \exp(-\mu \lambda. \rho. x) \cdot dx \qquad (45)$$

La détermination de la valeur x_{max} nécessite un traitement rigoureux pour le calcul de cette absorption et implique une bonne connaissance de la fonction de distribution (équation électron-transport) combinée avec une section efficace de l'électron adéquate (Murata et Shibahara (43), Planitz-Penno et al. (46)). Or, ce type d'approche est relativement complexe et ne conviendrait pas pour notre calcul de l'intensité de la distribution spectrale qui se doit être simple et rapide. C'est pourquoi, nous avons fait appel à la méthode de correction d'absorption de Philibert (44) et au travail de Heinrich (29) concernant le coefficient d'atténuation massique de l'électron.

_146

Le modèle de Philibert prend en compte la décroissance du nombre d'électrons incidents en fonction de la profondeur et du changement de leur direction dû à la diffusion. Présumant que la section efficace d'ionisation est constante, l'intensité des rayons X est alors proportionnelle au nombre d'électrons et à leur trajectoire moyenne dans le matériau.

Le nombre d'électrons incidents $n(\rho x)$ à la profondeur x suit la loi de Lenard :

$$n(\rho x) = n_o \exp(-\sigma \cdot \rho \cdot x) \tag{46}$$

où σ est le coefficient d'atténuation massique de l'électron.

Heinrich (28) propose pour σ:

$$\sigma = \frac{4.5.10^5}{E_0^{1.67} - E_0^{1.67}}$$
 (47)

En considérant que la production de photons caractéristiques à la surface du matériau est inexistante, Philibert propose la relation suivante pour exprimer le facteur de correction d'absorption :

$$Fa = \left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right)\left(1 + \frac{h}{1 + h}\frac{\chi}{\sigma}\right) \tag{48}$$

où $\chi = \mu/\text{sin}\omega$ et h = 1,2 A/Z² (valeur déterminée par Philibert).

Nous avons calculé dans les tableaux 27, 28 et 29 les différentes valeurs de 1/Fa correspondant respectivement aux facteurs d'auto-absorption pour une cible de rhodium, de cuivre et de chrome.

rhodium	25 keV	30 keV	35 keV	40 keV	45 keV	50 keV	55keV
$1/Fa$ (K_{α})	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98
$1/\text{Fa}(\mathbf{K}_{\beta})$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98
$1/\text{Fa} (L_{\alpha})$	0,78	0,72	0,66	0,61	0,56	0,51	0,48
$1/\text{Fa} (L_{\beta})$	0,80	0,74	0,69	0,64	0,59	0,55	0,51
1/Fa (L _γ)	0,60	0,52	0,46	0,40	0,35	0,30	0,27

Tableau 27: Facteur d'auto-absorption à différentes tensions : cible rhodium

cuivre	25 keV	30 keV	35 keV	40 keV	45 keV	50 keV	55keV
$1/\mathrm{Fa}\left(\mathbf{K}_{\alpha}\right)$	0,98	0,97	0,96	0,95	0,94	0,93	0,91
$1/\text{Fa}(\mathbf{K}_{\beta})$	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95	0,94	0,93

Tableau 28 : Facteur d'auto-absorption à différentes tensions : cible cuivre

chrome	25 keV	30 keV	35 keV	40 keV	45 keV	50 keV	55keV
$1/\text{Fa}(\mathbf{K}_{\alpha})$	0,96	0,94	0,92	0,90	0,88	0,87	0,84
$1/\text{Fa}(\mathbf{K}_{\beta})$	0,97	0,95	0,94	0,92	0,91	0,89	0,87

Tableau 29 : Facteur d'auto-absorption à différentes tensions : cible chrome

III-2 Absorption par la fenêtre du tube

Ce facteur est exprimé pour le cas classique d'une fenêtre en beryllium :

$$Fb = \exp(-\mu_{Be,\lambda} . \rho_{Be} . d)$$
 (49)

où ρ_{Be} et d sont respectivement la densité (1,82 g/cm³) et l'épaisseur de la fenêtre.

