

# Spectrométrie de fluorescence aux rayons X (XRFS)

## I. Introduction

Découvert en 1895 par ROENTGEN, les rayons X ne sont ni déviés par un champ électrique ni par un champ magnétique, il s'agit d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 10 nm et 20 pm pour le domaine de l'analyse et de l'imagerie médicale. Pour les photons associés, ces limites correspondent à des énergies comprises entre 0,124 et 62 keV (kilo electronvolt). Les rayons X sont généralement produits par bombardement d'un métal à l'aide d'électrons rapides. On peut les détecter par fluorescence, diffraction ou grâce aux phénomènes d'ionisation qu'ils produisent sur la matière.

## II. Rappels

Les ondes électromagnétiques sont caractérisées par leur longueur d'onde et leur amplitude. La longueur d'onde  $\lambda$  (m) est reliée à la fréquence  $\nu$  ( $s^{-1}$ ) et à la vitesse de la lumière  $c$  ( $m.s^{-1}$ ) par:

$$c = \lambda \nu$$

Le spectre des ondes électromagnétiques comprend des rayonnements aux propriétés et aux utilisations très différentes, des ondes radio aux rayonnements cosmiques. Le spectre visible est très étroit.

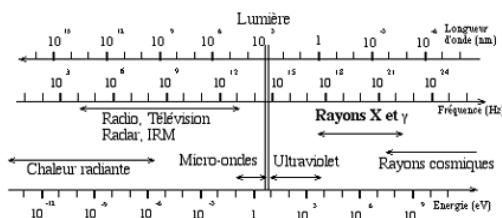


Figure 1 : Spectre des ondes électromagnétiques

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueurs d'onde plus courtes (de fréquence plus grande) que celles la lumière visible. Ils se diffèrentient des rayons γ par leur origine et leur énergie : Les rayons γ sont issus d'une transformation nucléaire alors que les rayons x sont d'origine électronique. La quantité d'énergie (E) transportée par les rayonnements électromagnétiques est proportionnelle à leur fréquence (ν) selon la loi de Planck:

$$E = h\nu$$

Le facteur de proportionnalité  $h$  est la constante de Planck ( $h=6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s). L'unité très souvent utilisée pour quantifier l'énergie du rayonnement électromagnétique est l'électronvolt eV (keV, MeV...). Pour exprimer l'énergie en eV, il faut diviser l'énergie en Joule par la charge élémentaire de l'électron, soit  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C. Les rayons X sont des rayonnements qui ont suffisamment d'énergie pour pouvoir ioniser la matière (ionisation directe ou par effet Compton). En général, les rayonnements électromagnétiques de plus de 10 keV sont des rayonnements ionisants et sont, à ce titre, considérés comme dangereux pour les organismes vivants. Les examens d'imagerie utilisant les rayons X (radiographie et tomodensitométrie) et les rayons γ (scintigraphie) sont accompagnés de mesures de précautions et sont encadrés par une réglementation permettant de limiter les risques pour la santé.

On distingue les rayons X durs et les rayons X mous. La frontière conventionnelle entre ces deux types de rayons se situe vers 0,4 nm soit 25 keV (domaine des rayons X pour l'analyse et l'imagerie médicale entre 0,124 et 62 keV).

	Longueur d'onde $\lambda = \frac{c}{\nu}$	Énergie $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$	Fréquence ν
R.X. mous	10 nm à 0,1 nm = 100 pm	124 eV à 12,4 keV	$3 \cdot 10^{16}$ Hz à $3 \cdot 10^{18}$ Hz
R.X. radiodiagnostic	100 pm à 10 pm	12,4 keV à 124 keV	$3 \cdot 10^{18}$ Hz à $3 \cdot 10^{19}$ Hz
R.X. radiothérapie	10 pm à 1 pm	124 keV à 1,24 MeV	$3 \cdot 10^{19}$ Hz à $3 \cdot 10^{20}$ Hz

Tableau 1 : Classification des rayonnements X

Les rayons X ont plusieurs propriétés :

