

0376  
1975  
69

N° d'ordre : 521

50376  
1975  
69

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(MENTION CHIMIE STRUCTURALE)

par

Henri CIESIELSKI



FLUORESCENCE X

APPLICATION DES METHODES DE SIMPLE DILUTION ET  
DE "DOUBLE MESURE" A L'ANALYSE  
D'UN MELANGE PIGMENTAIRE MINERAL BLANC.

Soutenu le 21 Mars 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM.	J. HEUBEL	}	Président
	F. MONTARIOL		
	J.M. LEROY	}	Examineurs
	R. DE JAEGER		
	G. SOIGNET		
			Membre invité.

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT ET  
SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER  
DEHEUELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC,  
HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIE-  
BAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU,  
ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-électricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT J. Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPRez Gilbert	I.U.T. Lille

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

M. DEVRAINNE	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBERT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MIGEON Michel	Chimie(Sciences Appliquées)
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE CHARLES	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean - Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean Claude	Biologie (I.U.T)
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>lle</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>lle</sup> LEGRAND Denise	Mathématiques
M <sup>lle</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	E.U.D.I.L
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
M <sup>me</sup> N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
M <sup>lle</sup> SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatiques (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
M <sup>me</sup> ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

*A Monsieur le Professeur HEUBEL*

*Hommage respectueux*

A ma mère

pour son dévouement

A ma femme

témoignage d'affection

Pour Sophie

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur HEUBEL de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je lui exprime ma plus profonde gratitude pour la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner.

Je remercie Monsieur DE JAEGER du temps qu'il m'a consacré. Les conseils qu'il m'a prodigués m'ont été et me seront très utiles. Qu'il soit assuré de mon amitié.

Messieurs les Professeurs MONTARIOL et LEROY ont accepté de faire partie du Jury. Je les remercie vivement de l'honneur qu'ils me font.

Je suis très touché et reconnaissant que Monsieur SOIGNET ait accepté d'être membre du Jury. Qu'il sache que je suis très heureux de travailler dans son laboratoire.

Que les Chercheurs et Techniciens du laboratoire de Chimie Minérale I soient assurés du plaisir que j'ai trouvé à travailler quelques temps parmi eux.

Je ne saurais oublier Madame Gorrex que je remercie d'avoir réalisé avec soin l'impression de ce mémoire.



## **.. introduction ..**

Le présent travail tire son origine d'un problème pratique particulier qui lui sert de support et d'exemple. Cependant dans ses développements, il constitue une recherche des conditions d'application de la fluorescence x ; en particulier dans le cas de la méthode de "double concentration" selon TERTIAN.

Cette recherche qui nécessite une évaluation des erreurs introduites par les différents stades des opérations, doit permettre de dégager les critères d'utilisation de la méthode, et de déterminer sa fiabilité.

L'identification et l'analyse quantitative des constituants d'un pigment de peinture blanche nécessitent une attaque préalable par l'acide chlorhydrique. La phase insoluble recueillie après filtration, peut contenir de l'oxyde de titane  $TiO_2$ , du sulfate de baryum  $BaSO_4$ , des

silicates et silico-aluminates tels que le talc, le mica ou le kaolin. La phase soluble contient les ions  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ , et  $\text{Al}^{3+}$  dont les origines très diverses peuvent être le carbonate de calcium, la dolomie le lithopone ou tout simplement l'oxyde de ZnO (blanc de zinc)

Le dosage classique des "insolubles" et "solubles" consiste en une analyse chimique.

Si des méthodes physico-chimiques sont employées, il semble que l'absorption atomique soit la mieux adaptée à l'analyse des "solubles" alors que la méthode par fluorescence X paraît être la meilleure pour les "insolubles" (Ti, Ba, Si, Al, Mg). Dans ce dernier cas la technique utilisée jusqu'à présent pour atténuer les effets interéléments dus à ces différents cations, consistait à diluer fortement l'échantillon dans le fondant : le tétraborate de sodium ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Cette technique, facile à mettre en oeuvre présente cependant l'inconvénient de diminuer encore la sensibilité déjà faible pour les éléments légers que sont le silicium, l'aluminium et le magnésium. L'objet de ce travail est la comparaison de la méthode de "simple dilution" avec celle de la "double mesure" proposée par Tertian. Dans le cas particulier d'analyses de pigments blancs minéraux l'utilisation de cette dernière permet d'augmenter la concentration des échantillons dans le fondant, tout en corrigeant les effets interéléments qui s'accroissent quand la dilution diminue. De ce fait la sensibilité est améliorée et résout au moins partiellement le problème posé. En outre, la "double mesure" permet de fixer, compte tenu des dilutions et du fondant utilisé les limites d'utilisation de la méthode "de simple dilution".

Dans le cas où la simple dilution supprime l'effet interélément, la double mesure peut entraîner une diminution de la précision des mesures donc une augmentation du temps de comptage.

Elle présente par contre l'avantage de réduire le nombre d'échantillons nécessaires pour l'étalonnage, donc en fin de compte le temps d'analyse total.

Les erreurs introduites par la "double mesure" sont de 2 types :

. l'erreur théorique ou de méthode , principalement due à la polychromaticité du rayonnement excitateur.

. les erreurs de mesures proprement dites, inhérentes à toute méthode, qui ici se trouvent accentuées par suite de l'utilisation d'une combinaison de 2 intensités.

En fait cette étude cherche à dégager les éléments de compromis nécessaires au choix de la solution adoptée : double mesure ou simple dilution suivant le cas.

C'est pourquoi le plan de travail se présente comme suit :

Dans l'avant propos, nous donnons des généralités sur la théorie de la fluorescence X, ce qui nous permet d'introduire les relations qui nous sont utiles par la suite.

Le chapitre I concerne certaines précisions d'ordre technique, qui ont guidé le choix de nos conditions expérimentales.

Dans le chapitre II nous traitons de l'erreur de polychromaticité et des effets de renforcement sur des exemples précis tirés de nos analyses. L'étude réalisée sur ce sujet par Tertian est fondamentale et nous avons repris le même raisonnement.

Ensuite (chapitre III) nous abordons le problème des erreurs de mesure proprement dites que nous considérons de 2 types ; l'erreur de préparation et l'erreur sur la détermination d'une intensité. Le traitement statistique des informations expérimentales nous permet de prévoir les précisions des méthodes de "double " et de "simple" mesure ce qui dans le chapitre IV "applications" permet de faire la différence entre fluctuations des mesures et effets "interéléments", donc de juger de l'efficacité des 2 méthodes considérées.

**.. avant . propos ..**

Fluorescence X Rappels Theoriques

# Fluorescence X

Avant-Propos

Rappels Theoriques

Afin de permettre une meilleure compréhension de la méthode dite de "double mesure", qui fait l'objet du chapitre II, nous nous proposons ici, de rappeler quelques points essentiels de la théorie de l'émission de fluorescence X concernant :

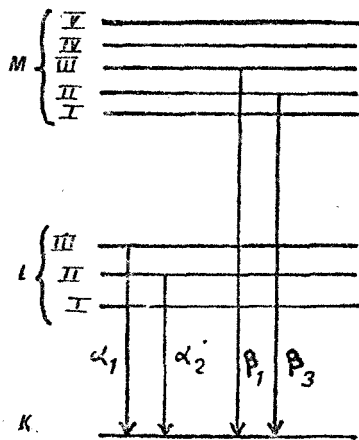
- . le phénomène d'excitation
- . l'absorption des Rayons X
- . l'expression de l'intensité de fluorescence X
- . l'expression de l'intensité diffusée par un échantillon.

## 0.1) GENERALITES

Sous l'effet d'une excitation suffisamment énergétique, un électron peut être expulsé des couches internes d'un atome (K,L,M). La lacune ainsi créée est comblée par la retombée d'un électron d'une couche supérieure ce qui provoque l'émission d'une radiation X.

La figure (0.1) représente les transitions  $M \rightarrow K$  et  $L \rightarrow K$  produisant respectivement l'émission des raies  $K_{\beta}$  et  $K_{\alpha}$  qui sont les plus couramment utilisées en analyse.

FIG. 0.1



transitions électroniques  
correspondant aux raies  
de la série K

L'importance de ce phénomène d'émission dépend de l'efficacité de l'excitation mais aussi du rendement de fluorescence, lequel serait égal à 1 si l'effet Auger (absorption des raies caractéristiques par l'atome ionisé) n'existait pas. La figure (0.2), tirée de l'ouvrage E.P. BERTIN (1) représente les variations du rendement de fluorescence en fonction du numéro atomique des éléments.