Quelque soit la tension appliquée, nous obtenons naturellement la même absorption, cette dernière étant uniquement liée à l'énergie de la radiation émergente. Nous obtenons ainsi :

pour une cible Cr : Fb $(K_{\alpha}) = 0.92$ et Fb $(K_{\beta}) = 0.94$,

pour une cible Cu : Fb (K_{α}) = 0,98 et Fb (K_{β}) = 0,98,

pour une cible Rh : Fb $(K_{\alpha}) = 0.99$, Fb $(K_{\beta}) = 0.99$,

-148

Fb
$$(L_{\alpha}) = 0.53$$
, Fb $(L_{\beta}) = 0.57$ et Fb $(L_{\gamma}) = 0.66$.

Le calcul des intensités du rayonnement de freinage continu et des radiations caractéristiques de l'anode s'effectue respectivement à l'aide des équations (27), ((37) et (42) pour les photons K), ((38) et (43) pour la radiation L_{α}). Ces valeurs d'intensité sont ensuite corrigées par les deux facteurs d'absorption : auto-absorption par la cible (facteurs 1/Fa) puis l'absorption par la fenêtre du tube.

_149

ANNEXE 2

Les valeurs des masses équivalentes couches minces déterminées par le modèle de calcul sont inscrits dans les tableaux suivants, dans lesquels nous avons notifié d'une part les concentrations élémentaires dans chaque géostandard puis les MECM obtenues expérimentalement (par étalonnage filtres). Les concentrations reportées dans ces tableaux sont celles des différents géostandards.

Les valeurs des masses équivalentes sont exprimées en microgrammes par filtre.

Elément	C (%)	MECM Théorique	MECM Expér.
Fe	9,20	175,23	173,93 (± 3,7)
Mn	0,16	2,46	2,88 (± 0,2)
Ti	1,60	12,30	12,92 (± 0,4)
Ca	9,99	45,93	43,99 (± 1,2)
K	1,12	3,87	3,51 (± 0,13)
P	0,47	0,50	$0,61 (\pm 0,06)$
Si	18,30	14,24	14,04 (± 0,2)
Al	5,46	3,03	3,00 (± 0,06)
Mg	8,12	3,16	$3,26 (\pm 0,09)$

Tableau 39: Valeurs des MECM Théoriques pour le massif BEN

<u>Elément</u>	C (%)	MECM Théorique	MECM Expér.
Fe	18,47	355,8	364,8 (± 7,7)
Mn	0,05	0,72	$0,74 (\pm 0,1)$
Ti	1,62	12,70	13,20 (± 0,4)
Ca	0,13	0,61	0,83 (± 0,05)
K	0,05	0,17	0,21 (± 0,04)
P	0,065	0,07	0,08 (± 0,2)
Si	3,94	3,04	2,97 (± 0,06)
Al	32,71	18,19	17,37 (± 0,2)
Mg	0,08	0,03	$0,05 (\pm 0,02)$

Tableau 40 : Valeurs des MECM Théoriques pour le massif BXN

Elément	C (%)	MECM Théorique	MECM Expér.
Fe	3,50	67,57	64,4 (± 1,5)
Mn	0,17	2,65	3,26 (± 0,2)
Ti	0,08	0,62	$0,58 \ (\pm \ 0,08)$
Ca	0,78	3,60	3,26 (± 0,16)
K	3,50	12,28	11,50 (± 0,29)
P	0,07	0,075	$0,09 (\pm 0,02)$
Si	27,87	21,72	21,46 (± 0,3)
Al	9,73	5,43	5,35 (± 0,1)
Mg	0,06	0,023	0,02 (± 0,01)

Tableau 41 : Valeurs des MECM Théoriques pour le massif STM

Elément	C (%)	MECM Théorique	MECM Expér.
Fe	1,30	25,10	$23,80 \ (\pm \ 0,5)$
Mn	0,03	0,46	$0,36 (\pm 0,1)$
Ti	0,16	1,25	$1,30~(\pm~0,1)$
Ca	0,16	3,77	3,44 (± 0,2)
K	3,56	12,48	11,53 (± 0,3)
P	0,02	0,021	< SD
Si	34,34	26,82	26,19 (± 0,3)
Al	7,26	4,05	$3,96 (\pm 0,07)$
Mg	0,17	0,07	$0.09 (\pm 0.02)$