- Ils impressionnent des émulsions photographiques (plaques, films): l'intensité du noirissement correspond à l'intensité du faisceau (radiographie).
- Ils ionisent les gaz, leur détection est basée sur ce principe ( détecteur à chambre d'ionisation).
- Ils excitent la fluorescence de certaines substances.
- Ils sont absorbés par la matière avec un effet ionisant possible selon leur énergie. L'absorption augmente avec: le numéro atomique de la cible constituant le matériau, l'épaisseur de matériau traversée, leur énergie (les rayons " mous " sont peu pénétrants, par opposition aux rayons " durs " de longueur d'onde plus petite).

### III. Génération des rayons X

Les électrons sont produits à partir d'un filament de tungstène porté à haute température par un courant de chauffage  $I$  de quelques ampères. Ces électrons, extraits du métal, sont ensuite accélérés par une tension électrique de quelques dizaines de kilovolts maintenue entre le filament (cathode de potentiel négatif) et la cible métallique (anticathode ou anode, de potentiel positif). Afin d'éviter la divergence du faisceau d'électron due à leur répulsion électrostatique, le filament est entouré d'un cylindre porté à un potentiel négatif: c'est un focalisateur d'électrons.

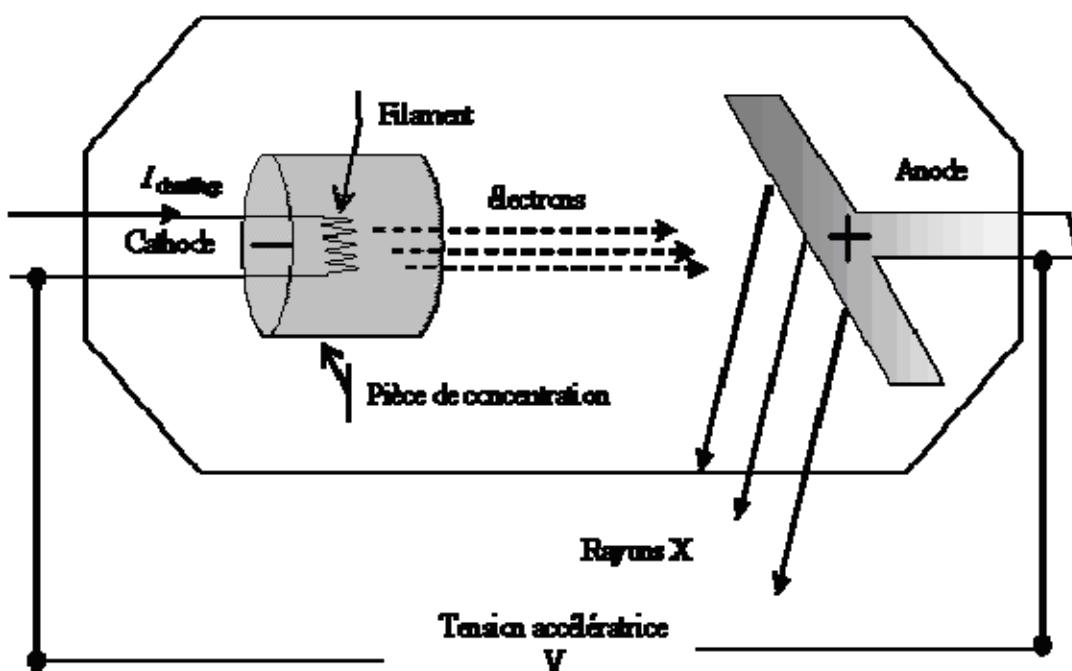


Figure 2 : Principe d'un tube à rayons X

La quantité de rayons X produits par un tube dépend d'une part de la quantité et de l'énergie cinétique des électrons projetés sur la cible (anticathode) et d'autre part du numéro atomique du matériau constituant l'anticathode. Le matériau constituant l'anticathode, dans la majorité des tubes à rayons X utilisés en radiodiagnostic, est le Tungstène (W). La majorité des rayons X sont produits par l'émission générale dont l'énergie varie entre 0 et l'énergie cinétique des électrons qui bombarde l'anticathode. Il en résulte un spectre de rayons X continu sur lequel se superpose quelques raies caractéristiques d'émission X du matériau de l'anticathode.

