DEUXIEME CHAPITRE

UTILISATION D'ECHANTILLONS MASSIFS LORS DU DOSAGE DES COUCHES MINCES

I - INTRODUCTION

Nous avons présenté en introduction l'intérêt de l'utilisation d'échantillons massifs en tant que calibres pour l'analyse en couche mince : reprécisons cependant les différents inconvénients que présente l'utilisation de filtres de référence.

- les rayons X détériorent progressivement la structure des membranes et après quelques heures d'utilisation celles ci sont irrémédiablement détériorées voire détruites ;
- les étalons filtres sont particulièrement sensibles aux pollutions : contaminations éventuelles lors de la mise en place des échantillons dans l'appareil, passages successifs des échantillons sous air et sous vide.

L'analyse des étalons filtres est également sensible à certains facteurs instrumentaux tels que la stabilité du générateur à haute tension, du goniomètre, des composants électroniques,... Un écart en hauteur lors de la position de l'échantillon dans la cassette, se répercute également sur la réponse mesurée et plus fortement lors de l'analyse d'un filtre comparativement à celle d'un massif. A titre d'exemple, un filtre mal positionné dans le porte échantillon (décalage d'environ 0,8 mm) peut occasionner des erreurs de 15% à 80% sur les intensités mesurées respectivement en sodium et en fer (tandis que pour un massif ces écarts n'excèdent pas 10%).

On voit poindre ici les difficultés pratiques concernant l'analyse des particules atmosphériques à l'aide d'étalons filtres. Nous avons alors cherché à mettre en oeuvre un nouveau procédé qui élimine ou du moins minimise ces contraintes en utilisant des échantillons de référence massifs.

Galloo et Guillermo (20) ont montré, sur l'unique exemple du plomb, qu'il était possible d'utiliser des échantillons massifs métalliques (dénommés EM dans la suite du document) pour s'affranchir des variations instrumentales, éliminant ainsi les problèmes précédemment exposés.

Malheureusement, ils n'ont pas contrôlé si les EM permettaient réellement de déterminer des variations de pente et/ou d'ordonnée à l'origine de la régression reliant intensité mesurée et quantité élémentaire sur filtre qui soient strictement les mêmes comparativement à des échantillons en couche mince.

La généralisation de l'analyse à de nombreux éléments rend quasi impossible le recours à un ou deux (voire plusieurs) calibres les contenant tous, comme Galloo et Guillermo l'avaient suggéré (20), par exemple des alliages métalliques dont les intensités s'intégreraient systématiquement dans les gammes de signal recherché. De plus, l'idéal serait que pour contrôler des variations instrumentales volontaires ou non, les paramètres de calibration soient redéterminés avec un nombre minimum de EM. Une variation de pente peut être détectée au minimum par deux points.

Ces différentes considérations nous ont donc amenés à proposer une procédure de fabrication des calibres :

- qui contiennent tous les éléments d'intérêt,
- qui soient fabriqués de telle façon que les concentrations élémentaires introduites donnent des réponses mesurées s'intégrant dans la gamme de réponse du dosage classique des couches minces.

Nous avons pour cela été amené à étudier les relations fondamentales qui relient les intensités obtenues à partir de filtres couches minces à celles de EM, afin :

- de vérifier que des EM peuvent être des échantillons de référence qui indiquent quantitativement des fluctuations instrumentales dans les mêmes proportions que celles affectant les couches minces.
- de mettre au point une méthode généralisable de fabrication de EM de recalibrage couches minces.

Remarque : Afin d'alléger le texte, l'abrévation MECM (signifiant masse équivalente couche mince) sera souvent utilisée dans la suite du document.

II - NOTION DE TENEUR ELEMENTAIRE MASSIF "EQUIVALENTE COUCHE MINCE"

Un EM irradié dans les mêmes conditions qu'un échantillon couche mince émet un signal que l'on peut traiter en tant que couche mince. Déterminer la valeur équivalente filtre d'un massif consiste donc à traiter cette intensité dans la régression d'étalonnage en couche mince.

Le choix des massifs nécessite de tenir compte de deux critères importants :

- il faut que le calibre « massif » contienne les éléments qui sont à doser dans la couche mince inconnue,
- nous avons vu au chapitre précédent que les quantités absolues analysées sur couches minces sont très faibles : de l'ordre de quelques ng à quelques dizaines de µg par élément. Par conséquent les éléments composant nos calibres massifs doivent avoir des teneurs massives telles que les masses "équivalentes filtres" correspondantes soient de l'ordre de grandeur de celles des quantités analysées sur les échantillons couches minces.

Une des techniques de préparation traditionnelle est le pastillage qui consiste tout d'abord à broyer finement l'échantillon puis à compacter sous des pressions de l'ordre de 15 à 20 t/cm^2 la poudre obtenue. Les pastilles ainsi préparées peuvent produire des intensités de fluorescence reproductibles (Wittmann (64)). Mais s'il est nécessaire d'y introduire des quantités très faibles d'un élément sous forme de sel, cela signifie que l'ajout consistera en quelques grains seulement. Ce type de préparation a toutes les chances de présenter finalement des problèmes d'homogénéité graves. De même, l'imprégnation d'une poudre ne donne pas de reproductibilité satisfaisante :

- possibilité d'avoir des effets de grain,

- risque de non homogénéité et de non reproductibilité.

C'est donc pourquoi nous avons préféré utiliser une autre technique éliminant ces effets éventuels : la fabrication de perles par fusion-vitrification.

II-1 FABRICATION DES ECHANTILLONS MASSIFS "EQUIVALENTS COUCHES MINCES"

II-1-a Fabrication des perles

La technique de fabrication de solutions solides consiste à porter à haute température (1000 à 1100°C) un mélange constitué de l'échantillon et d'un fondant. Ce dernier réagit avec l'échantillon et permet sa dissolution (Claisse (11)). La composition globale est telle que le produit final, après coulée et trempe thermique, soit une phase vitrifiée que l'on dénomme communément perle.

Le fondant que nous avons utilisé est le Fluore-X 65 : 66% de tétraborate de lithium ($Li_2B_4O_7$) et 34% de métaborate de lithium ($LiBO_2$).

Les fusions s'effectuant traditionnellement dans des creusets en alliage Pt-Au ou Pt-Au-Rh, ceux-ci peuvent subir une corrosion s'ils sont mis au contact de certains produits mal choisis. Par exemple, les hydroxydes ou les sulfures provoquent des attaques très rapides de l'alliage ; de même pour les cyanures ou les chlorures alcalins.

Outre ces différents exemples de corrosion à caractère chimique, certains éléments sous forme métallique (Co, Zn, Sb, As, Al,...) ont la propriété de former avec les platinoïdes des eutectiques dont les températures de fusion sont très basses, créant ainsi une corrosion métallique du creuset et une perte dans l'échantillon d'origine. Cette corrosion est rarement directe : dans la plupart des cas, elle est la conséquence de l'apparition d'un élément métallique due à la réduction d'un composé par le milieu. Si la température à laquelle est porté le creuset

est supérieure à celle de fusion de l'eutectique, il apparaît une détérioration immédiate et irréversible du matériel lors de la formation de l'eutectique. Il est donc fortement conseillé de conserver en permanence les éléments dans leur forme oxydée et même parfois d'ajouter un oxydant pour prévenir la réduction de certains composés (Stephenson (53)).

Il sera donc nécessaire d'effectuer un choix rigoureux des produits à introduire dans le mélange initial.

II-1-b Masses à introduire dans les perles "équivalentes couches minces"

On peut considérer en première approximation que les concentrations élémentaires massives donnant des intensités de type couche mince sont celles de traces. La matrice est donc constituée majoritairement de Fluore-X.

Une première simulation va nous permettre de déterminer approximativement les quantités élémentaires à introduire dans le fondant.

Connaissant le volume d'une perle, en déterminant le volume analysé pour l'élément considéré et en supposant qu'il n'existe aucun effet de matrice (ce qui n'est bien sûr pas le cas) nous pouvons alors déterminer la quantité totale à introduire dans nos préparation de solutions solides.

Pour cela, nous devons calculer le rapport entre le volume de la perle effectivement analysé par rapport à son volume total.

Le volume total d'une perle est approximativement de 4,85 cm^3 (42 mm de diamètre et 3,5 mm de hauteur). Pour déterminer le volume réellement analysé il est nécessaire de connaître d'une part sa surface (le diamètre du diaphragme est de 30 mm), puis sa hauteur (ou profondeur). Pour le calcul de cette dernière, nous nous fixerons une profondeur limite correspondant à un taux de transmission limite vers le détecteur égal à 1%, considérant que les atomes se situant au delà ne contribuent plus au signal de fluorescence. La hauteur h, qui

correspond donc à 1% de transmission, se calcule à l'aide de la relation classique de Beer-Lambert pour une matrice de Fluore-X et pour la raie de fluorescence mesurée (K_α) :

$$I_{\lambda i transmis} = I_{\lambda i} \exp((-\mu/\rho_{(matrice)}.\rho.h)/\sin\varphi_2) \qquad \text{avec : } \rho = 2{,}2 \text{ g/cm}^3$$

Le rapport entre le volume total de la perle et le volume analysé détermine (aux effets d'absorption près) la masse de l'élément à introduire dans la perle.