Tableau 42 : Valeurs des MECM Théoriques pour le massif RGM

Elément	C (%)	MECM Théorique	MECM Expér.
Fe	2,62	50,10	48,06 (± 1,1)
Mn	0,04	0,67	$0,60~(\pm~0,1)$
Ti	0,41	3,17	3,26 (± 0,2)
Ca	1,7	7,85	$7,47~(\pm~0,3)$
K	3,89	13,58	13,05 (± 0,3)
P	0,12	0,13	0,15 (± 0,025)
Si	30,75	23,95	23,37 (± 0,3)
Al	7,70	4,29	4,18 (± 0,08)
Mg	1,39	0,54	$0,58 (\pm 0,03)$

Tableau 43 : Valeurs des MECM Théoriques pour le massif GSN

Annexe 2 _____152

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) Aloupogiannis P.

Préparation d'échantillons d'épaisseur intermédiaire pour l'analyse par PIXE, *Analusis*, 15, 347-354 (1987).

(2) Bambynek W., Craseman B., Fink R.W., Freund H.U., Mark H., Swift C.D., Price R.E. et Venugopala Rao P.

X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities, Rev. Mod. Phys. 44, 716 (1972).

(3) Bergametti G.

Intercalibration des mesures effectuées sur des prélèvements d'aérosols atmosphériques à l'aide de méthodes physico-chimiques d'analyse : soufre et chlore, Rapport SRETIE/Ministère de l'environnement, 5274, 18pp. (1987).

(4) Berger P., Etourneau J., Grubis B. et Faucherre J.

Intensity distribution of the incident X-ray beam in a crystal spectrometer, *Analusis*, Vol. 9, 272-275 (1980).

(5) Bethe H.A.

Capture and scattering of neutrons, Ann. Phys. Leipz. 5, 325 (1930).

(6) Brand L.E., Sunda W.G. et Guillard R.R.L.

Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese and iron, *Limnol Oceanogr.*, **28**, 1182-1198 (1993).

(7) Broll N. et de Chateaubourg P.

Spectral Distribution from Frontal X-Ray Tubes, soumis à X-Ray spectrometry.

(8) Brown D.B., Gilfrich J.V. et Peckerar M.C.

Measurement and calculation of absolute intensities of X-ray spectra, J. Appl. Phys. 46, 4537 (1975).

(9) Carr-Brion K.G.

Effect of particle size on back-scattered X-ray correction methods in on-stream X-ray fluorescence analysis, *Analyst* 90, 9 (1965).

(10) Chiapello I., Bergametti G., de Chateaubourg P., Quisefit J.P.

Analysis of Atmospheric Aerosols by X-Ray Fluorescence spectrometry: Control and Correction of the Sample Absorption Effect, soumis à X-Ray Spectrometry.

(11) Claisse F.

Sample preparation techniques for X-ray fluoresence analysis, Quebec Dept. Mines, prelim. Rep., 402, 9pp. (1960).

(12) Criss J.W. et Birks L.S.

Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry, Anal. Chem. 40, 1080 (1968).

(13) Dulac F., Buat-Menard P., Martin D., Dutot A.L., Bergametti G., Delmas R. et Ezat U.

Atmospheric Pathways of trace metals to the Western Mediterranean sea, In proceedings of the fifth International conference on Heavy Metals in the Environment T.D. Lekkas Editor, Athens (1985).

(14) Duncumb P. et Reed S. J. B.

The calculation of stopping power and backscatter effects in electron probe microanalysis, *In Heinrich*, «Electron beam X-ray microanalysis», New York, Van Nostrand Reinhold (1981).

(15) Dyson N.A.

The Continuous X-ray Spectrum from Electron-opaque Targets, Proc. Phys. Soc. 73, 924 (1959).

(16) Ebel H., Ebel M.F., Wernisch J., Poehn C. et Wiederschwinger H.