### III.1 Émission générale (interactions électrons-noyaux)

L'émission générale est le mode principal de formation des rayons X. L'émission générale se produit lorsqu'un électron passe à proximité du noyau et se trouve attiré par sa charge. L'électron est dévié et il est ralenti. La perte d'énergie engendre l'émission d'un ou plusieurs photon(s) X. C'est la raison pour laquelle ce rayonnement porte le nom de rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung. Toutes les distances entre le noyau et la trajectoire de l'électron incident étant possibles, toutes les valeurs  $h\nu$  des rayons X résultants sont permises depuis 0 lorsque l'électron passe loin du noyau jusqu'à  $E_{\max}$  quand toute l'énergie cinétique de l'électron est communiquée au photons X. L'intensité de ce rayonnement dépend de la tension appliquée entre la cathode et l'anticathode du tube à rayons X.

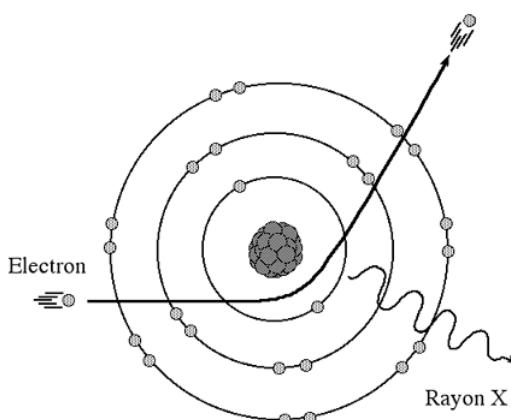


Figure 3 : Rayonnement de freinage

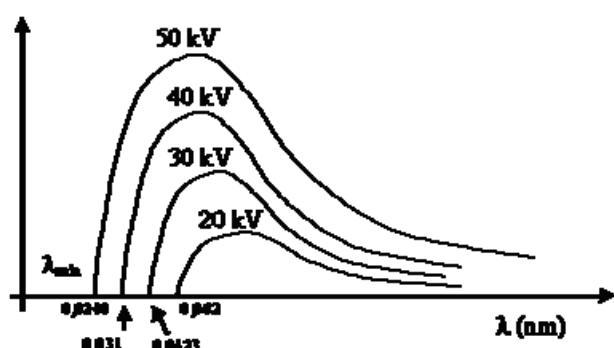


Figure 4 : Spectre continu de rayons X

L'énergie des rayons X émis dépend de 3 paramètres:

- L'énergie cinétique de l'électron incident
- L'attraction du noyau en fonction de sa charge ( $Z$ )
- La distance d'interaction entre l'électron et le noyau, qui est aléatoire

La probabilité de produire un rayon X de forte énergie est plus faible que la probabilité de produire un rayon X de faible énergie. Ainsi, le spectre d'émission décroît en fonction de l'énergie, la décroissance est approximativement linéaire. L'intensité du rayonnement polychromatique est maximale pour  $1,5 \lambda_{\min}$ .

### III.2 Émission caractéristique (interactions électrons-électrons)

Lorsqu'un électron très énergétique collisionne un atome cible, la probabilité pour qu'il heurte un électron du cortège électronique n'est pas négligeable. Si cet électron possède une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'ionisation d'un électron du cortège électronique, celui-ci est expulsé. Si l'électron incident a une énergie cinétique assez forte, il pourra expulser un électron des niveaux internes de l'atome. Dès lors, l'atome devient instable, un réarrangement électronique se produit en moins de  $10^{-16}$  s.