Ne tenant pas compte des effets d'absorption qui se produisent lors de l'analyse d'échantillons massifs, ce calcul très simplifié va permettre de cerner un ordre de grandeur des concentrations élémentaires qui fourniraient un signal sensiblement égal à celui des couches minces.

Le tableau 7 illustre ce calcul pour trois éléments dont les radiations de fluorescence (K_α) sont d'énergies très différentes, aluminium, calcium et zinc.

	Al	**Ca**	**Zn**
Filtre équivalent	10 µg	10 µg	10 µg
Haut. d'analyse intégrée	10, 5 µm	143 µm	1900 µm
Volume analysé	7,42 mm^3	0,10 cm^3	1,34 cm^3
Volume total perle	4,85 cm^3	4,85 cm^3	4,85 cm^3
Concentration perle	1,35 µg/mm^3	99 µg/mm^3	7,45 µg/cm^3
Masse de l'élément à peser	6,53 mg	0,48 mg	36,2 µg
masse de sel (oxyde) à peser	11,64 mg (Al_2O_3)	0,67 mg (CaO)	0,09 mg ($ZnSO_4$)

Tableau 7 : Détermination approximative des masses élémentaires à introduire dans la perle

Les teneurs d'oxydes d'aluminium, de calcium et de zinc à introduire dans la perle, pour obtenir approximativement une masse équivalente filtre de 10 µg, correspondraient respectivement pour une perle de 10 grammes à 0,11% de Al_2O_3, 0,007% de CaO et 0,0009%

de $ZnSO_4$. On remarque que plus l'élément est lourd et plus la masse à introduire dans le massif est faible.

Cependant, les approximations de non absorption étant évidemment fausses, nous verrons plus tard comment tenir compte de tous les facteurs qui s'intègrent dans la formulation de l'intensité de fluorescence réelle d'un échantillon massif tels que:

- l'absorption des radiations excitatrices par l'analyte, $\mu_{i,\lambda e}$
- l'absorption des radiations excitatrices par la matrice, $\mu_{s,\lambda e}$
- le facteur géométrique, G.

II-1-c Reproductibilité de la préparation des perles

Le choix de la technique de fusion permet également de satisfaire un critère de reproduction des fabrications nécessaire pour un procédé généralisable. A titre d'exemple, nous avons fabriqué six perles de composition et de préparation identiques, que nous avons analysées deux fois. Pour chacune des perles : 500 mg d'échantillon dans 10g de tétraborate de lithium, (30 minutes à 1000°C). Les intensités mesurées sont représentées dans le tableau 8 :

10^3 coups s^{-1}	Fe	Mn	Ti	Ca	K	P	Si	Al	Mg	Na
x	124,2	0,648	3,804	4,264	5,302	0,209	9,540	1,856	0,988	0,921
σ	0,881	0,003	0,018	0,024	0,018	0,002	0,021	0,011	0,005	0,004

Tableau 8 : Reproductibilité de la préparation des perles

Un des avantages de la fabrication de perles à forte dilution est celui d'obtenir des échantillons massifs dont les effets interéléments (absorption spécifique et renforcement) n'influent plus pour perturber la relation signal-concentration (Tertian (56), (57), (59) et Fabbi (18)). En effet, les effets d'absorption liés aux variations de composition des échantillons sont supprimés, par effet de dilution tampon, ainsi que les effets de fluorescence secondaire.

Les figures 13 et 14 représentent, respectivement sur les exemples du potassium et du silicium, des résultats de dosages de différentes perles à teneurs élémentaires différentes. Ces perles ont été préparées avec des dilutions de géostandards (étalons géologiques (23)) à 1% (les points □) et à 0,5% (les points o).

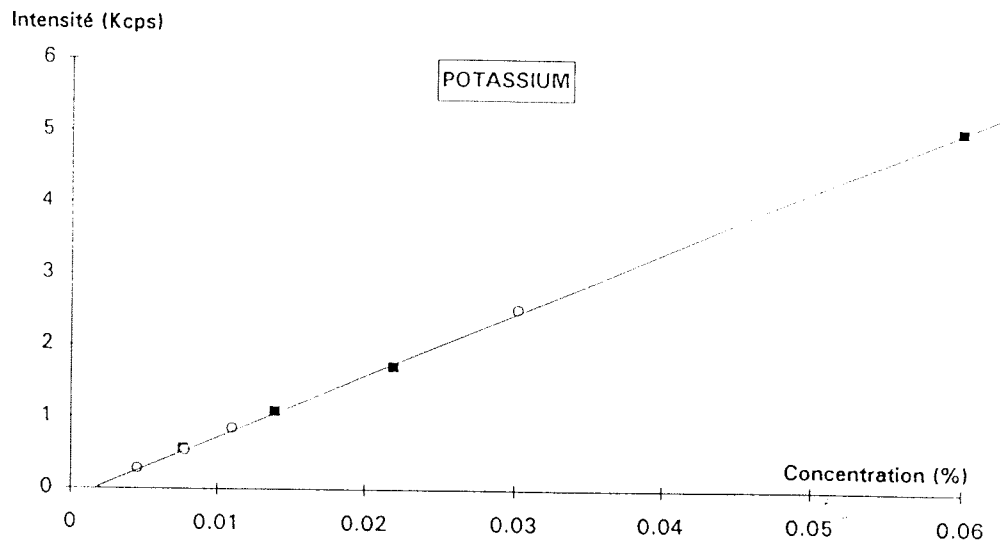

Figure 13 : Dosage du potassium dans différentes perles

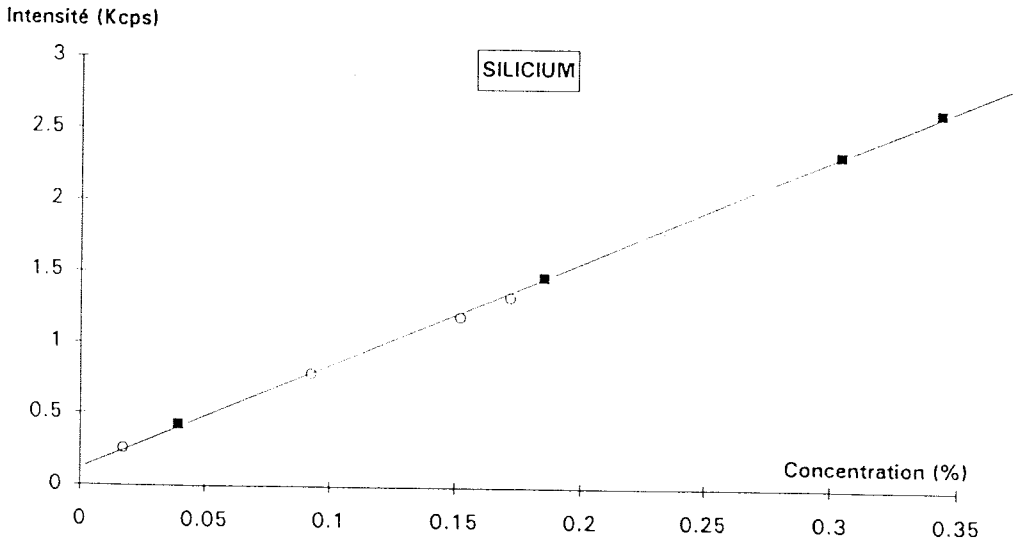

Figure 14 : Dosage du silicium dans différentes perles

II-2 DETERMINATION DES MASSES EQUIVALENTES COUCHES MINCES (MECM)

II-2-a Masses équivalentes filtres

L'utilisation de massifs comme échantillons de recalibration revient à affecter, aux éléments constituant ces massifs, 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 donc tout d'abord d'établir les droites de régression filtre dans des conditions instrumentales choisies puis de doser des perles à teneurs élémentaires différentes :

- d'une part une perle contenant les éléments d'intérêt (que l'on appellera "perle haute"),
- d'autre part, soit une perle de composition élémentaire identique mais à teneur moindre, soit une perle "blanche" constituée exclusivement de Fluore-X (fondant) ; cette dernière sera 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.

Le tableau 9 et la figure 15 illustrent, dans le cas de l'aluminium, la manière dont nous déterminons les masses équivalentes couche mince : deux perles hautes à teneur différentes d'Al_2O_3 sont étudiées.