Quantification of Continuous and Characteristic Tube Spectra for Fundamental Parameter Analysis, X-Ray Spectrom. 18, 89 (1989).

(17) Elichegaray C., Dutot A., Grubis B. et Vie le Sage R.

Dosage par fluorescence X des aérosols atmosphériques, Analusis, Vol. 9,492 (1981).

(18) Fabbi B.P.

Die for pelletizing samples for X-ray fluorescence analysis, Am. Mineral. 57, 237 (1972).

(19) Feinberg M.

Reflexion prospective sur quelques concepts de la chimie analytique et sur sa démarche expérimentale, *Thèse d'Etat*, Université Paris VI (1984).

(20) Galloo J.C. et Guillermo R.

Dosage du plomb dans les poussières atmosphériques par spectrométrie de fluorescence X, Analusis, V.17, 10, 576-580 (1989).

(21) Gilfrich J.V. et Birks L.S.

Spectral Distribution of X-Ray Tubes for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Anal. Chem. 40, 1077 (1968).

(22) Gilfrich J.V., Burkhalter P.G. et Birks L.S.

X-Ray Spectrometry for Particulte air Pollution-A Quantitative comparison of techniques, Anal. Chem. 45, 2002 (1973).

(23) Görgl R., Wobrauschek P., Kregsamer P. et Streli C.

Measurement of the Spectral Distribution of a Diffraction X-Ray Tube With a solid-State Detector, X-Ray Spectrom. 21, 37 (1992).

(24) Görgl R,. Wobrauschek P., Streli C., Aiginger H. et Benedikt M.

Energy-Dispersive Measurement and Comparison of Different Spectra from Diffraction X-Ray Tubes, X-Ray Spectrometry 24, 157 (1995).

(25) Govindaraju K.

1994 Compilation of working Values and Sample Description for 383 Geostandards, Special issue of geostandards newsletter, Vol. XVIII, p. 15 (1994).

(26) 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).

(27) Green M. et Cosslett V.E.

Measurements of K, L and M shell X-ray production efficiencies, J. Appl. Phys. I, 425 (1968).

(28) Heinrich K.F.J.

Paper presented at 2nd National Conference on Electron Microprobe Analysis, Boston (1967).

(29) Heinrich K.F.J.

Technical Note 521, National Bureau of Standards, Washington D.C. (1970).

(30) Henoc J.

In Heinrich, «Electron beam X-ray microanalysis», New York, Van Nostrand Reinhold (1981).

(31) Hudson R.J.M. et Morel F.M.M.

Iron transport in marine phytoplankton: kinetics of cellular and medium coordination reactions, *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 1002-1020 (1990).

(32) Klemperer O.

Über Geschwinding-keitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien, Z. Phys. 34, 532 (1925).

(33) Klemperer O., Thetford A. et Lenz F.

Transmission of slow electrons through thin films, Proc. Phys. Soc. 76, 705 (1960).

(34) Kramers H. A.

On the Theory of X-Ray Absorption and of the Continuous X-Ray Spectrum, *Philos. Mag.* 46, 836 (1923).

(35) Kulenkampff H.

Über das Kontinuierliche Röntgenspektrum, Ann. Phys. 69, 548 (1922).

(36) Leroux J. et Mahmud M.

X-Ray Quantitative Analysis by an Emission-Transmission Method, Anal. Chem. 38, 76 (1966).

(37) Lieberman G.J.

Simultaneous Tolerance Intervals in Regression, Biometrica, 50, 155-158 (1963).

(38) Liebhafsky H.A. et Zemany P.D.

Film thickness by X-Ray Emission Spectrographie, Anal. Chem. 28, 455 (1956).

(39) Lim B. et Jickells T.D.

Dissolved, particulate and acid leachable trace metal concentrations in North Atlantic precipitations collected on the Global Change Expedition, Global. Biogeochem. Cycles, 4, 445-458 (1990).

(40) Loomis T.C. et Keith H.D.

Spectral Distributions of X-Rays Produced by a General Electric EA75 Cr/W Tube at Various Applied Constant Voltages, X-Ray Spectrometry, 5, 104 (1976).