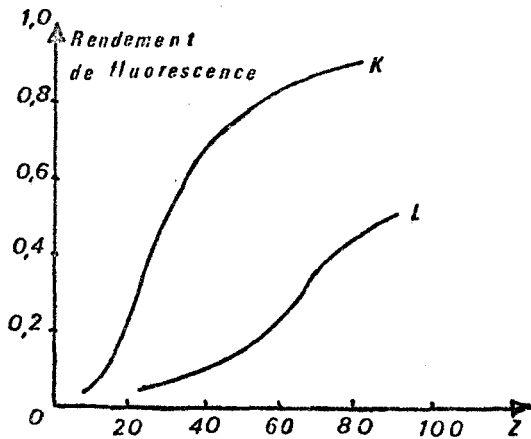


FIG. 0.2

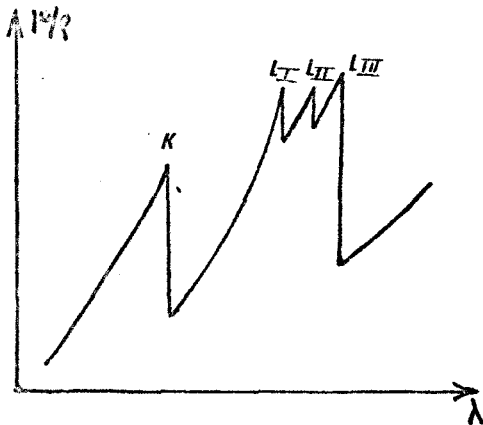
rendement de fluorescence  
des raies K et L en fonction  
de Z

Il existe essentiellement deux modes d'excitation :

. l'excitation par des électrons employée dans des tubes producteurs de RX , et l'excitation par des photons X, qui est de loin la plus utilisée en analyse. Ce sera la seule considérée dans ce travail.

Dans les deux cas, pour provoquer l'ionisation des atomes, l'énergie des électrons ou des photons X, doit être supérieure ou égale à celle nécessaire pour extraire un électron des couches internes. Cette dernière, est caractérisée pour chaque élément et pour une couche électronique donnée par une discontinuité sur la courbe représentant les variations du coefficient massique d'absorption en fonction de la longueur d'onde, figure (0.3).

FIG. 0.3



*variations du coefficient  
d'absorption massique en  
fonction de la longueur  
d'onde*

Une radiation excitatrice sera d'autant plus efficace que sa longueur d'onde se rapprochera de cette discontinuité tout en lui restant inférieure. Cela montre toute l'importance que présente le choix d'un tube X pour la sensibilité de l'analyse d'un élément donné.

## 0.2) REPARTITION SPECTRALE D'UN TUBE

Le rayonnement émis par un tube est composé d'un spectre blanc ou continu et de raies caractéristiques. Sa forme et son intensité dépendent :

- . du numéro atomique de l'élément constituant l'anticathode.
- . de l'angle d'émergence (angle du faisceau primaire avec le plan de l'anticathode).
- . de l'épaisseur de la fenêtre (généralement en Be)
- . de la tension appliquée au tube
- . de l'intensité appliquée au filament.

Le spectre continu a pour origine le freinage au voisinage de l'anticathode des électrons accélérés par la tension appliquée au tube. On le définit par sa distribution spectrale  $J(\lambda)$  et sa longueur d'onde minimum inversement proportionnelle à la tension suivant :

$$\lambda_{\min} = \lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{12393}{V(\text{volts})} \quad (0.1)$$

h est la constante de Planck,  
c la vitesse de la lumière,  
e la charge d'un électron et  
V la tension.

Plusieurs auteurs KRAMERS (2) KULENKAMPFF (3) STEPHENSON et MASON (4) ont proposé des équations représentatives des variations de  $J(\lambda)$  en fonction de  $\lambda$ .

Nous avons calculé à titre d'exemple l'intensité du spectre continu d'un tube à anticathode de chrome en utilisant la formule de KRAMERS

$$J'(\lambda) = KZ \left( \frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right) \frac{1}{\lambda} \quad (0.2)$$

où

$J'(\lambda)$  est l'intensité exprimée en photons par seconde  
K une constante pour une valeur donnée de l'intensité appliquée au filament.

$\lambda_0$  la longueur d'onde minimum du spectre

Z le numéro atomique de l'élément constituant l'anticathode .

Les intensités  $J'(\lambda)$  ainsi obtenues ont été corrigées pour tenir compte de l'absorption de la fenêtre en beryllium suivant :

$$J(\lambda) = J'(\lambda) \exp [-\mu\rho x] \quad (0.3)$$

$\mu$  coefficient d'absorption massique de Be

$\rho$  densité de Be

x épaisseur de la fenêtre

Il en résulte la distribution représentée par la courbe A de la figure (0.4) valable pour une anticathode en Cr, une tension d'accélération de 45 kV et une fenêtre de 1 mm d'épaisseur.



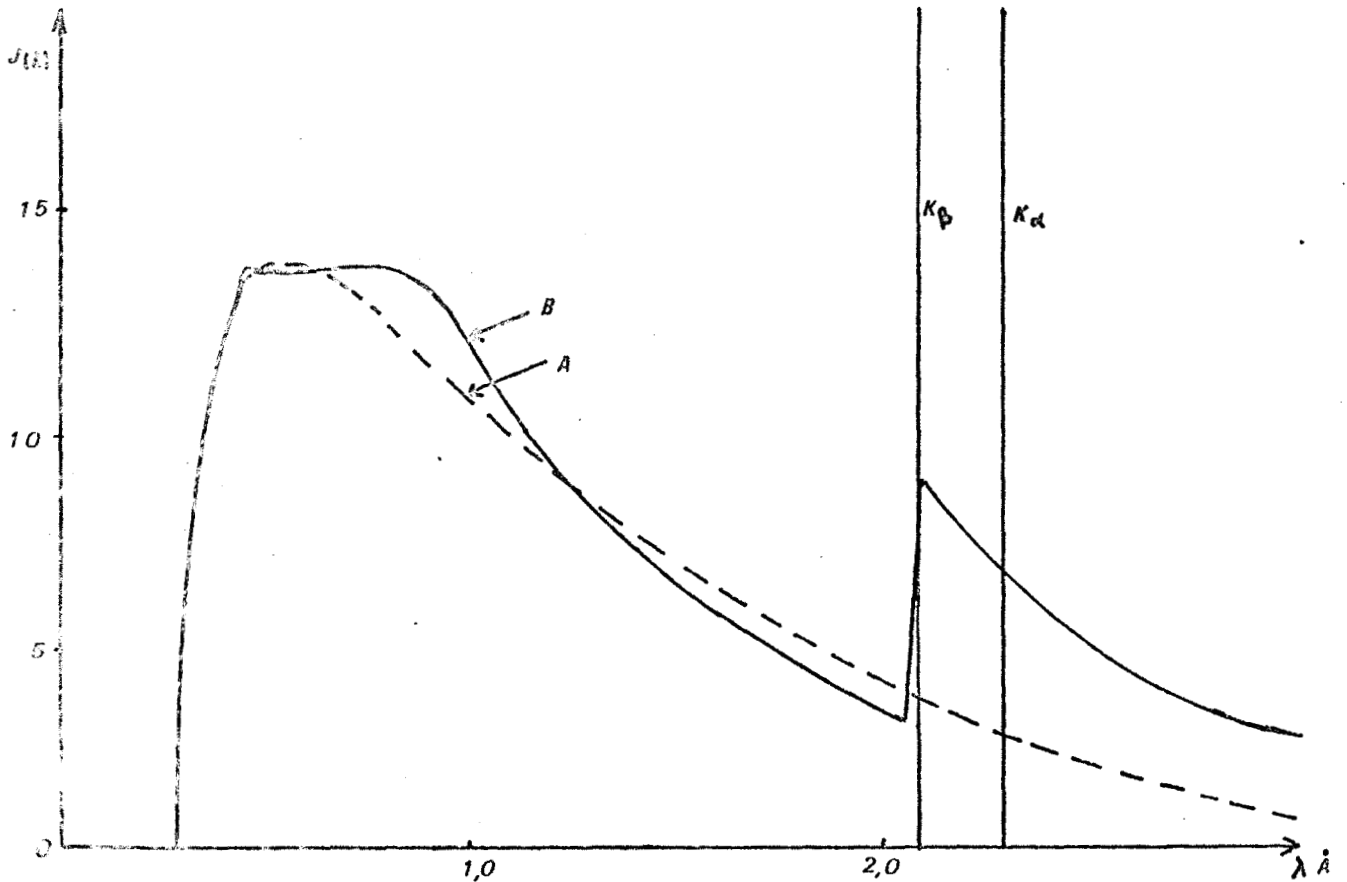


FIG. 0.4

*représentation de la distribution spectrale du fond  
continu pour un tube chrome*

- *courbe A : valeurs calculées d'après la formule de KRAMERS*
- *courbe B : valeurs expérimentales d'après BIRKS*

Il faut remarquer que cette distribution ne reflète que partiellement la réalité car elle ne tient pas compte de l'auto-absorption du rayonnement par l'anticathode qui dépend aussi de l'angle d'émergence et de la tension d'accélération.