Matériau	Intensité de Al K_α (en coups/s)	Masse théorique (µg)	Masse recalculée (µg)
Filtre standard [a]	61,08/71,02	0	-0,017/0,017
Filtre standard [a]	555/547,8	1,62/1,62	1,71/1,68
Filtre standard [a]	1847,6/1795,8	6,00/6,00	6,23/6,05
Filtre standard [a]	2851,7/2835,9	9,72/9,72	9,74/9,68
Fluore-X seul	151,5	-	0
Forte concentration de Al_2O_3	4120,6 ± 64,2	-	13,58 ± 0,2
Faible concentration de Al_2O_3	522,4 ± 22,8	-	0,99 ± 0,035

Pente = 285,9 ±2,5 coups s^{-1} μg^{-1}

Ordonnée à l'origine = 85,5 ± 15 coups s^{-1}

Limite de détection (3σ) = 0,030 µg par filtre

Tube rhodium (50 kV, 60 mA) ; PET, 145°12 ; compteur à flux gazeux ; collimateur large ; temps de comptage de 50 secondes.

[a] Deux préparations différentes, pour lesquelles les données sont séparées par /. (gamme étalons filtres)

Tableau 9 : Détermination de Al équivalent filtre dans des perles

Les valeurs des masses équivalentes filtres en aluminium des deux perles sont déterminées par rapport à la perle blanche dont on impose l'intensité égale à zéro.

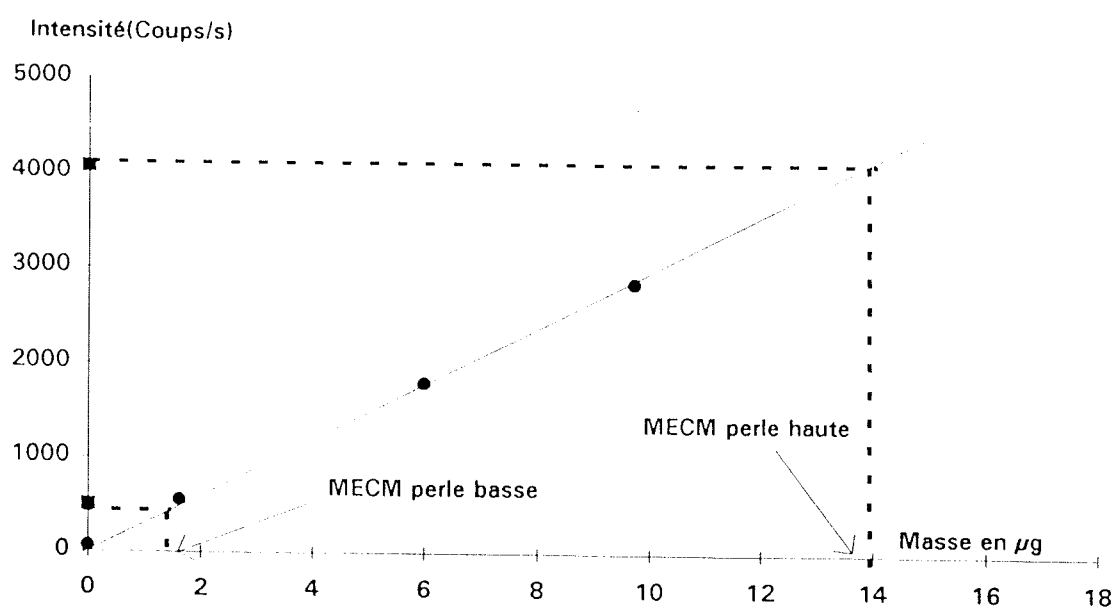

Figure 15 : Détermination des masses équivalentes filtres (ex. aluminium)

A titre d'exemple, nous avons répertorié dans les tableaux 10 et 11 les masses équivalentes couche mince des principaux éléments constituant une perle haute composée de 1% d'un géostandard (basalte BEN) (25) relativement à la perle blanche de Fluore-X prise comme zéro systématiquement pour tous les éléments. 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 analysé en raie K_α avec un temps de comptage de 30 secondes. Pour cette étude, nous avons utilisé un spectromètre dispersif en longueur d'onde (Siemens SRS 303) doté d'un tube frontal (fenêtre : 125µm Be) à anticathode de rhodium.

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 10 : Masses équivalentes filtres dans une perle de BEN à 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

Tableau 11 : Masses équivalentes filtres dans une perle de BEN à 1%

L'utilisation d'un géostandard mis en fusion pour la fabrication d'un massif équivalent couche mince nous permet de connaître parfaitement la composition élémentaire de notre perle avec un maximum de précision dans la mesure où une seule pesée est nécessaire. Cependant, la composition des géostandards ne suffit parfois pas si on souhaite doser des éléments comme le soufre, le zinc, le plomb... Dans ce cas l'ajout de sels de ces éléments est nécessaire afin d'obtenir un calibre plus multiélémentaire.

Dans les tableaux 12, 13 et 14 nous avons présenté les résultats de différentes masses équivalentes couche mince déterminées pour une seconde perle composée de 1% du basalte BEN et dopée avec des sels de nickel, de zinc, de cobalt et de cuivre, éléments n'entrant pas dans la composition du basalte (ou du moins en trop faible quantité primaire pour obtenir un signal statistiquement interprétable). Ces sels (NiO, $ZnSO_4$, Co_3O_4 et $CuSO_4$) ont été choisis de telle façon qu'ils n'altèrent pas l'alliage de notre matériel de fusion. Les conditions analytiques sont identiques à celles utilisées pour la détermination des masses équivalentes filtres d'une perle composée de 1% de BEN (cf. tableaux 10 et 11), toujours par rapport à la perle Fluore-X pur.

Elément	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**
Concentration dans la perle (%)	0,0793	0,0532	0,1785	0,0046
Masse équivalente filtre (µg)	**3,33**	**3,02**	**14,24**	**0,63**
limites de confiance (µg)	± 0,09	± 0,06	± 0,20	± 0,06

Tableau 12 : Masses équivalentes filtres dans une perle de BEN à 1% + ajouts de sels élémentaires

Elément	**K**	**Ca**	**Mn**	**Fe**
Concentration dans la perle (%)	0,0115	0,0991	0,0015	0,0898
Masse équivalente filtre (µg)	**3,39**	**43,03**	**2,95**	**163,79**
limites de confiance (µg)	± 0,12	± 1,18	± 0,16	± 3,54

Tableau 13 : Masses équivalentes filtres dans une perle de BEN à 1% + ajouts de sels élémentaires

Elément	**Ni**	**Zn**	**Co**	**Cu**
Concentration dans la perle (%)	0,00016	0,000071	0,000014	0,000093
Masse équivalente filtre (µg)	**21,15**	**17,04**	**23,85**	**3,70**
limites de confiance (µg)	± 0,86	± 0,63	± 0,43	± 0,19

Tableau 14 : Masses équivalentes filtres dans une perle de BEN à 1% + ajouts de sels élémentaires

La comparaison des masses équivalentes filtres de ces deux perles hautes permet de constater, aux erreurs analytiques près, que l'ajout de quelques sels supplémentaires dans une telle matrice n'influe pas de façon significative sur la réponse MECM des éléments apportés par BEN. Nous vérifions bien sur cet exemple que le taux de dilution choisi est tel que l'effet tampon est correct et stable : il n'y a plus d'effet interélément sensible.

II-2-b Masses équivalentes filtres impacteurs

Nous avons vu au chapitre un qu'il existe deux formes d'échantillons de prélèvements atmosphériques : ceux obtenus par filtrations classiques (dépôt de matière sur toute la surface du filtre) et ceux obtenus par impaction. Afin d'illustrer ces échantillons, nous avons représenté ci-dessous un dépôt de poussières obtenu par filtration (figure 16) et un dépôt obtenu par impaction (figure 17).