(41) Losno R., Bergametti G. et Mouvier G.

Determination of optimal conditions for atmospheric aerosol analysis by X-ray fluorescence, Environm. Technol. Lett. 8, 77-86 (1987).

(42) Muller R.O.

Spetrochemical analysis by X-ray fluorescence, Adam Hilger Ltd., London (1972).

(43) Murata M. et Shibahara H.

An Evaluation of X-Ray Tube Spectra for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, X-Ray Spectrom. 10, 41 (1981).

(44) Philibert J.

A Method for Calculating the Absorption Correction in Electron-Probe Microanalysis, In X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, Academic press, New York (1963).

(45) Philippon J., Jeannette D. et Lefevre R.A.

La Conservation de la Pierre Monumentale en France, Presses CNRS, Paris (1992).

(46) Planitz-Penno S., Schulte U. et Stork G.

Mathematical calculation of X-ray fluorescence analysis by the fundamental parameter method-Bremsstrahlung of the X-ray tube, Fresenius Z. Anal. Chem. 312, 600 (1982).

(47) Prigent H. et Quisefit J.P.

Procédé et support de sertissage sous tension d'une surface élastiquement déformable, Brevet BF 89 068 01 (1989).

(48) Rao-Sahib T.S. et Wittry D.B.

The X-Ray Continuum from Thick Targets, In Shinoda et al., « Sixth International Conference on X-Rays Optics and Microanalysis, Osaka (1971), University of Tokyo Press, Tokyo, (1972).

(49) Reed S. J. B.

In Electron Microprobe Analysis, Cambridge University Press, Cambridge (1975).

(50) Salmon M.E.

Improved X-ray trace analysis with the use of synchronized electronic discrimination in an x-ray scanning procedure, Advances in X-Ray Analysis, Vol.2, 303 (1970).

(51) Sommerfeld A.

Über die Verteilung der Intensität bei der Emission von röntgenstrahlen, Phys. Z. 10, 969 (1919).

(52) Steiner E. F.

ProFX: base de données avec recherche et calculs décisionnels pour la préparation, l'analyse et le traitement des données en spectrométrie de fluorescence X, Analusis 19, 29 (1991).

(53) Stephenson D.A.

An Improved Flux-Fusion Technique for X-Ray Emission Analysis, *Anal. Chem.* 41, 966 (1969).

(54) Terril H.M.

Loss of velocity of cathode rays in matter, Phys. Rev. 22, 101 (1923).

(55) Tertian R.

Quantitative X-ray fluorescence analysis using solution specimens, Spectrochem. Acta, 26B, 71 (1971).

(56) Tertian R.

Discussion of quantitative X-ray fluorescence analysis using solid solution specimens-a theoritical study of the influence of the quality of primary radiation, *Spectrochem. Acta*, **27B**, 155 (1972).

(57) Tertian R.

3ème Colloque International sur les Méthodes Analytiques par Rayonnements X, Nice, Preprints, 191 (1974).

(58) Tertian R. et Vie le Sage R.

The Equivalent wavelength Notion: Definition, Properties, Applications, X-Ray Spectrometry, Vol. 5, p.73-83 (1976).

(59) Tertian R. et Claisse F.

Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, London, Philadelphia, Rheine: Heyden, 323 (1982).

(60) Thinh T.P. et Leroux J.

Tables révisées des Coefficients d'Absorption Massique des Rayons X, Claisse Scientific Corporation, Québec (1977).

(61) Thomson J. J.

A theory of the connexion between cathode and Röntgen rays, $Philos.\ Mag.\ 45,\ 172$ (1898).

(62) Vié le Sage R.

Etude théorique de la fluorescence X des éléments légers et semi-légers. Correction mathématique des effets interéléments, *Thèse ès sciences*, Université Paris VII (1976).

(63) Whiddington R.

The transmission of cathode rays through matter, Proc. Roy. Soc. 86, 360 (1912).

(64) Wittmann A.

3ème Colloque International sur les Méthodes Analytiques par Rayonnements X, Nice, Preprints, 142 (1974).