En 1968 GILFRICH et BIRKS (5) ont apporté une contribution essentielle à la connaissance des spectres de tubes en les mesurant expérimentalement. La courbe B (fig. 0-4) et le tableau (0-1) donnent les valeurs de  $J(\lambda).d\lambda$  en fonction de  $\lambda$  pour un tube Cr, une tension

SPECTRE CONTINU

$\lambda^*$ (Å)	$I_{\lambda\Delta\lambda}$	$\lambda^*$ (Å)	$I_{\lambda\Delta\lambda}$	$\lambda^*$ (Å)	$I_{\lambda\Delta\lambda}$	$\lambda^*$ (Å)	$I_{\lambda\Delta\lambda}$
0.29	3.00	0.97	12.4	1.65	5.12	2.33	6.13
0.31	6.60	0.99	12.1	1.67	5.00	2.35	5.91
0.33	8.80	1.01	11.8	1.69	4.88	2.37	5.74
0.35	9.94	1.03	11.4	1.71	4.77	2.39	5.55
0.37	11.0	1.05	11.1	1.73	4.66	2.41	5.37
0.39	12.0	1.07	10.9	1.75	4.55	2.43	5.20
0.41	12.9	1.09	10.6	1.77	4.44	2.45	5.03
0.43	13.5	1.11	10.3	1.79	4.33	2.47	4.86
0.45	13.9	1.13	10.0	1.81	4.22	2.49	4.70
0.47	13.8	1.15	9.78	1.83	4.11	2.51	4.55
0.49	13.8	1.17	9.51	1.85	4.01	2.53	4.42
0.51	13.8	1.19	9.25	1.87	3.90	2.55	4.28
0.53	13.8	1.21	9.00	1.89	3.79	2.57	4.15
0.55	13.8	1.23	8.76	1.91	3.69	2.59	4.02
0.57	13.8	1.25	8.52	1.93	3.59	2.61	3.92
0.59	13.8	1.27	8.29	1.95	3.49	2.63	3.83
0.61	13.8	1.29	8.07	1.97	3.39	2.65	3.73
0.63	13.8	1.31	7.84	1.99	3.29	2.67	3.64
0.65	13.8	1.33	7.62	2.01	3.19	2.69	3.56
0.67	13.9	1.35	7.42	2.03	3.09	2.71	3.47
0.69	13.9	1.37	7.22	2.05	2.98	2.73	3.38
0.71	14.0	1.39	7.02	2.07 <sup>b</sup>	5.92	2.75	3.31
0.73	14.0	1.41	6.83	2.09	8.77	2.77	3.24
0.75	14.0	1.43	6.65	2.11	8.54	2.79	3.16
0.77	14.0	1.45	6.48	2.13	8.30	2.81	3.09
0.79	14.0	1.47	6.32	2.15	8.07	2.83	3.02
0.81	13.9	1.49	6.16	2.17	7.84	2.85	2.95
0.83	13.8	1.51	6.02	2.19	7.61	2.87	2.89
0.85	13.7	1.53	5.89	2.21	7.39	2.89	2.82
0.87	13.6	1.55	5.75	2.23	7.17	2.91	2.75
0.89	13.4	1.57	5.62	2.25	6.95	2.93	2.68
0.91	13.2	1.59	5.50	2.27	6.74	2.95	2.61
0.93	13.0	1.61	5.38	2.29	6.53	2.97	2.55
0.95	12.7	1.63	5.25	2.31	6.32	2.99	2.49

TABLEAU 0.1

RAIES CARACTERISTIQUES

K $\beta$	$\lambda$ (Å)	2,08478	$I_{\lambda}$	$\Delta_{\lambda}$	415
K $\alpha$	$\lambda$ (Å)	2,29100	$I_{\lambda}$	$\Delta_{\lambda}$	2511

- a)  $\lambda$  pour le spectre continu correspond au milieu de l'intervalle  $\Delta_{\lambda}$   
 b)  $\lambda = 2,07$  correspondant à la discontinuité K



DISTRIBUTION DES INTENSITÉS SPECTRALES POUR UN TUBE A

ANTICATHODE DE CHROME (OEG) EXCITÉ A 45 KV ( $\Delta\lambda = 0,02 \text{ \AA}$ ) D'APRÈS

d'accélération de 45 Kv, une fenêtre de 1 mm d'épaisseur et un angle d'émergence de 30° (tube OEG) (6).

Même si la comparaison des courbes A et B (fig. 0-4) montre qu'elles sont presque superposables dans le domaine  $\lambda_0 - \lambda_{K_A}$  ( $\lambda_{K_A}$  correspond à la discontinuité d'absorption du Cr) la formule de KRAMERS ne permet pas de prévoir la valeur des rapports d'intensité entre spectre continu et raies caractéristiques, l'intensité de ces dernières ( $J_K$ ) variant suivant la formule :

$$J_K = A i (V - V_K)^n \quad (0-4)$$

- A constante
- i intensité appliquée au filament
- V tension appliquée au tube
- $V_K$  potentiel d'excitation des raies K ( $V_K = 6\text{kV}$  pour le chrome).
- n constante pour un domaine  $V_1 - V_2$  donné.

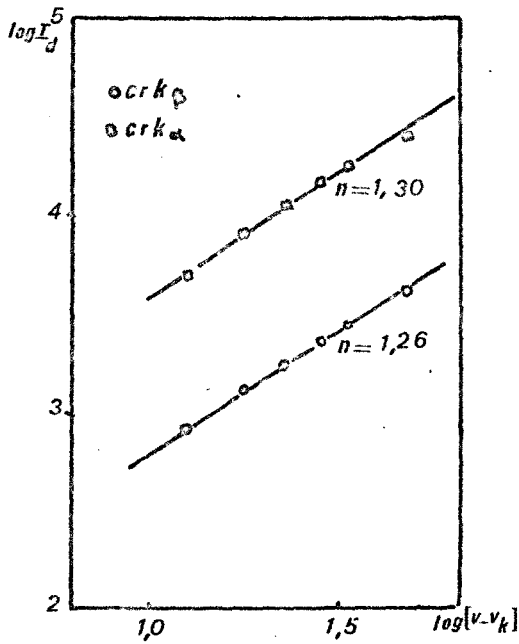
A titre d'exemple, nous avons mesuré la variation de l'intensité des raies  $K_\beta$  et  $K_\alpha$  du tube Cr, diffusées par un échantillon de tétraborate de sodium en fonction de la tension d'excitation ( $I_d$ ).

Comme nous le verrons dans le chapitre consacré à la diffusion, ces intensités peuvent être considérées comme proportionnelles aux intensités émises par le tube. La figure (0-5) représente les variations de  $\log I_d$  en fonction de  $\log (V - V_K)$  pour une intensité  $i$  constante.

On trouve pour les raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$ ,  $n$  respectivement égal à 1,30 et 1,26.

L'importance des raies caractéristiques par rapport au spectre continu augmente quand le numéro atomique du métal constituant l'anticathode diminue. Reprenant les publications de GILFRICH et BIRKS (5) on voit que pour une tension d'excitation de 45KV la contribu-

FIG. 0.5



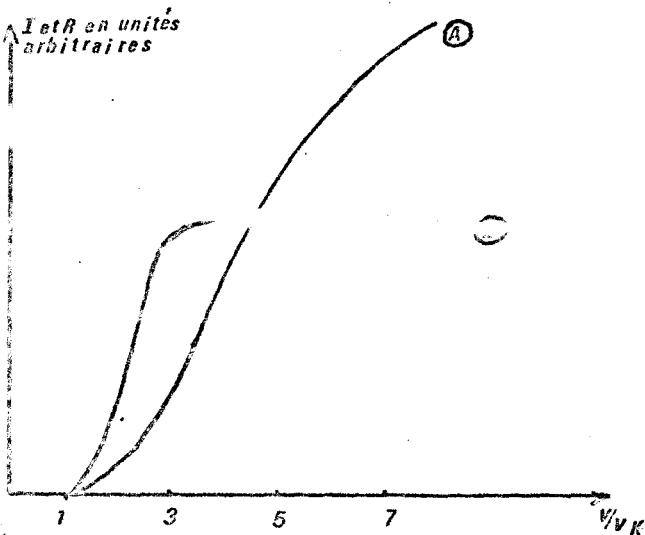
variations de l'intensité diffusée en fonction de la tension d'excitation

tion des raies caractéristiques à l'intensité totale émise par un tube est de

- 24 % pour les raies L du tungstène
- 60 % pour les raies K du cuivre
- 75 % pour les raies K du chrome (tableau 0-1)

La figure (0-6) extraite de l'ouvrage de GUINIER (7) représente les variations de l'intensité des raies K et du rapport : intensité des raies caractéristiques sur intensité totale (Spectre continu + raies caractéristiques) en fonction de  $V/V_K$ . On voit que le rapport tend à être constant lorsque  $V/V_K$  est suffisamment grand.