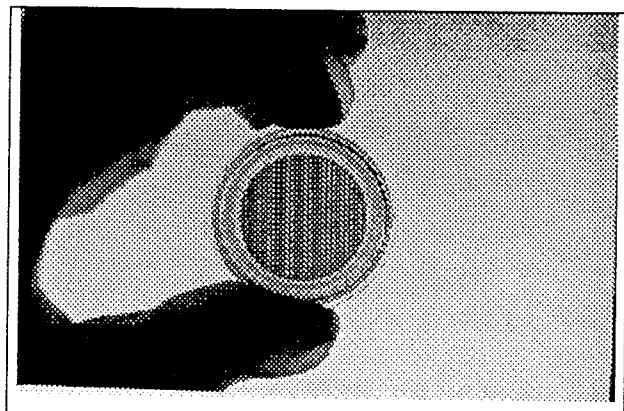

Figure 16 : échantillon filtre

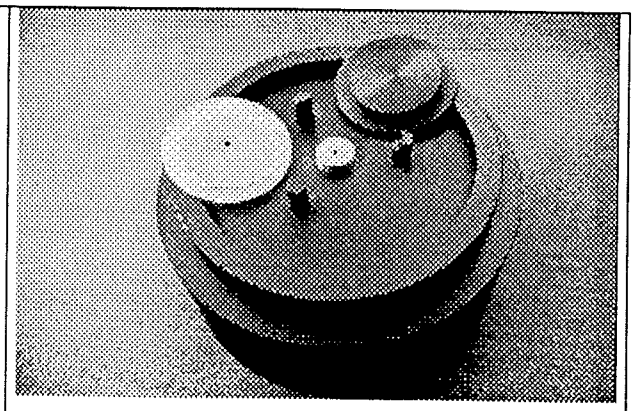

Figure 17 : échantillon impacteur

Ces deux formes impliquent pour un même analyte de fabriquer deux gammes étalons filtres différentes (la première : dépôt de 9 microgouttes, et la seconde : dépôt d'une goutte centrale) et donc d'effectuer deux calculs de régression linéaire.

Les résultats des déterminations des masses équivalentes filtres comme nous venons de les définir, sont obtenus à partir de régressions linéaires avec des étalons 9 gouttes réparties sur la

surface. Dans le cas des échantillons obtenus par impaction, la procédure de détermination des masses équivalentes filtres s'effectue exactement de la même manière mis à part le fait que le traitement est effectué avec la gamme étalons impacteurs (1 goutte centrale).

Les résultats obtenus pour une telle gamme sont représentés dans les tableaux 15 et 16 pour quelques éléments : la perle étudiée est la même que celle utilisée dans les tableaux 12, 13 et 14 (BEN 1% + ajouts d'oxydes), dans les mêmes conditions instrumentales (la surface analysée étant inchangée) .

Elément	**Mg**	**Si**	**P**	**K**
Concentration dans la perle (%)	0,0793	0,1785	0,0046	0,0115
Masse équivalente filtre (µg)	**3,24**	**9,06**	**0,60**	**2,74**
limites de confiance (µg)	± 0,15	± 0,26	± 0,04	± 0,11

Tableau 15 : Masses équivalentes filtres dans une perle de BEN à 1% + ajouts de sels élémentaires pour une gamme étalons impacteurs

Elément	**Mn**	**Ti**	**Zn**	**Cu**
Concentration dans la perle (%)	0,0015	0,0156	0,000071	0,000093
Masse équivalente filtre (µg)	**2,23**	**9,95**	**11,04**	**13,37**
limites de confiance (µg)	± 0,14	± 0,25	± 0,30	± 0,31

Tableau 16 : Masses équivalentes filtres dans une perle de BEN à 1% + ajouts de sels élémentaires pour une gamme étalons impacteurs

On remarque que pour une même perle et pour un même élément, les masses équivalentes filtre mesurées sont différentes selon les deux types de gammes étalons utilisées. Comme précédemment vu lors de l'étude de l'influence du nombre de gouttes (Elichegaray et al. (17)), la pente obtenue avec une goutte centrale est plus forte, et donc la MECM impacteur est inférieure à la MECM filtre.

III - ETABLISSEMENT DE L'APTITUDE DES MASSIFS A INTEGRER LES CONDITIONS INSTRUMENTALES POUR L'ANALYSE DES FILTRES

Utiliser à terme des échantillons massifs pour calibrer ou recalibrer le spectromètre nécessite de contrôler qu'ils sont adaptés à toujours donner la bonne réponse couche mince, quelles ques soient les conditions instrumentales. Une variation de puissance appliquée au tube peut être provoquée :

- soit par une variation de l'appareil liée par exemple à une intervention de maintenance,
- soit par le choix délibéré de l'analyste qui préfère modifier ce critère instrumental.

Nous avons utilisé un ensemble de perles à concentration élémentaire différente (et donc potentiellement à MECM différente) afin de vérifier leur aptitude à intégrer des variations instrumentales de façon équivalente à celle des couches minces réelles. Nous illustrerons cette étude sur l'analyse du nickel et de l'aluminium en utilisant un étalon filtre réel test et trois perles contenant respectivement des masses dans les proportions m, m/2, et m=0 de NiO et de Al_2O_3. Les mesures ont été effectuées avec un tube rhodium, sur les raies Ni K_α et Al K_α.

III-1 ETUDE DE L'INFLUENCE D'UNE VARIATION DE COURANT DELIVREE AU TUBE

Dans un premier temps, nous avons vérifié qu'une variation d'un facteur x de l'intensité de courant au niveau du tube se traduisait bien par une variation proportionnelle de l'intensité de fluorescence. Les figures (18) et (19) illustrent respectivement pour le nickel et l'aluminium, la relation linéaire entre les intensités mesurées pour trois courants différents délivrés au tube.

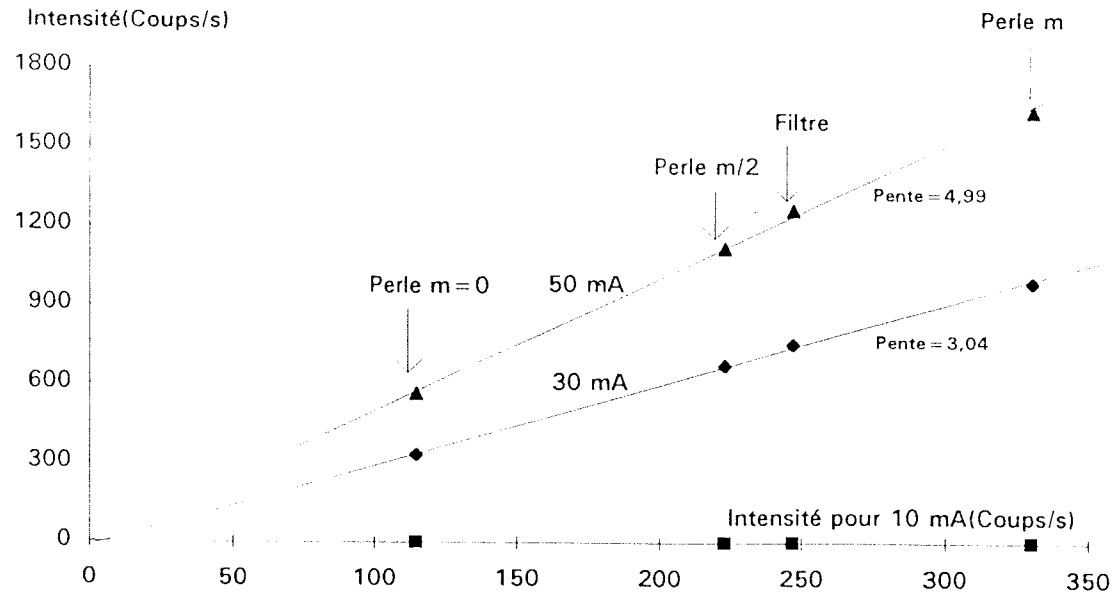

Figure18 : Influence de l'intensité du courant appliquée au tube sur l'intensité de fluorescence mesurée sur l'exemple du nickel.

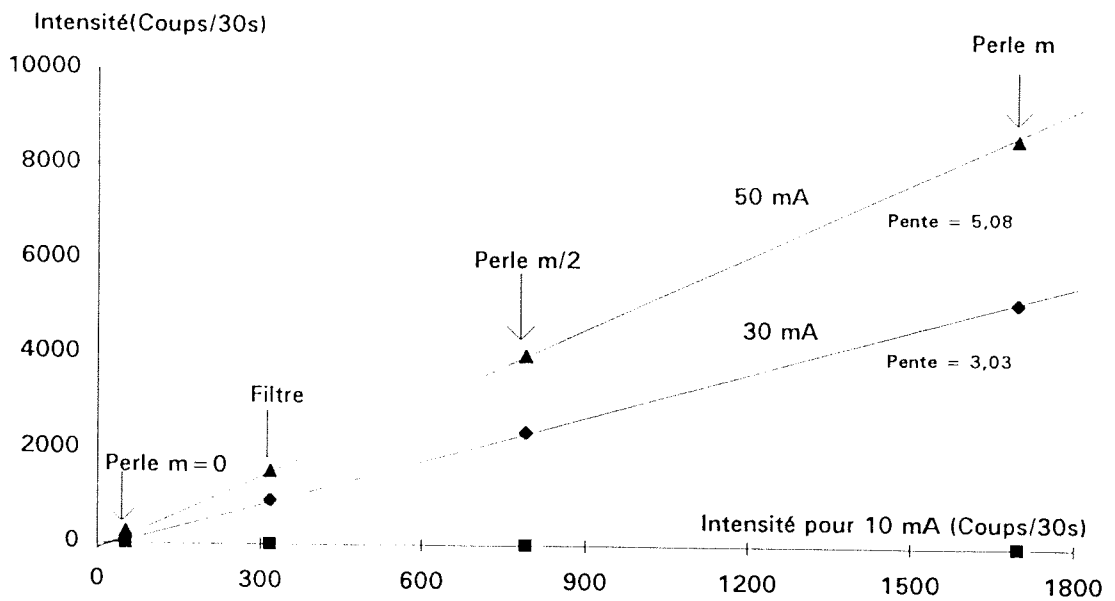

Figure 19 : Influence de l'intensité du courant appliquée au tube sur l'intensité de fluorescence mesurée sur l'exemple de l'aluminium.