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Facteurs pour le calcul de la fluorescence primaire.	16
Figure 2 : Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur l'intensité mesurée.	20
Figure 3: Spectre d'un filtre vierge sans cache.	25
Figure 4 : Importance du bruit de fond en fonction de la nature du cache.	27
Figure 5 : Influence de la forme du cache argent sur l'intensité du bruit de fond.	29
Figure 6 : Spectre d'un filtre vierge avec un cache argent.	30
Figure 7 : Méthode de l'émission-transmission. Technique du radiateur.	34
Figure 8a : Comparaison des mesures de transmission avec deux radiateurs différe	ents (Si). 35
Figure 8b : Comparaison des mesures de transmission avec deux radiateurs différe	ents (S). 36
Figure 9 : Représentation des dépôts effectués sur des filtres étalons.	40
Figure 10 : Variation de la pente d'étalonnage selon la géométrie du dépôt.	40
Figure 11 : Fluctuations de l'intensité.	43
Figure 12 : Limites d'acceptabilité.	51
Figure 13 : Dosage du potassium dans différentes perles.	62
Figure 14 : Dosage du silicium dans différentes perles.	62
Figure 15 : Détermination des masses équivalentes filtres (Ex. Al).	64
Figure 16 : Représentation d'un échantillon filtre.	67
Figure 17: Représentation d'un échantillon impacteur.	67
Figure 18 : Influence de l'intensité de courant sur l'intensité de fluorescence (nickel	l). 70
Figure 19 : Influence de l'intensité de courant sur l'intensité de fluorescence (alumin	nium). 70
Figure 20 : Influence de la tension sur l'intensité de fluorescence (nickel).	71
Figure 21 : Influence de la tension sur l'intensité de fluorescence (aluminium).	72
Figure 22 : Influence de la puissance du tube sur le dosage de perles dopées.	73
Figure 23 : Origine de la fluorescence primaire.	87
Figure 24 : Spectre d'un tube de fluorescence rhodium à fenêtre latérale.	91

Figure 25 : Spectre d'un tube de fluorescence rhodium à fenêtre frontale.	92
Figure 26 : Montage expérimental pour la mesure des distributions spectrales.	93
Figure 27 : Spectres d'un tube de cuivre mesurés à différentes tensions.	94
Figure 28 : Spectre de freinage du tube Cr à différentes tensions.	95
Figure 29 : Spectre de freinage du tube Cu à différentes tensions.	95
Figure 30 : Spectre de freinage du tube Rh à différentes tensions.	96
Figure 31 : Spectres de freinage des tubes Cr, Cu et Rh à 40 kV.	96
Figure 32 : Intensité des raies caractéristiques en fonction de la tension (tubes Cr, Cu, Rh	ı). 97
Figure 33 : Variation de l'intensité des raies et du spectre continu en fonction de la tension	n. 98
Figure 34 : Intensités (%) de K_{α} et du bremstrahlung en fonction de l'anode.	99
Figure 35 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales (tube chrome).	104
Figure 36 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales (tube cuivre).	105
Figure 37 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales (tube rhodium).	105
Figure 38 : Variation de l'intensité K_{α} et du bremstrahlung en fonction de l'anode.	107
Figure 39 : Schéma de l'échantillon pour l'étude de l'homogénéité du faisceau primaire.	110
Figure 40 : Représentation des courbes iso-intensité à différentes puissances (tube Rh).	112
Figure 41 : Représentation en perspective à différentes puissance (tube Rh).	113
Figure 42 : Représentation des courbes iso-intensité pour trois éléments (Mo, Fe et Al).	114
Figure 43: Représentation en perspective pour trois éléments (Mo, Fe et Al).	115
Figure 44 : Représentation des courbes iso-intensités (tube cuivre).	116
Figure 45 : Représentation en perspective (tube cuivre).	117
Figure 46 : Rapport entre la théorie et l'expérimentation en fonction de l'élément.	122
Figure 47 : MECM théoriques en fonction des valeurs expérimentales (perle GSN).	123
Figure 48 : MECM théoriques en fonction des valeurs expérimentales (perle BXN).	123
Figure 49 : MECM théoriques en fonction des valeurs expérimentales (perle STM).	124
Figure 50 : MECM théoriques en fonction des valeurs expérimentales (perle RGM).	124
Figure 51 : MECM théoriques en fer en fonction des valeurs expérimentales (EDXRF).	129
Figure 52 : MECM théoriques en Ca en fonction des valeurs expérimentales (EDXRF).	130