FIG. 0.6



importances comparées du fond continu et des raies caractéristiques en fonction de la tension d'excitation

$$A - I_K = f(V/V_K)$$

$$B - R = \frac{I_K}{I_{total}} = f(V/V_K)$$

### 0.3) ABSORPTION DES RAYONS X

Dans un but de simplification, nous représenterons au cours de ce travail les coefficients d'absorption massique par la lettre  $\mu$  au lieu de  $\mu/\rho$  généralement utilisé.

La loi de Bragg-Pierce permet d'écrire entre 2 discontinuités d'absorption

$$\mu = K \lambda^3 Z^4 \quad (0-5)$$

relation où  $K$  est une constante pour un élément donné,  $Z$  son numéro atomique et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Dans un échantillon ( $E$ ) constitué de  $n$  éléments, si  $C_j$  représente la fraction pondérale de l'élément  $j$ , on a :

$$\sum_{j=1}^n C_j = 1 \quad (0-6)$$

et d'après la loi d'additivité des coefficients d'absorption massique,

$$\mu_E = \sum_j \mu_j C_j \quad (0-7)$$

où  $\mu_E$  et  $\mu_j$  sont respectivement les coefficients d'absorption massique de l'échantillon ( $E$ ) et de l'élément ( $j$ ).

### 0.4) EXPRESSION DE L'INTENSITE DE FLUORESCENCE

Ayant abordé les problèmes relatifs à l'émission, l'excitation et l'absorption, on peut à présent rappeler les expressions donnant l'intensité de fluorescence en fonction de la constitution de l'échantillon. Pour cela nous distinguerons deux cas :

. Celui où l'élément à analyser possède le numéro atomique le plus élevé, c'est à dire quand le rayonnement primaire issu du tube participe seul à l'excitation.

. Celui où l'échantillon contient des éléments plus lourds que l'élément analysé. Dans ce cas la fluorescence de ce dernier sera renforcée et on pourra écrire :

$$I_A = P_A + S_A \quad (0-8)$$

$I_A$  est l'intensité de fluorescence totale  
 $P_A$  l'intensité primaire due au rayonnement du tube  
 $S_A$  l'intensité secondaire provoquée par la présence d'éléments renforçants.

0.4.1) Cas où l'élément à doser possède le numéro atomique le plus élevé.

L'intensité de fluorescence primaire de la raie  $K_\alpha$  d'un élément A présent à la concentration  $C_A$  dans un échantillon plan et homogène est la somme des intensités produites d'une part par le spectre continu et d'autre part par les raies caractéristiques de l'anticathode.

L'intensité de fluorescence  $P_A$  de l'élément A excité par le spectre continu est donnée par l'expression :

$$P_A = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K_A}} \int_0^x \frac{q}{\sin \alpha} \cdot E_A \cdot \rho \cdot C_A \cdot \mu_A(\lambda) J_0(\lambda) \exp(-\rho x) \left[ \sum_j \frac{\mu_j(\lambda) C_j}{\sin \alpha} + \sum_j \frac{\mu_j(\lambda_A) C_j}{\sin \beta} \right] dx \cdot d\lambda$$

(0-9)

q facteur géométrique constant pour un appareil donné

$$E_A = \frac{S_k - 1}{S_k} \cdot W_k \cdot p_\alpha$$

$S_k$  fraction de photons absorbés donnant lieu à une transition K

$W_k$  rendement de fluorescence

$p_\alpha$  probabilité d'avoir une transition  $K_\alpha$  lors d'une transition K

$\alpha, \beta$  respectivement angle d'incidence du rayonnement primaire et angle d'émergence du rayonnement de fluorescence.

$\rho$  masse volumique de l'échantillon

$\mu_A(\lambda), \mu_j(\lambda), \mu_j(\lambda_A)$  : coefficients d'absorption massique respectivement de l'élément A pour la longueur d'onde  $\lambda$ , de l'élément j pour  $\lambda$ , de l'élément j pour  $\lambda_A$  longueur d'onde de la raie  $K_\alpha$  de l'élément A.

$J_0(\lambda)d\lambda$  Intensité du rayonnement blanc excitateur entre  $\left(\lambda - \frac{d\lambda}{2}\right)$  et  $\left(\lambda + \frac{d\lambda}{2}\right)$

$C_j$  concentration de l'élément j

$x$  épaisseur d'échantillon traversée.

Les 2 variables  $\lambda$  et  $x$  étant indépendantes le calcul de  $P_A$  repose sur une double intégration

- l'une par rapport à  $x$ ,  $\lambda$  étant constant

- l'autre par rapport à  $\lambda$ ,  $x$  étant constant.

Dans tous les cas les échantillons que nous étudions peuvent être considérés comme "infiniment épais", ce qui permet d'écrire :

$$\int_0^\infty \exp-\rho x \left[ \sum_j \frac{\mu_j(\lambda)C_j}{\sin \alpha} + \sum_j \frac{\mu_j(\lambda_A)C_j}{\sin \beta} \right] dx = \frac{1}{\rho \left[ \sum_j \frac{\mu_j(\lambda)C_j}{\sin \alpha} + \sum_j \frac{\mu_j(\lambda_A)C_j}{\sin \beta} \right]} \quad (0-10)$$

d'où l'expression  $P_A$  pour un échantillon épais :

$$P_A = G_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K_A}} \frac{\mu_A(\lambda) J_0(\lambda) d\lambda}{\mu_E(\lambda) + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} E(\lambda_A)} \quad (0.11)$$

où  $G_A = qE_A$  est une constante qui ne dépend que de l'appareil et de l'élément A.

$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$  étant une constante pour un appareil donné on prendra par la suite  $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = 1,6$  (géométrie philips)

Lorsque les raies caractéristiques du tube interviennent dans l'excitation, l'intensité de fluorescence totale de l'élément A est alors donnée par l'expression (0.12)

$$P_A = G_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K_A}} \frac{\mu_A(\lambda) J_0(\lambda) d\lambda}{\mu_E(\lambda) + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \mu_E(\lambda_A)} + G_A C_A \sum_i \frac{\mu_A(\lambda_i) J_i}{\mu_E(\lambda_i) + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \mu_E(\lambda_A)} \quad (0.12)$$

où  $\mu_A(\lambda_i)$  sont les coefficients d'absorption massique respectifs de l'élément A et de l'échantillon pour  $\lambda_i$  longueur d'onde de la  $i^{\text{ème}}$  raie caractéristique d'intensité  $J_i$  ( $\lambda_0 < \lambda_i < \lambda_{K_A}$ )

Si l'on connaît la distribution spectrale du tube X utilisé (tableau 0.1) il est possible de calculer l'intensité de fluorescence de l'élément A à l'aide de l'expression

$$P_A \propto C_A \sum_{k=1}^n \frac{\mu_A(\lambda_k) J_0(\lambda_k) \Delta\lambda}{\mu_E(\lambda_k) + 1,6 \mu_E(\lambda_A)} + C_A \sum_i \frac{\mu_A(\lambda_i) J_i}{\mu_E(\lambda_i) + 1,6 \mu_E(\lambda_A)} \quad (0-13)$$

où  $\lambda_k$  correspond au milieu de l'intervalle  $\Delta\lambda$  et où  $n \Delta\lambda = (\lambda_{K_A} - \lambda_0)$ .

0.4.2) Cas où l'élément à doser ne possède pas le numéro atomique le plus élevé :

Nous avons vu que l'intensité totale de fluorescence  $I_A$  était alors la somme d'une intensité primaire  $P_A$  et d'une intensité secondaire  $S_A$ . Pour simplifier l'écriture, nous ne considérerons que



le cas d'une excitation produite par le spectre continu du tube.

Soit un échantillon contenant n éléments j dont les raies de fluorescence se situent en deça de la discontinuité d'absorption de l'élément A on peut écrire :

$$I_A = P_A + \sum_{j=1}^n S_A(j) \quad (0-14)$$

$I_A$  est l'intensité de fluorescence totale

$P_A$  l'intensité de fluorescence primaire de A (suivant l'hypothèse simplificatrice précédente celle produite par le spectre continu du tube).

$S_A(j)$  la somme des intensités de fluorescence secondaires de A provoquées par les radiations émises par les éléments tels que  $\lambda_j < \lambda_{K_A}$ .