On obtient, aussi bien sur des massifs perles que sur un filtre étalon, le facteur de proportionnalité théoriquement prévisible :

Intensité Ni K_α (pour 50 mA) = 4,99 (± 5%) * Intensité Ni K_α (pour 10 mA)

Intensité Ni K_α (pour 30 mA) = 3,04 (± 5%) * Intensité Ni K_α (pour 10 mA)

Intensité Al K_α (pour 50 mA) = 5,08 (± 3%) * Intensité Al K_α (pour 10 mA)

Intensité Al K_α (pour 30 mA) = 3,03 (± 3%) * Intensité Al K_α (pour 10 mA)

III-2 INFLUENCE D'UNE VARIATION DE TENSION DELIVREE AU TUBE

La même étude sur la répercussion d'une variation de tension, pour les mêmes éléments (Ni et Al) nous apporte la confirmation qu'une couche mince et qu'un EM varient de la même manière (cf. figures 20 et 21).

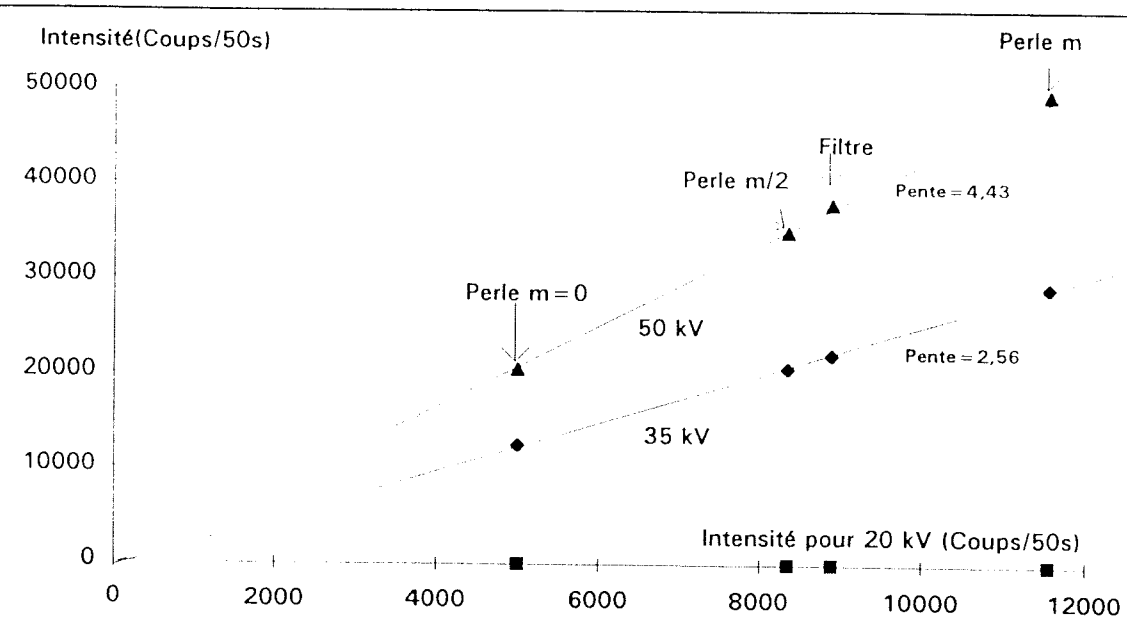

Figure 20 : Influence de la tension appliquée au tube sur l'intensité de fluorescence mesurée sur l'exemple du nickel.

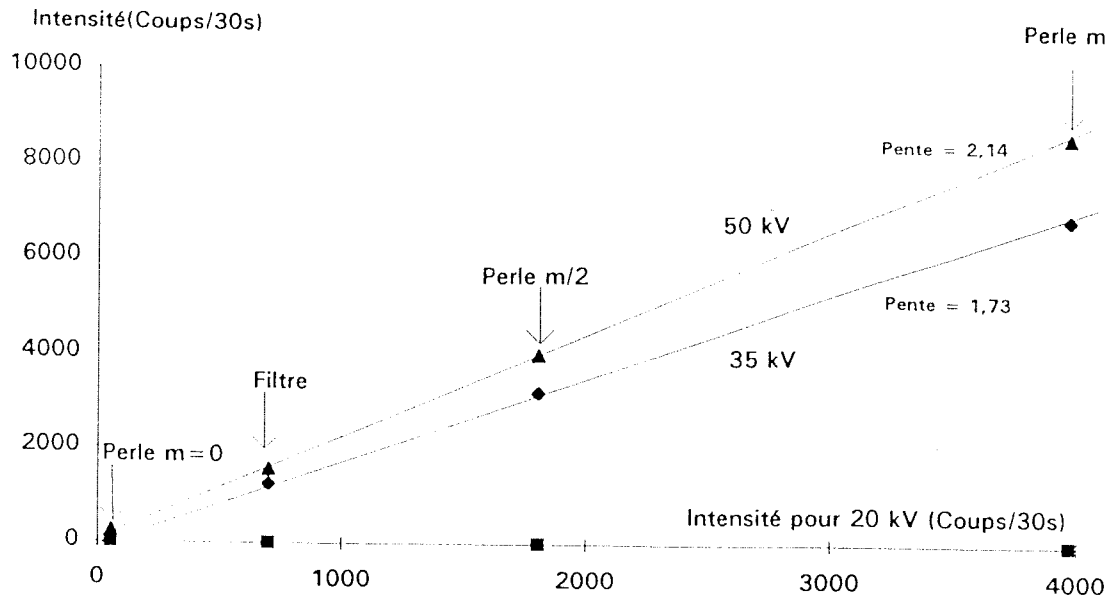

Figure 21 : Influence de la tension appliquée au tube sur l'intensité de fluorescence mesurée sur l'exemple de l'aluminium.

Intensité Ni K_α (pour 50 kV) = 4,43 (± 1%) * Intensité Ni K_α (pour 20 kV)

Intensité Ni K_α (pour 35 kV) = 2,56 (± 1%) * Intensité Ni K_α (pour 20 kV)

Intensité Al K_α (pour 50 kV) = 2,14 (± 2%) * Intensité Al K_α (pour 20 kV)

Intensité Al K_α (pour 35 kV) = 1,73 (± 2%) * Intensité Al K_α (pour 20 kV)

La relation de proportionnalité entre deux tensions ne se traduit pas dans ce cas par un simple facteur modificateur, contrairement à ce qui a été montré lors de l'influence d'une variation de courant. Cela correspond à un phénomène bien connu : une montée de la tension appliquée au tube décale la distribution spectrale vers les plus grandes énergies et s'accompagne aussi d'une augmentation de la distribution d'intensité.

Ces résultats impliquent donc que si l'opérateur change les conditions d'excitation, tension ou intensité appliquées au tube, les MCEM des massifs restent inchangées.

III-3 APTITUDE DES MASSIFS A CONTROLER LA STABILITE INSTRUMENTALE

Afin de contrôler la capacité des EM à prendre en compte des variations instrumentales pour l'analyse quantitative de filtres pour tous les éléments analysés en fluorescence X, nous avons fabriqué deux perles avec des teneurs différentes en aluminium, calcium et zinc (perle "bas" et perle "haut"). Ces trois éléments permettent d'illustrer cette capacité pour trois énergies différentes. Nous avons donc dosé ces perles relativement à une perle de Fluore-X pur définie comme MECM égale à zéro après étalonnage avec des gammes filtres. Les dosages ont été effectués à deux puissances d'excitation très différentes : 2 kW (40 kV-50 mA) et 3 kW (50 kV-60 mA). De l'une à l'autre des deux puissances, la distribution spectrale a ainsi été complètement modifiée. La figure 22 permet de vérifier l'aptitude de ces massifs à donner la même teneur relative en terme de masse élémentaire sur filtres puisque tous les points s'alignent parfaitement sur la droite de pente 1 entre les teneurs équivalentes filtres mesurées à 2 kW par rapport à celles mesurées à 3 kW.