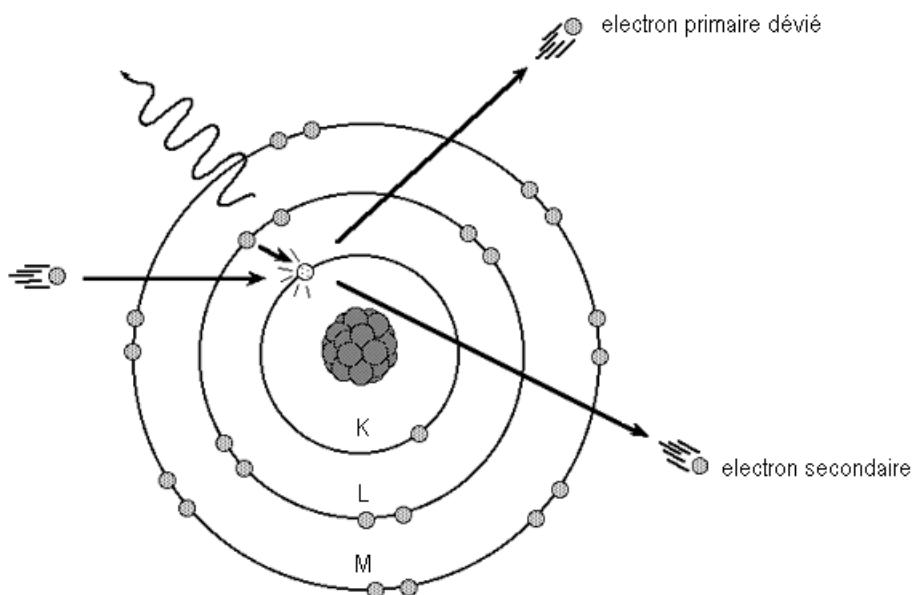


Figure 5 : Emission caractéristique

Si l'électron cible était un électron de la couche K, le "trou" laissé par ce dernier est très vite comblé par le transfert d'un électron d'une couche périphérique, L ou M. Ainsi, la différence d'énergie entre les deux niveaux concernés par la transition électronique génère l'émission d'un photon X caractéristique de l'atome siège du phénomène d'ionisation.

Ci-dessous quelques émissions permises en fonction de l'énergie de l'électron cible du processus d'ionisation:

	$W_X$	$n$	$I$	$j$
N3		1	1	3/2
N2		4	1	1/2
N1		1	0	1/2
M5		2	2	5/2
M4		2	2	3/2
M3	74	3	1	3/2
M2		1	1	1/2
M1	120	0	0	1/2
L3	931	1	1	3/2
L2	951	2	1	1/2
L1	1096	1	0	1/2
K	8979	1	0	1/2

Figure 6 : Quelques transitions de rayons X

Les raies spécifiques des rayons X sont nommées à l'aide de la notation de Siegbahn où la première lettre représente le niveau d'énergie d'où est issu l'électron éjecté (K, L...) et les suivantes sont constituées de lettres grecques et de chiffres représentant la transition électronique qui comble le défaut d'électron de la couche ionisée ( $\alpha_1, \beta_2\dots$ ). Ci-dessous un spectre d'émission d'un tube à rayons X:

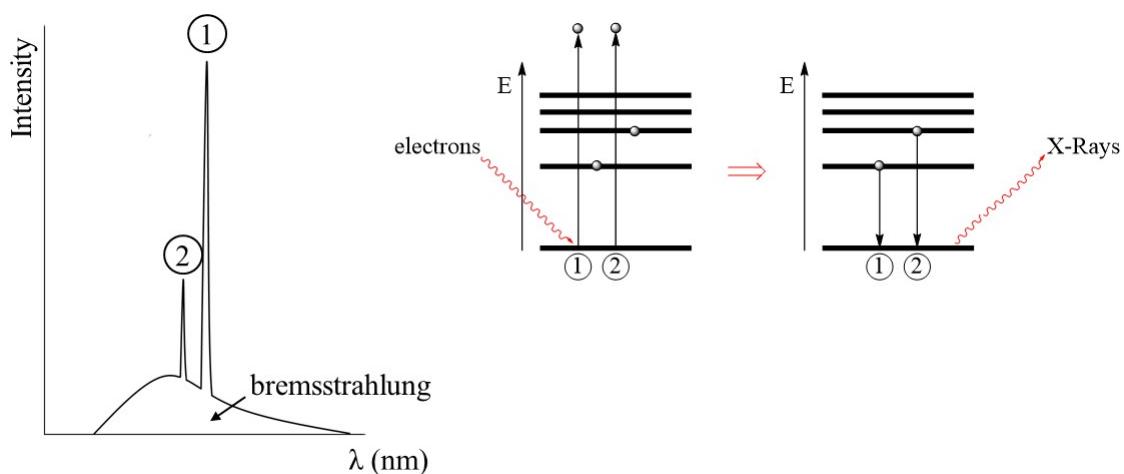


Figure 7 : Emission typique d'un tube à rayons X et transitions spécifiques associées

## **IV. Principe du fonctionnement d'un spectromètre à rayons X par dispersion en énergie**

### **IV.1. Méthode de Spectrométrie de fluorescence aux rayons X par dispersion en énergie (ED-XRFS)**

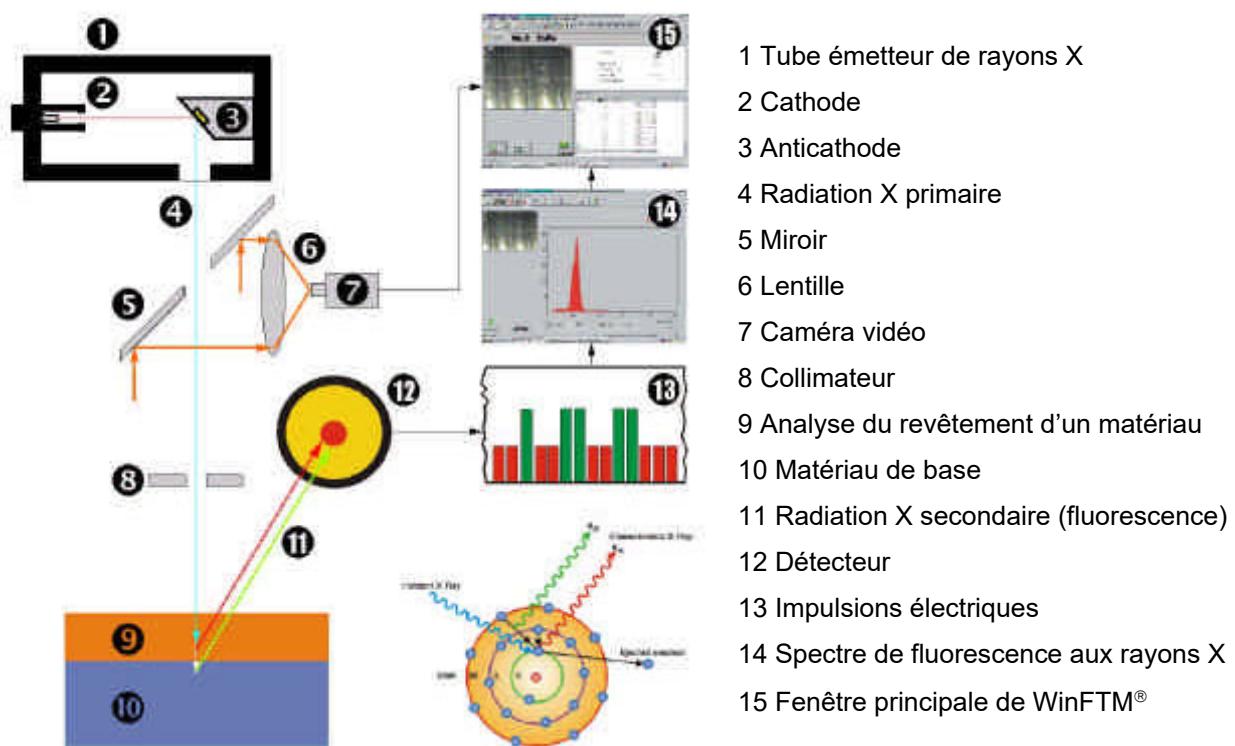
L'analyse par ED-XRFS est l'une des méthodes les plus faciles, précises et économiques, pour déterminer la composition chimique de nombreux matériaux voire l'épaisseur d'un revêtement. L'analyse par ED-XRFS est une méthode non-destructive et fiable qui ne demande pas ou très peu de préparation d'échantillon et qui s'adapte aux échantillons liquides, solides ou poudreux tout en couvrant une large gamme d'éléments: de l'aluminium ( $Z= 13$ ) à l'uranium ( $Z= 92$ ). Elle permet d'accéder à des concentrations atomiques ou massiques relatives allant de 0,1 à 100%.