L'intensité théorique de fluorescence secondaire a été calculée par plusieurs auteurs GILLAM et HEAL (8), SHERMAN (9), RENAUD (10), SHIRAIWA et FUJINO (11), TERTIAN (12) ayant proposé une relation d'exploitation numérique plus facile nous l'avons retenue. Compte tenu des symboles utilisés l'intensité de fluorescence totale d'un élément A en présence d'un élément renforçant j peut s'exprimer par :

$$I_A = G_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K_j}} (1+h) \frac{\mu_A(\lambda) J_0(\lambda) d\lambda}{\mu_E(\lambda) + 1,6 \mu_E(\lambda_A)} + G_A C_A \int_{\lambda_{K_j}}^{\lambda_{K_A}} \frac{\mu_A(\lambda) J_0(\lambda) d\lambda}{\mu_E(\lambda) + 1,6 \mu_E(\lambda_A)} \quad (0-15)$$

h est donné par :

$$h = \frac{1}{2} E_j \frac{\mu_j(\lambda)}{\mu_A(\lambda)} L_0 \frac{C_j \mu_A(\lambda_j)}{\mu_E(\lambda_j)} \quad (0-16)$$

où  $E_j$  a pour l'élément j la même signification que  $E_A$  pour l'élément A

$$L_0 = \frac{\ln \left( 1 + \frac{\mu_E(\lambda) / \sin \alpha}{\mu_E(\lambda_j)} \right)}{\frac{\mu_E(\lambda) / \sin \alpha}{\mu_E(\lambda_j)}} + \frac{\ln \left( 1 + \frac{\mu_E(\lambda_A) / \sin \beta}{\mu_E(\lambda_j)} \right)}{\frac{\mu_E(\lambda_A) / \sin \beta}{\mu_E(\lambda_j)}} \quad (0-17)$$

Tous les autres termes ont la même signification que dans l'expression (0-11)

Les équations précédentes valent pour une raie de l'élément renforçant.

S'il existe plusieurs raies actives il faut autant de termes de la forme h<sub>j</sub> (fluorescence primaire de la portion λ<sub>0</sub>→λ<sub>k<sub>j</sub></sub> du spectre) qu'il y a de raies, et il y a lieu alors de distinguer 2 cas :

. Celui où les raies actives appartiennent à un même spectre (par exemple les raies K<sub>α</sub> et K<sub>β</sub> du spectre K de j). La portion λ<sub>0</sub>→λ<sub>k<sub>j</sub></sub> reste la même, seules les valeurs E<sub>j</sub> et λ<sub>j</sub> changent.

. Celui où il y a plusieurs spectres intéressés (par exemple L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub>, L<sub>III</sub>). En plus des valeurs de E<sub>j</sub> et λ<sub>j</sub> on a une variation des portions λ<sub>0</sub> - λ<sub>L<sub>j</sub></sub>.

Nous montrerons dans la suite du travail que dans le cas du tube à anticathode de chrome, qui agit surtout par ses raies caractéristiques, les expressions précédentes se simplifient car nous sommes ramenés au cas d'une excitation bichromatique qui ne nécessite plus d'intégration.

#### 0.5) DIFFUSION PAR L'ECHANTILLON

Si une partie du rayonnement issu du tube provoque l'émission de fluorescence, une autre partie est diffusée par l'échantillon. La diffusion peut se faire sans variation de longueur d'onde (dif-

fusion cohérente ou Rayleigh ) ou avec changement de la longueur d'onde (diffusion incohérente ou Compton).

M.QUINTIN, A.MARTIN et F. VIDOT (13) ont exprimé l'intensité diffusée à la longueur d'onde  $\lambda$  par :

$$I_d(\lambda) = D' \left[ \frac{J_o(\lambda) \sum_j \frac{C_j}{A_j} F_j^2}{\mu_E(\lambda) \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right)} + \frac{J_o(\lambda - \Delta\lambda) R \sum_j \frac{C_j}{A_j} (Z_j - \sum \delta_{nj}^2)}{\mu_E(\lambda - \Delta\lambda) + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \mu_E(\lambda)} \right] \quad (0-18)$$

$D'$  constante

$J_o(\lambda), J_o(\lambda - \Delta\lambda)$  : intensités des rayonnements primaires aux longueurs d'onde  $\lambda$  et  $\lambda - \Delta\lambda$ .

$\Delta\lambda$  variation de la longueur d'onde par effet Compton ( $\Delta\lambda = 0,02 \text{ \AA}$ )

$F_j^2, \sum \delta_{nj}^2$  : facteurs de diffusion cohérente et incohérente pour l'élément  $j$

$C_j$  Fraction pondérale de l'élément  $j$

$R$  facteur de recul

$Z_j$  numéro atomique de l'élément  $j$

$A_j$  masse atomique de l'élément  $j$

Les autres termes ont la même signification que dans les paragraphes précédents.

L'intensité d'une raie caractéristique K du tube diffusée de façon cohérente par l'échantillon E peut s'écrire :

$$I_d(\lambda_k) = D \frac{J_o(\lambda_k) F_E^2}{\mu_E(\lambda_k)} \quad (0. 19)$$

$D = D' \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right)}$  est une constante.

$\lambda_k$  est la longueur d'onde de la raie caractéristique  
 $F_E^2$ ,  $\mu_E(\lambda_k)$  sont le facteur de diffusion et le coefficient  
d'absorption massique de l'échantillon pour  
 $\lambda_k$

Pour un échantillon donné on a donc  $I_d(\lambda_k) \propto J_0^2(\lambda_k)$  et si on fait varier les conditions d'alimentation du tube, les variations de  $I_d(\lambda_k)$  sont proportionnelles à celles de  $J_0^2(\lambda_k)$ . Ceci justifie la méthode utilisée pour tracer les droites de la figure (0.5).

**.. chapitre 1 ..**

Aspects Experimentaux

Le but de ce travail étant l'analyse des éléments titane, baryum, silicium, aluminium et magnésium présents simultanément dans un même échantillon, nous dégagerons dans ce chapitre quelques critères d'ordre général qui nous ont guidés dans le choix des conditions opératoires. A cet effet nous envisagerons tour à tour la préparation des échantillons puis les conditions instrumentales (ces dernières étant précisées pour chaque élément dans le chapitre "applications").

### I.1) PREPARATION DES ECHANTILLONS

De par la conception des appareillages, la fluorescence X est essentiellement une méthode d'analyse d'échantillons solides. La difficulté inhérente à l'obtention d'une homogénéité satisfaisante et reproductible de ces derniers, fait que la méthode d'élaboration des perles revêt une importance considérable pour la précision des analyses. La mise au point de la méthode utilisée pour ce travail a nécessité de nombreux essais dont les conclusions permettent une répétition expérimentale sans aléas.

L'oxyde de titane  $TiO_2$  est le constituant de base des pigments de peintures blanches et de ce fait on peut le retrouver à l'état pur dans la phase non solubilisée par l'acide chlorhydrique (voir Introduction). Sa solubilité dans  $Na_2B_4O_7$  et  $Li_2B_4O_7$  qui sont les deux principaux fondants a été notre critère pour le choix de ce dernier.

Le sel de lithium doit être mélangé à un composé vitrifiant ( $SiO_2$   $B_2O_3$ ) pour ne pas cristalliser lors du refroidissement, mais dans ces conditions la viscosité du mélange fondu augmente et son pouvoir de solvataion diminue (des oxydes tels que  $Na_2O$  et  $Li_2O$  produisent les effets contraires). Certains silicates étant utilisés dans les pigments, nous avons employé  $B_2O_3$ . Dans ce cas même pour des faibles teneurs en cet oxyde et une température de fusion de  $1300^\circ$ , la solubilité de  $TiO_2$  n'excède pas 10%. Ce taux étant atteint avec  $Na_2B_4O_7$  et à  $1050^\circ$ , notre choix s'est donc porté sur ce dernier fondant. (Nos conclusions auraient été différentes si  $SiO_2$  avait été le constituant de base, comme pour l'analyse des roches par exemple. Dans ce dernier cas le vitrifiant ( $SiO_2$ ) est apporté par l'échantillon et on peut même se permettre d'ajouter  $Li_2CO_3$  ou  $LiF$  pour améliorer la fluidité des mélanges et abaisser les températures de fusion).

Nos perles sont fabriquées de la manière suivante :

. Une quantité pesée d'échantillon est mélangée à la quantité correspondante de fondant en poudre (1,5 g d'échantillon pour 14,5 g de fondant ou 0,75 g pour 15,25 g suivant la dilution) à l'aide d'un broyeur mécanique en agathe pendant 20 mn. La fusion est réalisée dans un creuset en platine, d'abord sur bec Mecker puis au four (à  $1050^\circ$ ). L'utilisation d'un bec Mecker permet un chauffage progressif qui évite la dispersion de la poudre que provoque une élévation brutale de la température. En même temps, une agitation répétée du creuset favorise l'homogénéisation. Le séjour dans le four dure 50 mn. Ce laps de temps est nécessaire pour assurer la dissolution totale des échantillons.