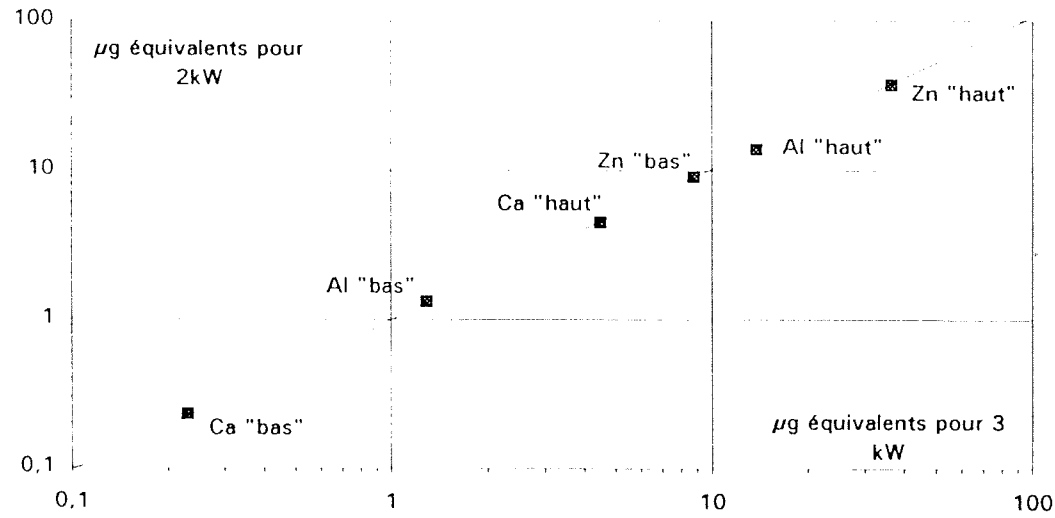

Figure 22 : Influence simultanée d'une variation de courant et de tension sur le dosage de perles dopées respectivement en aluminium, calcium et zinc.

III-4 CHANGEMENT DE COLLIMATEUR ET DE CRISTAL

Nous venons de montrer qu'une variation de puissance appliquée au tube ne modifiait pas l'aptitude des EM à contrôler la stabilité instrumentale pour l'analyse des filtres en couches minces. Cependant, en spectrométrie de fluorescence X dispersive en longueur d'onde, d'autres paramètres sont à prendre en considération tels que le choix du collimateur ou du cristal analyseur qui peuvent, pour une même radiation de fluorescence, être différents selon l'utilisateur. Nous avons donc vérifié qu'un changement de ces conditions instrumentales ne modifiait pas la capacité des massifs à être des calibres reproductibles pour l'analyse de couches minces.

III-4 a Changement de collimateur

L'étude a été réalisée pour deux collimateurs (large et fin) et illustrée pour les trois mêmes éléments (Al, Ca, et Fe). Dans chacun des cas nous avons déterminé la MCEM de ces éléments. Les résultats sont reproduits dans le tableau 17 ci-dessous.

MECM	Al	Ca	Fe
Collimateur fin	2,82 µg (± 0,19)	39,72 µg (± 1,18)	188,46 µg (± 3,97)
Collimateur large	2,80 µg (± 0,16)	41,02 µg (± 1,36)	188,89 µg (± 3,69)

Tableau 17 : Influence d'un changement de collimateur sur les masses équivalentes couches minces (MCEM).

III-4 b Changement de cristal

Plusieurs cristaux analyseurs pouvant être utilisés pour analyser une même radiation de fluorescence, nous avons vérifié que les calibres massifs donnent la même réponse quel que soit

le cristal, avec les mêmes éléments que ci-dessus. Les résultats sont représentés dans le tableau 18.

Al		Ca		Fe	
P.E.T.	O.V.O. 55	LiF 100	P.E.T.	LiF 100	LiF110
2,80 µg. (± 0,16)	2,87 µg. (± 0,23)	39,72 µg. (± 1,18)	39,36 µg. (± 1,04)	188,46 µg. (± 3,97)	184,87 µg. (± 4,98)

Tableau 18 : Influence d'un changement de cristal sur les masses équivalentes couches minces.

Les résultats obtenus permettent de vérifier l'aptitude des massifs à donner les mêmes teneurs équivalentes filtres, aux incertitudes près, quels que soient le collimateur et le cristal utilisés.

III-5 INFLUENCE D'UN CHANGEMENT DE TUBE

Nous avons précédemment vérifié qu'une variation de puissance de tube, que ce soit au niveau de l'intensité ou au niveau de la tension, ne modifiait pas les teneurs équivalentes couches minces des EM. Cependant, pour deux tubes à anodes différentes (radiations excitatrices et homogénéité du faisceau différentes), nous avons voulu savoir si nous obtenions des teneurs équivalentes couches minces identiques.

L'étude des éléments de la première série de transition étant d'un intérêt particulier, nous privilégions au laboratoire le dosage de ces éléments en utilisant un tube à anode de cuivre dont les radiations caractéristiques intenses (K_α et K_β) sont énergétiquement adaptées à l'analyse de tels éléments.

Nous avons donc mené l'étude en réanalysant systématiquement les mêmes EM en utilisant un tube frontal à anode de cuivre. Le tableau 19 représente une intercalibration des teneurs équivalentes couche mince déterminées dans la perle BEN (par rapport à une perle "blanche") à l'aide d'une part d'un tube rhodium et d'autre part d'un tube cuivre.

	Tube Rh	Tube Cu
Mg	3,26 µg. (± 0,09)	3,93 µg. (± 0,22)
Al	3,002 µg. (± 0,06)	3,12 µg. (± 0,13)
Si	14,04 µg. (± 0,20)	14,70 µg. (± 0,54)
P	0,61 µg. (± 0,06)	0,68 µg. (± 0,13)
K	3,51 µg. (± 0,13)	3,92 µg. (± 0,13)
Ca	43,99 µg. (± 1,16)	47,55 µg. (± 1,62)
Ti	13,40 µg. (± 0,45)	14,45 µg. (± 0,86)
Cr	0,42 µg. (± 0,09)	0,53 µg. (± 0,08)
Mn	2,88 µg. (± 0,17)	3,07 µg. (± 0,16)
Fe	173,93 µg. (± 3,74)	174,77 µg. (± 3,84)

Tableau 19 : Détermination des teneurs équivalentes couches minces avec deux tubes à anodes différentes.

Nous remarquons, pour tous les éléments, que les MECM sont systématiquement supérieures avec le tube cuivre à celles obtenues avec le tube rhodium. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en changeant de tube, le faisceau excitateur étant différent et comme l'ont démontré Berger et al. (4), la distribution de l'intensité spectrale n'étant pas homogène, la surface analysée de l'échantillon est irradiée différemment.

III-6 CAS PARTICULIER DU CHLORE ET DU SODIUM

Certains éléments entrant dans la composition des aérosols atmosphériques permettent en tant que traceurs de déterminer les sources des émissions de ces aérosols. Tel est le cas pour les aérosols d'origine marine pour lesquels le sodium et le chlore constituent des traceurs spécifiques. L'analyse de ces deux éléments est donc parfois capitale pour déterminer l'origine potentiellement marine d'une situation atmosphérique. On comprend pourquoi ils figurent dans

la liste des éléments systématiquement analysés et donc l'intérêt de les incorporer dans la composition de nos massifs équivalents filtres. Malheureusement ces deux éléments ne sont pas stables dans les massifs obtenus par fusion-vitrification :

- le chlore est volatilisé à 1000°C.,
- le sodium présente une variation de réponse dans le temps, pour une perle au borate.

Nous avons donc dû mettre en oeuvre pour ces deux éléments, des procédures spécifiques afin de déterminer leur MECM.

III-6-a chlore

Lors de l'analyse de perles préparées avec des ajouts de différents chlorures, nous n'avons pas pu obtenir un signal au niveau de la raie K_α du chlore, ou bien parfois le peu de signal mesuré tendait à disparaître très rapidement dans le temps. En effet, le chlore, associé avec d'autres éléments est volatil à haute température.

Pour palier à cet inconvénient, nous avons pensé le remplacer par un élément qui, serait stable dans la préparation, qui aurait une radiation de même énergie que K_α du chlore et qui permettrait ainsi d'obtenir une intensité de substitution. La raie L_γ du molybdène a une énergie telle ($E_{L\gamma}$ = 2,623 keV) que sa mesure peut être confondue avec celle de la K_α du chlore d'énergie $E_{k\alpha}$ = 2,621 keV. Afin de vérifier si cette radiation de substitution pourrait être utilisée réellement, nous avons représenté dans le tableau 20 la régression établie sur une gamme d'étalons en couches minces dosée d'une part en Cl Kα et d'autre part en Mo Lγ. Pour chacune des régressions obtenues, nous avons déterminé la teneur équivalente filtre du chlore dans une perle contenant du molybdène (tube rhodium 40 kV et 70 mA).