LISTE DES TABLEAUX

l'ableau 1 : Masses elementaires mesurées sur des échantillons d'origine crustale.	33
Tableau 2 : Valeurs de transmission sur des échantillons d'origine crustale.	34
Tableau 3 : Etalonnage du dosage de l'aluminium sur filtre nuclépore.	45
Tableau 4 : Etalonnage du dosage du calcium sur filtre nuclépore.	45
Tableau 5 : Masses élémentaires déterminées sur des filtres de particules atmosphériques.	50
Tableau 6 : Calcul des limites de confiance d'une teneur estimée.	52
Tableau 7 : Détermination approximative des masses élémentaires à introduire dans la perle	e. 60
Tableau 8 : Reproductibilité de la préparation des perles.	61
Tableau 9 : Détermination de Al équivalent filtre dans des perles.	64
Tableau 10 : Masses équivalentes filtres dans une perle de BEN à 1%.	65
Tableau 11 : Masses équivalentes filtres dans une perle de BEN à 1%.	65
Tableau 12 : MECM dans une perle de BEN à 1% + ajouts de sels élémentaires.	66
Tableau 13 : MECM dans une perle de BEN à 1% + ajouts de sels élémentaires.	66
Tableau 14 : MECM dans une perle de BEN à 1% + ajouts de sels élémentaires.	66
Tableau 15: MECM dans une perle de BEN à 1% + ajouts (impacteur).	68
Tableau 16: MECM dans une perle de BEN à 1% + ajouts (impacteur).	68
Tableau 17 : Influence d'un changement de collimateur sur les MECM.	74
Tableau 18 : Influence d'un changement de cristal sur les MECM.	75
Tableau 19 : Détermination des MECM par deux tubes à anodes différentes.	76
Tableau 20 : Détermination d'une masse équivalente filtre en chlore.	78
Tableau 21: Simulation de calcul des MECM (tube Rh).	85
Tableau 22 : MECM calculées avec deux longueurs d'onde excitatrices différentes.	85
Tableau 23 : Intensités mesurées en % au regard du spectre complet chrome.	97
Tableau 24 : Intensités mesurées en % au regard du spectre complet cuivre.	98
Tableau 25 : Intensités mesurées en % au regard du spectre complet rhodium.	98

Tableau 26 : Valeurs de la constante de Whiddington en fonction de l'énergie.	143
Tableau 27 : Facteur d'auto-absorption à différentes tensions : cible rhodium.	148
Tableau 28 : Facteur d'auto-absorption à différentes tensions : cible cuivre.	148
Tableau 29 : Facteur d'auto-absorption à différentes tensions : cible chrome.	148
Tableau 30 : Intensités (%) au regard du spectre complet rhodium.	103
Tableau 31 : Intensités (%) au regard du spectre complet cuivre.	103
Tableau 32 : Intensités (%) au regard du spectre complet chrome.	104
Tableau 33 : Valeurs des différents facteurs pour le calcul des MECM.	120
Tableau 34 : MECM calculées comparativement à celles mesurées.	121
Tableau 35 : Etalonnage du fer-dispersion en énergie.	127
Tableau 36 : Etalonnage du calcium-dispersion en énergie.	128
Tableau 37 : MECM en fer dans différents massifs-dispersion en énergie.	128
Tableau 38 : MECM en calcium dans différents massifs-dispersion en énergie.	128
Tableau 39 : Valeurs des MECM théoriques pour le massif BEN.	150
Tableau 40 : Valeurs des MECM théoriques pour le massif BXN.	151
Tableau 41 : Valeurs des MECM théoriques pour le massif STM.	151
Tableau 42 : Valeurs des MECM théoriques pour le massif RGM.	152
Tableau 43 : Valeurs des MECM théoriques pour le massif GSN.	152

ABSTRACT

The quantitative analysis by X-ray Fluorescence of aerosols filters implies the use of calibration curves obtained from synthetic standards which are relatively difficult to make. Several methods have been developed in the last ten years. Because of transparency to the exciting X-rays, the analysis of thin films requires optimization of the sample holder by adding secondary covers, for which the influence of the nature and form of the material to obtain the best detection limits has been studied previously.