La masse fondue est ensuite coulée sur une plaque d'aluminium chauffée à  $380^\circ$  par un bec Bunsen. Un anneau de centrage en aluminium

permet d'obtenir des perles de même diamètre (30 mm). Cet anneau doit être mis en place juste avant la coulée faute de quoi la perle éclate. Le chauffage de la plaque est interrompu juste après cette opération.

Les perles ainsi obtenues sont conservées en dessiccateur.

Les problèmes qui concernent la validité de cette préparation seront abordés dans le chapitre III.

## I.2) CONDITIONS INSTRUMENTALES

Outre la sensibilité relativement faible obtenue pour le magnésium les problèmes majeurs sont :

- . La séparation du couple Ti-Ba pour l'analyse de chacun de ces 2 éléments.
- . La séparation de Ti-Ba et Al pour l'analyse de l'aluminium.

### *I.2.1) Excitation*

Les tubes à anticathode d'or et de chrome étant les seuls en notre possession nous avons représenté dans la figure (I.1) la position de leurs raies caractéristiques par rapport aux discontinuités d'absorption des éléments à analyser. L'efficacité d'excitation supérieure du chrome est ainsi mise en évidence ce qui justifie son choix comme anticathode.

### *I.2.2) Système dispersif (cristaux-collimateurs)*

Notre critère de choix du cristal analyseur est la dispersion qui est donnée par :

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta} \quad (1.1)$$



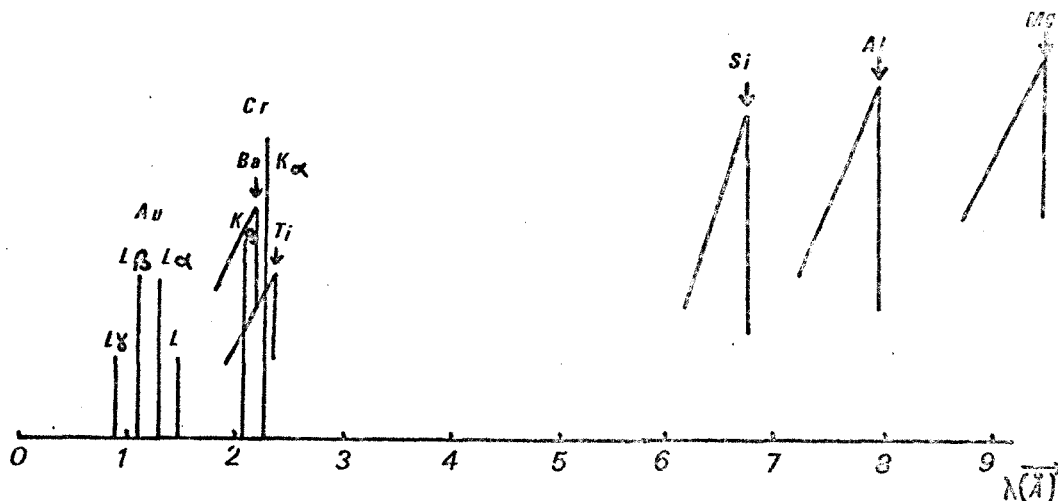


FIG . 1 . 1

position des raies caractéristiques des tubes Au et Cr par rapport au discontinuité d'absorption des éléments analysés

pour des raisons de construction (spectromètre philips Pw 1540, les angles  $2\theta$  de diffraction doivent être compris entre les valeurs limites du tableau (I.1) pour pouvoir utiliser le compteur à flux gazeux, qui est le seul valable pour les éléments légers.

- TABLEAU I . 1 -

	crystal dans l'axe du collimateur d'entrée	crystal incliné de $15^\circ$ par rapport à l'axe du collimateur
limites inférieures	fixé par la longueur du cristal $\approx 5^\circ$	$\approx 16^\circ$
limites supérieures	$\approx 125^\circ$	collimateur fin $\approx 114^\circ$ collimateur court $\approx 117^\circ$

Disposant du matériel suivant :

- . cristaux : LiF 2.20 - LiF 2.0.0 - Ge - PE - ADP - Rb AP
- . collimateurs : 160 $\mu$  - 480  $\mu$

et compte tenu des remarques précédentes les conditions utilisées sont définies dans le tableau suivant :

- T A B L E A U I-2 -

élément	raie	ordre	cristal	collimateur
Ti	K $_{\alpha}$	3	PE	160
Ba	L $_{\beta 2}$	1	LiF 2.2.0	160
Si	K $_{\alpha}$	1	PE	480
Al	K $_{\alpha}$	1	PE	480
Mg	K $_{\alpha}$	1	ADP	160

L'utilisation de la raie K $_{\alpha}$  d'ordre 3 pour le titane s'impose à cause de la mauvaise résolution des raies Ti K $_{\alpha}$  et BaL $_{\alpha}$  .

Le collimateur est choisi expérimentalement en recherchant le meilleur compromis entre l'intensité et la résolution sauf pour l'aluminium où une largeur de fente de 480 $\mu$  est nécessaire (tableau I.1) . La séparation des raies K $_{\alpha}$  de Al et L $_{\alpha}$  de Ba à l'aide du seul cristal analyseur est de ce fait impossible, et si l'utilisation de la discrimination d'énergie apporte une amélioration, elle ne résoud cependant pas entièrement le problème comme le montre le paragraphe suivant .

### I.2.3. ) Détection - discrimination d'énergie (pic de fuite)

Lorsque des photons d'énergie E pénètrent dans un compteur à flux gazeux les amplitudes des impulsions produites se répartissent autour d'une valeur moyenne proportionnelle à  $\frac{E}{e_i}$  , e $_i$  étant

l'énergie d'ionisation du gaz de remplissage (argon dans notre cas).

Quand  $E > E_{K_{Ar}}$  ( $E_{K_{Ar}}$  étant l'énergie d'ionisation de la couche K de l'argon) une partie de ces impulsions possède des amplitudes réparties autour d'une valeur moyenne proportionnelle à :

$$E - E_{K_{Ar}}$$

L'énergie de la raie  $L_{\alpha_1}$  du baryum étant de 4,46 KeV et  $E_{K_{Ar}}$  de 3,20 KeV on aura un "pic de fuite" correspondant à une énergie de 1,26 KeV très proche de celle de la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium  $E = 1,49$  KeV. La figure (I.2) donne pour une tension de compteur constante la répartition des amplitudes pour les raies  $BaL_{\alpha_1}$  et  $AlK_{\alpha}$ .

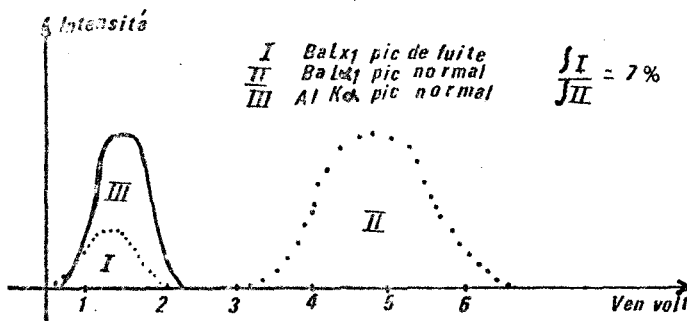


FIG 1.2

répartition énergétique des radiations  $BaL_{\alpha}$  et  $AlK_{\alpha}$

Pratiquement cela se traduit par l'impossibilité de résoudre totalement les raies  $AlK_{\alpha}$  et  $BaL_{\alpha_1}$  à l'aide de la discrimination d'énergie. La résolution à l'aide du cristal étant elle même très faible un système de correction s'avère donc indispensable. Celui-ci est d'autant plus délicat à mettre en oeuvre que la sensibilité pour l'aluminium et le magnésium est relativement faible. Ce sujet sera traité dans le chapitre "résultats".

Pour les composés plus lourds (Ti et Ba) on est par contre obligé d'utiliser une puissance d'excitation assez faible pour ne pas atteindre la saturation du compteur à flux gazeux. Pour un tel compteur, le temps mort est en effet de l'ordre de  $0,5 \times 10^{-6}$  secondes ; et intensité réelle et intensité mesurées sont reliées par :

$$I_R = \frac{I_m}{1 - (0,5 \times 10^{-6}) I_m} \quad (I.2)$$

$I_m$  étant l'intensité mesurée,  $I_R$  l'intensité réelle. C'est la raison pour laquelle nous travaillons avec des intensités maximum de  $10^4$  coups/ seconde ce qui entraîne une erreur inférieure à 0,5 %.