Matériau	Concentration théorique en (µg)	Intensité de Cl K_α (en coups/s)	Intensité de Mo $L\gamma$ (en coups/s)
Filtre standard [a]	0	76,2/74,4	76,6/73,6
Filtre standard [a]	2,44/2,44	431,4/429,1	416,3/420,1
Filtre standard [a]	4,98/4,98	807,7/796,4	785,2/774,9
Pente (coups s^{-1} μg^{-1})		4443,4 (σ = 74)	4331,2 (σ = 54)
Ordonnée à l'origine (coups s^{-1})		2219 (σ = 224)	2163 (σ = 164)
Seuil de détection (µg par filtre)		0,032	0,033
Intensité perle blanche		199,1 (± 14,1)	203,8 (± 14,3)
Intensité perle haute de Mo		701,8 (± 26,5)	716,1 (± 26,8)
Masse éq. filtre en Cl (µg)		**3,44 (± 0,09)**	**3,51 (± 0,09)**

[a] : deux préparations différentes, pour lesquelles les données sont séparées par "/".

Tableau 20 : Détermination d'une massse équivalente filtre en chlore.

Que le dosage soit réalisé en raie Cl K_α ou en raie Mo L_γ, nous pouvons constater que nous obtenons des MECM identiques, aux incertitudes près. Cependant, il faut vérifier que cette substitution reste stable pour différentes puissances d'excitation du tube. En effet, les discontinuités d'absorption pour la couche L_1 du molybdène et la couche K du chlore étant légèrement différentes (respectivement 0,433nm. et 0,439nm.), les réponses sont susceptibles de ne pas être identiques si le spectre du tube excitateur est modifié (en changeant la tension appliquée). Nous avons effectué le même protocole à différentes puissances d'excitation et nous obtenons les résultats suivants :

Puissance appliquée (= kV * mA)	Masse équivalente filtre (en µg) en chlore	
	Cl $K\alpha$	Mo $L\gamma$
40 kV et 20 mA	3,51 (± 0,10)	3,50 (± 0,10)
60 kV et 20 mA	3,58 (± 0,11)	3,60 (± 0,11)
40 kV et 70 mA	3,44 (± 0,09)	3,51 (± 0,09)

Par conséquent l'ajout d'un oxyde de molybdène dans notre perle équivalente filtre permet, par l'analyse de la raie Mo L_γ, de déterminer une teneur équivalente chlore, ceci quelle que soit la puissance appliquée au tube.

En conclusion, on peut souligner qu'il est possible de traiter un élément par substitution avec un autre si ce dernier possède une radiation de fluorescence adéquate, et si le niveau d'énergie d'excitation est également très proche.

III-5-b Sodium

Contrairement au chlore, le sodium ne tend pas à disparaître lors de la préparation des perles, mais son intensité mesurée au niveau de la raie K_α augmente en fonction du temps. A titre d'exemple, pour une même gamme d'étalons filtres, la première masse équivalente filtre sodium déterminée était de 8,05 µg (dans une perle 1% de BEN) et de 15,66 µg quelques mois plus tard (conditions analytiques identiques). Sachant que la perle est utilisée quotidiennement par le laboratoire, il s'agit donc d'une perle pratique, manipulée par de nombreux opérateurs selon la procédure mise en place pour les analyses de routine, subissant ainsi des contaminations sensibles à la mesure. De plus, il est bien connu que les atomes de sodium ont tendance à migrer vers la surface augmentant ainsi sa concentration dans le volume analysé. Les perles au borate doivent être conservées à l'abri de l'humidité et que si tel n'est pas le cas, elles ternissent rapidement avec une modification des réponses mesurées : « montée » des alcalins et en conséquence diminution des autres éléments.

Certains verriers préconisent de repolir la perle afin de rendre sa "structure" initiale par élimination de la couche de surface ayant été soumise à migration. Cependant, nous ne savons pas si le signal mesuré après resurfaçage est rigoureusement identique à celui obtenu lorsque que la perle était "neuve", et dans la mesure où il n'existe pas d'élément stable ayant une radiation pouvant se substituer à la radiation K_α du sodium (comme dans le cas précédent pour

le chlore), la solution dans ce cas nous semble être de redoser périodiquement la perle avec un étalonnage filtres afin de recalibrer la teneur équivalente couche mince du sodium dans le EM.

IV - DETERMINATION THEORIQUE DE LA TENEUR EQUIVALENTE COUCHE MINCE D'UN EM

L'utilisation d'échantillons massifs en tant qu'étalons de recalibrage pour des analyses élémentaires en couche mince a donc été validée par nos résultats.

Cependant, nous avons pu constater que pour déterminer les MECM d'un EM, il est indispensable de fabriquer au préalable une gamme d'étalons filtres pour chacun des éléments d'intérêt. La nécessité d'avoir recours à des étalons filtres n'est donc pas éliminée. Nous avons alors cherché à mettre en oeuvre une modélisation qui permettrait de déterminer théoriquement les MECM d'un massif, afin de s'affranchir de l'utilisation de tels étalons aussi complexes à réaliser que fragiles dans le temps.

IV-1 EXPRESSION DE LA RELATION THEORIQUE

Le but du calcul est d'obtenir la masse élémentaire équivalente couche mince en fonction de la concentration de ce même élément dans le massif.

La relation nous permettant de connaître la masse d'un élément fluorescent par unité de surface est donnée par l'équation de fluorescence primaire d'une couche mince (I_i^{CM}) (éq. 4-Chapitre 1) à partir de laquelle nous pouvons écrire :

$$\rho.h.C_i = I_i^{CM} * \frac{\sin\varphi_1}{qEi} * \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs}} \mu_{i,\lambda}.\, I_\lambda\, d\lambda \qquad (20)$$

dont nous rappelons la signification des différents termes :

- I_λ : intensité d'excitation,
- $\mu_{i,\lambda}$: coefficient d'absorption massique de l'élément i pour la longueur d'onde λ,
- φ_1 : angle que fait le faisceau primaire avec la surface de l'échantillon,
- ρ. h. Ci : masse de l'élément fluorescent par unité de surface.

En rappelant que l'équation de fluorescence primaire d'un échantillon massif (d'une perle dans notre étude) (éq. 3-Chapitre 1) s'écrit :

$$I_i^M = q\, Ei.\, C_i^M \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + G\mu_{s,\lambda i}}$$

avec :

$\mu_{s,\lambda}$ coefficient d'absorption massique du massif pour la longueur d'onde λ,

G facteur géométrique du spectromètre (sin 63°/sin 45° pour le SRS 303-Siemens).

et considérant le fait que cette intensité est celle d'une couche mince, substituons I_i^M à I_i^{CM} dans l'équation (20) ; nous obtenons ainsi :

$$\boxed{Mi\ (MECM) = \rho.h.C_i = C_i^M .\ \sin\varphi_1 \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs}} \frac{\mu_{i,\lambda}.I_\lambda.d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + G\mu_{s,\lambda i}}}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs}} \mu_{i,\lambda}.I_\lambda.d\lambda} \qquad (21)}$$

Cette relation entre la MECM d'un élément fluorescent par unité de surface et la concentration de cet élément dans le massif est exprimée en gramme par cm². Précisons que

nous n'avons pas tenu compte de la fluorescence secondaire ou tertiaire dans la mesure où les quantités introduites dans la préparation de nos perles sont très faibles par rapport au fondant (cf. tableau 7), et que par conséquent aux grandes dilutions les effets de renforcement sont totalement négligeables (Tertian (56)).

IV-2 INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DU SPECTROMETRE

Chaque appareil de spectrométrie de fluorescence X possède une géométrie bien spécifique définie par l'angle d'incidence φ_1 (angle que fait le faisceau primaire avec la surface de l'échantillon) et l'angle d'émergence φ_2 (défini par le collimateur).

Le spectromètre utilisé pour notre étude possède un angle φ_1 de 63° et un angle φ_2 de 45°, par conséquent le facteur $G = \sin \varphi_1 / \sin \varphi_2 = 1{,}26$.

D'après la relation (21) nous nous apercevons que la valeur de la masse équivalente couche mince n'est pas identique pour des appareils de géométrie différente. En effet, par exemple si l'angle d'incidence est supérieur on obtient une masse équivalente filtre plus grande ; de même à φ_1 identique, une augmentation de l'angle d'émergence a pour conséquence d'accroître la valeur de la masse équivalente. Cela signifie que les MECM que l'on obtient expérimentalement doivent être différentes d'un appareil à l'autre. Dans la mesure où le facteur de géométrie G est une constante associée à un terme qui varie selon l'élément analysé, il est impossible de prédéterminer un facteur correctif qu'il faut appliquer pour avoir les valeurs correspondantes d'un spectromètre à l'autre. Par conséquent les MECM d'un massif sont à redéfinir pour passer à un autre appareil de géométrie différente.