Le type de détecteur détermine le plancher de la gamme des éléments que l'on peut déterminer d'un point de vue qualitatif et quantitatif.

### **IV.2. Principes de fonctionnement technique**

- (1-3) La cathode chauffée (2) du tube émetteur de rayons X (1) émet des électrons qui subissent une accélération due à une haute tension pouvant atteindre 50 kV. Ces électrons sont bombardés sur l'anticathode (3), habituellement constituée de tungstène ou de molybdène.
- (4) L'énergie cinétique des électrons est convertie en rayonnement de freinage (« bremsstrahlung »). L'émission spécifique de l'anticathode est également produite. La radiation X primaire (4) est une combinaison des deux.
- (5-7) Une source de lumière (non illustrée) éclaire l'échantillon (9-10). Un miroir (5) et une lentille (6) dirigent la lumière réfléchie vers une caméra vidéo (7) qui permet de visualiser la zone d'analyse de l'échantillon. Le centre du miroir est percé pour laisser passer le faisceau de rayons X primaire.
- (8) En utilisant des collimateurs de dimensions et de formes adéquates (ronds, carrés, rectangulaires), seul un certain pourcentage des radiations X émises par le tube est utilisé pour la mesure. Ceci permet la délimitation de zones de mesure aussi petites que  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ . Le collimateur est fait d'un matériau translucide donnant une image optique de cette zone.
- (9-11) Le faisceau primaire de rayons X collimaté est dirigé sur le matériau à analyser (9-10: matériau sur lequel on a déposé un revêtement). L'interaction entre le faisceau de rayons X primaire et le matériau génère un faisceau de rayons X secondaire (11), dit faisceau fluorescent, dont la nature révèle la composition chimique du matériau.

- (12) Le détecteur est un compteur proportionnel rempli de xénon gazeux. Le faisceau de rayons X secondaire ionise les atomes de xénon. Les électrons générés par l'ionisation sont collectés par un fil collecteur grâce à l'application d'un champ électrique intense. Le nombre d'électrons collectés est proportionnel à l'énergie des photons X constituant le faisceau secondaire.
- (13) Les électrons collectés génèrent des impulsions électriques. La hauteur des impulsions est proportionnelle à l'énergie des photons détectés et par conséquent à la nature chimique de l'élément émetteur du matériau analysé. La durée de chaque impulsion correspond à la quantité relative de l'élément émetteur dans le matériau analysé.
- (14) Les différentes impulsions sont triées selon l'énergie et la durée de leur apparition. On obtient alors le spectre du faisceau secondaire (14) correspondant au spectre de fluorescence aux rayons X du matériau analysé.
- (15) Les données mesurées et l'image vidéo de la zone analysée sont aussi visibles à l'écran.



**Figure 8 : Schéma synoptique d'un spectromètre de fluorescence aux rayons X ED-XRF**

## V. Partie expérimentale

Ce sont avant tout des échantillons solides que l'on analyse par spectrométrie de fluorescence aux rayons X (XRFS). Il est aussi possible de travailler avec des solutions. Certains échantillons peuvent être analysés sans préparation ou après un simple polissage.