### 1.2.2) Mesure du fond

Pour obtenir les intensités nettes il est nécessaire de mesurer le fond, cette détermination devant être d'autant plus précise que les concentrations et sensibilités sont faibles. Quand on utilise la discrimination d'énergie et quand la raie à analyser n'interfère pas avec d'autres, on peut admettre que la majeure partie du fond provient de la diffusion du rayonnement primaire par l'échantillon (13). L'ouvrage de Bertin (1) récapitule sur ce sujet les nombreuses méthodes susceptibles d'être utilisées. Dans le cadre de nos analyses les raies de Ti et de Si sont bien isolées et leurs intensités suffisamment élevées pour que de faibles variations du fond soient négligeables. En conséquence nous l'avons mesuré une fois pour toutes sur un échantillon constitué de fondant pur à des valeurs de  $2\theta$  correspondant aux angles de diffraction respectifs des raies  $K_\alpha$  émises par ces 2 éléments (ordre = 3 pour Ti).

Dans certains cas, il est nécessaire de connaître le fond avec précision ou tout au moins de vérifier que sa valeur reste constante. Là aussi de nombreuses méthodes ont été proposées en particulier par TERTIAN et GENINASCA (14) pour l'analyse des roches et QUINTIN, VIDOT, MARTIN (13) pour la détermination des traces.

Ainsi pour le magnésium la forte diffusion du cristal d'ADP nous oblige à mesurer le fond à la base de la raie de fluorescence et cela pour chaque échantillon.

Pour la raie  $L_{\beta_2}$  du baryum qui se superpose à un fond intense nous avons vérifié la valeur constante de celui-ci en mesurant sur plusieurs échantillons les variations d'intensité de la raie de diffusion  $K_\alpha$  du chrome. On peut en effet supposer que ces variations sont représentatives de celles du fond.

Nous avons vu enfin que la raie  $K_\alpha$  de Al n'était pas séparée de la raie  $L_\alpha$  d'ordre 3 du baryum et pas totalement isolée de la

raie  $K_{\alpha}$  d'ordre 3 du Ti. Afin de nous affranchir des interférences apportées par cette dernière nous mesurons le fond à une valeur d'angle  $2\theta$  égale à  $2\theta_1 - \Delta \cdot 2\theta_1$  correspond à la raie  $K_{\alpha}$  (3) du titane et  $\Delta$  à la différence angulaire entre cette dernière et la raie de l'aluminium.

**.. chapitre II ..**

Methode de double mesure

II-1) GENERALITES

Une méthode de dilution active (active dilution method) est proposée en 1958 par SHERMAN (15) en vue de corriger certains effets interéléments. Celle-ci reste peu utilisée jusqu'en 1968 date à laquelle TERTIAN (16) en démontre toute l'efficacité pour la correction des effets d'absorption avec la mise au point de ce qu'il nomme d'abord méthode de double dilution puis méthode de "double concentration" ou de "double mesure".

Le principe en est relativement simple. Nous savons que dans le cas d'une excitation monochromatique l'intensité de fluorescence peut s'écrire :

$$I_A = G_A \mu_A(\lambda_i) J_i \cdot \frac{C_A}{\mu_E(\lambda_i) + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \mu_E(\lambda_A)} \quad (\text{II.1})$$

la signification des symboles utilisés étant la même que dans l'avant

propos (expression 0.12) , le produit  $G_A \mu_A(\lambda_i) J_i$  est une constante pour un élément, un appareillage et une raie excitatrice donnés. Dans ces conditions on voit que  $I_A$  serait proportionnelle à la concentration si elle n'était perturbée par le comportement de l'échantillon vis à vis du rayonnement excitateur et de la raie de fluorescence elle-même.

Dans les méthodes de dilution classiques le caractère qui détermine le comportement d'un échantillon est atténué du fait de la faible concentration de celui-ci dans le solvant ou fondant. Dans ce cas le dénominateur de la relation (II.1) devient :

$$\left[ \mu_E(\lambda_i) + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \mu_E(\lambda_i) \right] x + \left[ \mu_F(\lambda_i) + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \mu_F(\lambda_A) \right] [1-x]$$

(II.2)

$\mu_E(\lambda_i)$  et  $\mu_F(\lambda_A)$  sont les coefficients d'absorption massique du fondant pour les longueurs d'onde  $\lambda_i$  et  $\lambda_A$

$x$  est la concentration de l'échantillon. Celle-ci étant faible, l'influence du premier terme de l'expression (II.2) est négligeable.

Dans la méthode de double concentration on mesure en quelque sorte le caractère de l'échantillon par rapport au milieu de dilution qui sert de référence. Cette détermination nécessite que ce caractère ne varie pas avec la concentration de l'échantillon dans le solvant.

Comme nous le verrons par la suite cette hypothèse n'est rigoureusement vraie que dans le cas où le rayonnement excitateur est monochromatique ce qui dans la pratique ne se réalise jamais. Malgré cela la méthode est efficace pour des cas aussi nombreux que variés. TERTIAN (12) l'a confirmé en faisant le calcul pour des rayonnements polychromatiques et dans des cas défavorables. Il a utilisé pour cela les distributions spectrales des tubes données par BIRKS (6). Nous montrerons que dans notre cas la polychromaticité du rayonnement excitateur n'affecte que très peu l'efficacité de la méthode parce que le caractère de l'échantillon est déjà atténué par les dilutions.



Un autre problème rencontré dans la méthode de double mesure est la correction des effets d'exaltation car il ne faut pas oublier que tout ce qui vient d'être dit ne s'applique qu'aux effets d'absorption. Là aussi le sujet a été traité par TERTIAN (12) qui montre que le renforcement d'une intensité peut être fortement atténué voire corrigé en utilisant plus de 2 dilutions. Nous ne nous étendrons pas sur de tels phénomènes car comme nous le verrons, dans notre cas particulier, l'effet renforçant peut être considéré comme négligeable.

Ce chapitre consacré à la théorie de la "double mesure" comprend plusieurs parties :

- . Dans un premier temps nous exposons cette théorie dans le cas simple où le rayonnement excitateur est monochromatique.
- . Ensuite nous envisageons le cas d'un rayonnement polychromatique, lorsque l'élément à analyser possède le numéro atomique le plus élevé, puis lorsqu'il existe des éléments plus lourds dans l'échantillon.
- . Lorsque nous aurons vu pourquoi dans les deux cas la polychromaticité du rayonnement primaire affecte peu le résultat il ne nous restera plus qu'à montrer que les effets d'exaltation sont négligeables dans le cadre de nos analyses.

II-2) EXPOSE DE LA THEORIE DANS LE CAS D'UN RAYONNEMENT MONOCHROMATIQUE

Dans ce qui suit nous nous sommes limités au cas des solutions solides obtenues par dissolution de l'échantillon dans un fondant, mais cela pourrait tout aussi bien s'appliquer dans le cas d'un solvant. Par convention, on appelle la solution solide "spécimen" et on lui affecte les lettres S et S' suivant que l'on désigne respectivement le spécimen le plus concentré et le moins concentré en échantillon.

Ces précisions étant données examinons le cas d'un mélange binaire constitué d'un élément A et d'un fondant ou matrice F de composition chimique constante. Lorsqu'il est soumis à l'action d'un rayonnement monochromatique d'intensité  $J_0(\lambda)d\lambda$  la radiation de fluorescence  $\lambda_A$  émise par A possède une intensité donnée par :

$$dI_A(\lambda) = G_A C_A \frac{\mu_A(\lambda) J_0(\lambda) d\lambda}{\left[ \mu_A(\lambda) + 1,6 \mu_A(\lambda_A) \right] C_A + \left[ \mu_F(\lambda) + 1,6 \mu_F(\lambda_A) \right] [1 - C_A]} \quad (II.3)$$

en posant :

$$K(\lambda) = \frac{\mu_A(\lambda) + 1,6 \mu_A(\lambda_A)}{\mu_F(\lambda) + 1,6 \mu_F(\lambda_A)} \quad (II.4)$$

$dI_A(\lambda)$  peut se mettre sous la forme :

$$dI_A(\lambda) = \frac{dQ_F(\lambda) C_A}{1 + C_A [K(\lambda) - 1]} \quad (II.5)$$

expression dans laquelle nous avons :

$$dQ_F(\lambda) = \frac{G_A \mu_A(\lambda) J_0(\lambda) d\lambda}{\mu_F(\lambda) + 1,6 \mu_F(\lambda_A)} \quad (II.6)$$

$dQ_F(\lambda)$  et  $K(\lambda)$  sont des constantes pour une longueur d'onde, un élément A et une matrice F donnés donc indépendantes de  $C_A$ . Dans ces conditions la représentation graphique de l'expression (II.5) en fonction de  $C_A$  est une hyperbole (figure 2.1). La valeur de la tangente à l'origine s'exprime par la relation :