IV-3 HYPOTHESE D'UNE EXCITATION MONOCHROMATIQUE

Il existe des spectromètres qui ont la capacité de générer une excitation quasiment monochromatique en utilisant différents procédés : par exemple des tubes à rayons X associés à une cible secondaire, ou en utilisant des sources radioactives.

Le fait de considérer une excitation monochromatique peut nous permettre d'effectuer une détermination simple de la MECM d'un EM, ce qui dans un premier temps, permettra de vérifier la validité de l'équation (21) en comparant les teneurs équivalentes théoriques avec les valeurs expérimentales.

Reprenons l'équation exprimant la masse équivalente couche mince en fonction de la concentration élémentaire d'un massif et considèrons une excitation monochromatique :

$$Mi = \rho.h.Ci = \frac{C_i^M . \sin\varphi_1}{\mu_{s,\lambda e} + G\mu_{s,\lambda i}} \qquad (22)$$

λe, longueur d'onde excitatrice ou longueur d'onde "équivalente" choisie, proche de la discontinuité d'absorption. Ce choix peut dans un premier temps paraître arbitraire, mais semble judicieux dans la mesure où, à ce niveau, l'efficacité d'excitation est quasiment maximale en terme de probabilité d'ionisation d'un niveau donné.

La masse Mi étant exprimée par unité de surface, nous présumons que la surface analysée des échantillons étudiés est de 9 cm^2 (surface définie par le diamètre du diaphragme utilisé lors des analyses) et sera traitée comme si la distribution d'intensité du tube était homogène.

Le massif étudié est une perle dopée à 1% du géostandard BEN dans du Fluore-X. Les masses équivalentes couches minces sont calculées tableau 21 ci-dessous où sont également représentées les valeurs des masses équivalentes déterminées expérimentalement (tableaux 10 et 11).

Paramètres	Fe	Mn	Ca	K	P	Si	Al
Ci (%)	0,0898	0,0015	0,0991	0,0115	0,0046	0,1785	0,0532
λ_e (Å)	1,74	1,89	3,05	3,43	5,85	6,83	8,05
λ_i (Å)	1,94	2,10	3,36	3,74	6,15	7,13	8,34
μ/ρ (λ_e) cm²/g	11,84	14,82	63,60	88,54	419,11	642,47	1008,70
μ/ρ (λ_i) cm²/g	15,73	20,17	81,95	113,61	481,91	722,40	1112,37
ρ.h.Ci (µg/cm²)	25,08	0,34	5,25	0,44	0,039	1,02	0,19
mi calculée (µg)	225	3,06	47,3	3,97	0,36	9,22	1,71
mi mesurée (µg)	173,93 (±3,74)	2,88 (±0,17)	43,99 (±1,16)	3,51 (±0,13)	0,61 (±0,06)	14,04 (±0,20)	3,00 (±0,06)

Tableau 21 : calcul de masses équivalentes couches minces. (tube Rh).

Les résultats obtenus illustrent pour certains éléments (Fe, Mn, Ca, K) une corrélation relativement satisfaisante avec les valeurs expérimentales, cependant l'écart d'environ 10% systématiquement supérieur pour la théorie reste trop important pour l'analyste. D'autre part les éléments dits légers tels que P, Si, Al ont des valeurs équivalentes couches minces calculées présentant des écarts allant du simple au double avec les valeurs expérimentales.

Concernant ces éléments légers, nous avons effectué la même procédure de calcul en considérant la radiation caractéristique L_α du rhodium comme longueur d'onde excitatrice (4,597Å). Cette dernière contribue fortement à l'excitation de ces éléments car elle est très intense et également proche des discontinuités d'absorption K. Les valeurs des MECM calculées sont représentées dans le tableau 22.

	Mi calculée (µg) (λe = 5,85 Å)	Mi calculée (µg) (λe = Rh L_α)	Mi mesurée (µg)
P	0,36	0,45	0,61 (±0,06)
Si	9,22	12,70	14,04 (±0,20)
Al	1,71	2,64	3,00 (±0,06)

Tableau 22 : MECM calculées avec deux longueurs d'onde excitatrices différentes

Nous constatons que les MECM calculées pour ces éléments légers avec Rh L_α comme longueur d'onde excitatrice sont plus proches des valeurs mesurées, mais les écarts sont néanmoins encore insatisfaisants pour l'analyste.

Les MECM calculées sont évidemment liées au choix de la valeur de la longueur d'onde excitatrice utilisée pour notre simulation. En effet, nous avons choisi une longueur d'onde excitatrice équivalente dont l'efficacité est maximale puisque située juste avant la discontinuité d'absorption λ_{Ki}.

Cependant, Vié le Sage (62) a démontré que le rendement est modulé par la distribution des intensités spectrales du tube employé, et par conséquent au regard de l'association "échantillon-tube", la longueur d'onde la plus efficace n'est pas nécessairement la plus proche de la discontinuité λ_{Ki}. Elle dépend essentiellement du type de distribution du spectre du tube (définie par I_λ) et est caractérisée par la fonction :

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + G\mu_{s,\lambda i}} \quad (23)$$

dont la représentation est donnée en figure (23) exprimant l'origine de la fluorescence primaire (d'après Tertian(59)).

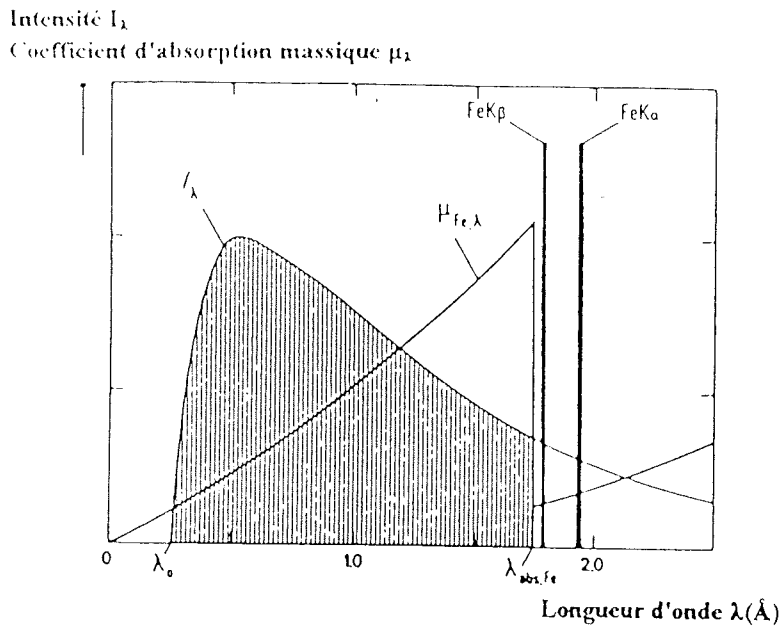

Figure 23 : Origine de la fluorescence primaire

R. Tertian (58) avait déjà fait remarquer que la recherche d'une longueur d'onde efficace particulière pour un échantillon seul n'a pas de sens. En fait toutes les applications analytiques portent sur des rapports d'intensités, par exemple "intensité d'un échantillon inconnu/intensité de l'élément pur" ou encore "intensité inconnu/intensité standard". Il faut donc, pour qu'elle ait un intérêt, parler d'une longueur d'onde équivalente relative à deux échantillons.

Dans la mesure où pour la simulation nous ne travaillons pas en rapport d'intensités, nous ne pouvons donc pas utiliser une longueur d'onde équivalente d'excitation ayant pour caractéristique de donner le même résultat analytique qu'une source polychromatique telle que celle fournie par un tube à rayons X.

La validité de notre démarche ne peut donc être mise en évidence que si l'on considère une excitation réellement polychromatique, c'est à dire la distribution spectrale réelle pour

laquelle il faut disposer de l'intensité $I(\lambda)$ à chaque longueur d'onde comprise entre λ_0 et λ_{abs}. Cependant deux difficultés majeures apparaissent :

- sachant que le spectre d'un tube est constitué d'un rayonnement de freinage continu également appelé Bremsstrahlung et de ses radiations caractéristiques, nous devrions disposer des équations $I(\lambda)$ pour chacune de ces composantes en fonction des conditions de puissance appliquées au tube.
- la théorie que nous développons suppose que la distribution de l'intensité d'excitation sur l'échantillon est homogène dans l'espace pour la surface analysée, ce qui n'est jamais le cas, comme l'ont montré Berger et al. (4) pour des tubes à fenêtres latérales. Par conséquent, une étude de cette distribution de l'intensité s'avère également indispensable pour les tubes utilisés, (en l'occurence les tubes de rhodium et de cuivre à anode frontale, fenêtre de 125 μm).