### V.1. Préparation des échantillons

Le point critique réside dans la qualité de la surface du matériau à analyser. Elle doit être extrêmement bien polie et ceci d'autant plus que le numéro atomique de l'élément à analyser est petit: les rayons X émis par des éléments légers sont plus facilement absorbés par le matériau lui-même car moins énergétiques. La figure 9 relate de l'influence de la rugosité de surface de l'échantillon analysé sur l'absorption des rayons X émis par fluorescence.



**Figure 9 : Effets de la rugosité de surface d'un échantillon analysé**

L'absorption des rayons X suit la loi de Lambert-Beer:

$$\frac{I_x}{I_0} = e^{-\mu \rho x}$$

avec :  $I_x$  intensité du faisceau de rayons X primaire ou secondaire après avoir traversé une distance  $x$  du matériau analysé,  $I_0$  intensité du faisceau de rayons X primaire ou secondaire avant pénétration dans le matériau analysé,  $\mu$ : coefficient d'absorption massique du matériau analysé ( $m^2 \cdot kg^{-1}$ ),  $\rho$ : masse volumique du matériau analysé ( $kg \cdot m^{-3}$ ),  $x$ : épaisseur traversée par le faisceau de rayons X primaire ou secondaire (m)

En considérant une atténuation maximale  $I_x/I_0$  de 1/20, connaissant  $\mu$  et  $\rho$ , on peut déterminer l'épaisseur maximale  $X_{max}$  de matériau que l'on peut analyser:  $X_{max} = 3 / \mu \rho$

Il est donc possible de calculer  $X_{\max}$  pour chaque cas étudié puisque les valeurs de  $\mu$  et  $\rho$  sont tabulées pour tous les éléments. Par exemple, pour l'analyse du soufre ( $SK_a$ ) dans un alliage (Fe, Ni, Cr),  $X_{\max}$  vaut environ 0,1 µm.

Selon l'état physique de l'échantillon, on peut procéder de diverses manières :

- **Poudres** : à broyer très finement. Elles sont mesurées directement ou sous forme de suspensions ou de pastilles. Les Pastilles sont préparées à partir de poudres mélangées à un liant (KBr, amidon). Une technique d'application assez générale concerne l'utilisation du borax. Celui-ci est fondu dans un creuset de platine; l'échantillon est ajouté ( $\approx 10\%$ ) et le liquide est coulé sous une forme qui peut être directement introduite dans le spectromètre.
- **Films** : préparés sur un support de Mylar®.
- **Solutions** : l'absorption des rayons X primaires par une solution est faible, dès lors, on ne peut pas analyser de solutions diluées.
- **Solides** : un polissage suffit.

## V.2. Analyses qualitatives et quantitatives

- Utiliser 5 pièces de 10 cts.
- Mesurer cinq fois la masse de chacune des pièces, donner la masse moyenne et l'écart-type. Exprimer le résultat final en calculant la moyenne des moyennes et l'écart-type groupé. Comparer vos données à celle qu'annonce la Confédération  $m = 3,0$  g.
- Mesurer le spectre ED-XRF de chaque pièce, cinq points de mesure sur une face et cinq points sur l'autre face. Utiliser les paramètres de mesure suivant : Tension : 50 kV, Collimateur : 0,6 dm, Filtre primaire : Al, Temps d'acquisition : 60 s.
- Donner les compositions moyennes et les écart-types. Exprimer le résultat final en calculant la moyenne des moyennes et l'écart-type groupé. Comparer vos données à celle qu'annonce la Confédération ([http://www.swissmint.ch/upload/\\_pdf/dokumentationen/d/KGuNKG-CHMuenzen.pdf](http://www.swissmint.ch/upload/_pdf/dokumentationen/d/KGuNKG-CHMuenzen.pdf)).
- Les pièces analysées sont-elles représentatives de ce qui est annoncé par la Confédération ?