In a first time, we have paid particular attention to the delicate problem of the apparatus recalibration, using bulk samples. These latters allow, quantitatively, to take into account any instrumental variations (power applied to the tube, cristal used,...) in the same way than using standard filters. So it's possible to use these bulk samples with elementary contents defined as "filter equivalent".

A general process to make multi-element bulky "filter equivalent" by means of borate glass discs is described. These have the great advantage of being very easy to manipulate and less fragile than thin films or filters, and resistant to X-rays even several calibration checks carried out to estimate the stability of the apparatus.

Defined, in a first time, with standard filters, we have developed a theoretical calculation in order to determine the elementary masses "filters equivalent" of a bulk sample. This simulation, based on theoretical primary fluorescence intensities, required a spectral distribution from X-rays tube study completed by its spatial homogeneity study. A best knowledge of this primary beam allowed to perfect a theoretical simulation to calculate bulk samples elementary masses "filter equivalent" and so, use these latters for the standardization of a thin films analysis.

This method is a satisfactory quantitative procedure as the stated statistical divergences do not exceed 5%, whatever the element, i.e. an error that chemists working on atmospheric problems generally consider as satisfactory.

RESUME

La spectrométrie de fluorescence X peut s'appliquer, de façon très performante à des échantillons de type couche mince tels que des prélèvements atmosphériques collectés sur filtres, les seuils de détection pouvant atteindre 0,1 à 50 ng./filtre selon les éléments.

Dans ce domaine, nous avons mis au point des procédures de prélèvement adaptées à la fois au milieu exploré et aux critères spécifiques de la technique.

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 vis à vis des limites de détection analytiques.

L'étalonnage étant décrit dans plusieurs publications et validé depuis longtemps, nous nous sommes attachés dans un premier temps au délicat problème du recalibrage périodique de l'instrument en utilisant des échantillons massifs ; ces derniers permettant de prendre en compte, quantitativement, des variations instrumentales, mêmes importantes, puissance appliquée au tube, cristal utilisé,...de la même façon que ne le feraient des filtres étalons.

Il est alors possible d'utiliser ces massifs, dont les teneurs élémentaires "équivalentes filtres" sont préalablement définies, directement comme pseudo étalons, présentant l'avantage d'être facilement manipulables et moins fragiles qu'un film ou un filtre vis à vis des rayons X et des contaminations.

Soucieux d'avoir des massifs contenant tous les éléments d'intérêt, nous avons poursuivi l'étude jusqu'à la mise en oeuvre d'une procédure de fabrication d'étalons massifs par fusion-vitrification. Définies dans un premier temps à l'aide d'étalons filtres, nous avons développé un modèle de calcul permettant de déterminer théoriquement les masses élémentaires "équivalentes couches minces" d'un massif.

Cette modélisation, basée sur les équations de fluorescence primaire d'un massif et d'une couche mince, a imposé au préalable une étude approfondie de la distribution spectrale d'un tube à rayons X, complétée par l'étude de son honmogénéité dans l'espace. La meilleure connaissance de ce faisceau primaire a permis de mettre au point une procédure de calcul (inclue dans un logiciel) permettant de connaître les teneurs élémentaires "équivalentes couches minces" d'un massif et donc d'utiliser ces derniers pour l'étalonnage d'une analyse en couche mince.

Cette méthode d'analyse quantitative a été appliquée à des filtrations d'aérosols atmosphériques avec une incertitude analytique n'excédant pas 5% par rapport à un dosage par étalons filtres.