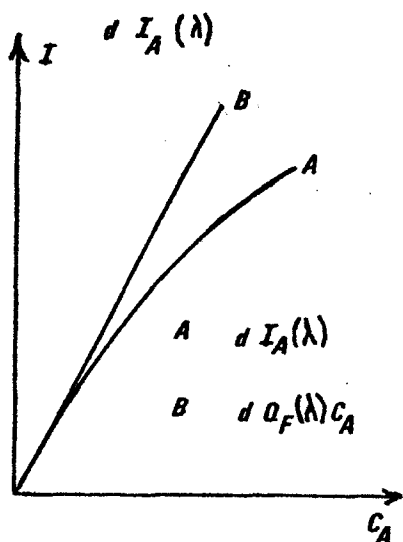


FIG 2.1

*exemple de variation de l'intensité de fluorescence d'un des constituants d'un mélange binaire*

$$\left( \frac{\partial d I_A(\lambda)}{\partial C_A} \right)_{C_A=0} = dQ_F(\lambda) \quad (II.7)$$

La grandeur  $d I'_A(\lambda)$  définie par

$$d I'_A(\lambda) = dQ_F(\lambda) \int dC_A = C_A dQ_F(\lambda) \quad (II.8)$$

est proportionnelle à la concentration  $C_A$ . Nous l'appellerons intensité corrigée.

Considérons maintenant un spécimen S' constitué de l'échantillon E dissout à la concentration X dans un fondant F dont la concentration est (1-x). L'intensité de fluorescence de l'élément A dont

la concentration dans l'échantillon est  $C_A$  donc  $x C_A$  dans le spécimen peut s'écrire :

$$dI_x(\lambda) = \frac{dQ_F(\lambda) \times C_A}{1 + x [K(\lambda) - 1]} \quad (\text{II .9})$$

dans ce cas

$$K(\lambda) = \frac{\mu_E(\lambda) + 1,6 \mu_E(\lambda_A)}{\mu_F(\lambda) + 1,6 \mu_F(\lambda_A)} \quad (\text{II .10})$$

de la même façon que précédemment on définit une intensité corrigée

$$dI'_x(\lambda) = x C_A dQ_F(\lambda) \quad (\text{II .11})$$

En utilisant (II. 9) et (II.11) et en posant  $\Psi(\lambda) = [K(\lambda) - 1]$  on peut écrire :

$$\frac{d I'_x(\lambda)}{d I_x(\lambda)} = 1 + \Psi(\lambda) x \quad (\text{II.12})$$

$\Psi(\lambda)$  est appelé facteur matriciel. Il caractérise le comportement de l'échantillon vis à vis des rayonnements  $\lambda$  et  $\lambda_A$  par rapport au milieu de référence qu'est le fondant. On remarque que dans (II.12)  $\Psi(\lambda)$  est multiplié par le facteur de dilution  $x$  ; et lorsque celui-ci est petit :

$$\frac{d I'_x(\lambda)}{d I_x(\lambda)} \neq 1 \quad (\text{II.13})$$

ce qui signifie que  $d I_x(\lambda)$  est proportionnelle à  $C_A$ . C'est là le principe des méthodes de dilution classiques ou  $\Psi(\lambda) \cdot x \neq 0$ .

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que le cas théorique d'une excitation monochromatique. Nous allons maintenant envisager le cas réel où l'excitation est produite par la totalité du spectre émis par un tube.

### II.3. EXCITATION POLYCHROMATIQUE

Cette fois l'intensité de fluorescence totale de l'élément A est la somme de toutes les contributions du spectre excitateur.

$$I_X = \sum_i d I_X (\lambda_i) = \sum_i \frac{dQ_F(\lambda_i) \times C_A}{1 + \Psi(\lambda_i) \times} \quad (II.14)$$

et l'intensité corrigée totale  $I'_X$  est donnée par :

$$I'_X = \sum_i d I'_X (\lambda_i) \quad (II.15)$$

avec

$$\sum_i d I'_X (\lambda_i) = \times C_A \sum_i d Q_F(\lambda_i) = \bar{Q}_F \times C_A = \sum_i d I_X(\lambda_i) [1 + \Psi(\lambda_i) \times] \quad (II.16)$$

$I'_X$  est donc proportionnelle à  $C_A$  car  $\bar{Q}_F = \sum_i d Q_F(\lambda_i)$  est une constante pour un élément A, un fondant F et  $i$  une distribution spectrale donnés.

Par analogie avec (II.12) on peut définir un facteur matriciel moyen tel que :

$$I'_X = [1 + \Psi(\lambda'_0) \times] \sum_i d I_X(\lambda_i) \quad (II.17)$$

expression qui peut encore s'écrire :

$$[1 + \Psi(\lambda'_0) \times] = \frac{\sum_i d I_X(\lambda_i) [1 + \Psi(\lambda_i) \times]}{\sum_i d I_X(\lambda_i)} \quad (II.18)$$

L'expression (II.17) montre que si l'on connaît  $[1 + \Psi(\lambda'_0) \times]$  et si l'on mesure l'intensité de fluorescence  $I_X = \sum_i d I_X(\lambda_i)$  on peut atteindre  $I'_X$  donc la concentration de l'élément analysé.

Dans ce qui suit, nous verrons donc comment mesurer  $[1 + \varphi(\lambda_0) x]$  d'abord dans le cas simple d'un rayonnement monochromatique ou  $[1 + \varphi(\lambda_0) x] = [1 + \varphi(\lambda) x]$  puis dans le cas plus général d'une distribution spectrale polychromatique.

#### II.4) METHODE DE DOUBLE CONCENTRATION

En reprenant la relation (II.12) (valable pour un spécimen S' constitué de l'échantillon E dissout à la concentration X dans le fondant F de concentration (1-x) on peut écrire :

$$dI'_x(\lambda) = dI_x(\lambda) [1 + \varphi(\lambda) x] = dQ_F(\lambda) x C_A \quad (II.19)$$

Si le même échantillon est dissout dans le même fondant de telle sorte que sa concentration soit nx (n > 1) on obtient un spécimen S et l'intensité de fluorescence de A devient :

$$dI'_{nx}(\lambda) = dI_{nx}(\lambda) [1 + \varphi(\lambda) nx] = dQ_F(\lambda) nx C_A \quad (II.20)$$

Des expressions (II.19) et (II.20) on peut déduire  $\varphi(\lambda)$

$$\varphi(\lambda) = \frac{ndI_x(\lambda) - dI_{nx}(\lambda)}{[dI_{nx}(\lambda) - dI_x(\lambda)] nx} \quad (II.21)$$

Mais  $\varphi(\lambda)$  n'est utile que dans la mesure où il permet d'atteindre les intensités corrigées  $dI'_x$  et  $dI'_{nx}$ , il est donc beaucoup plus simple de l'éliminer entre les 2 expressions (II.19) et (II.20), ce qui conduit aux relations

$$dI'_x(\lambda) = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{dI_{nx}(\lambda) - dI_x(\lambda)}{dI_{nx}(\lambda) - dI_x(\lambda)} = dQ_F(\lambda) x C_A \quad (II.22)$$

$$dI'_{nx}(\lambda) = (n-1) \frac{dI_{nx}(\lambda) - dI_x(\lambda)}{dI_{nx}(\lambda) - dI_x(\lambda)} = dQ_F(\lambda) nx C_A \quad (II.23)$$

d  $I'_x(\lambda)$  et  $dI'_{nx}(\lambda)$  ayant la même signification, et leurs valeurs étant les mêmes à une constante près, à partir de maintenant, nous ne parlerons plus que de  $dI'_{nx}(\lambda)$  ou  $I'_{nx}(\lambda)$  lorsqu'il s'agira d'un rayonnement excitateur polychromatique.

Dans ce cas et compte tenu des relations (II.15) et (II.23) on peut écrire :

$$I'_{nx} = (n-1) \sum_i \frac{dI_{nx}(\lambda_i) \cdot dI_x(\lambda_i)}{dI_{nx}(\lambda_i) - dI_x(\lambda_i)} = \bar{Q}_F \cdot n \cdot C_A \quad (\text{II.24})$$

mais  $I'_{nx}$  qui est appelée intensité corrigée théorique (car elle est proportionnelle à la concentration) n'a aucune utilité pratique puisqu'on ne peut la mesurer expérimentalement. En effet, on ne peut dissocier les différentes contributions du spectre primaire. Seules peuvent être déterminées les intensités totales c'est à dire :  $\sum dI_{nx}(\lambda_i)$  et  $\sum dI_x(\lambda_i)$ . Néanmoins, si on ne peut atteindre  $I'_{nx}$  on peut tenter de l'estimer et discuter de cette estimation. Posons pour cela et par analogie avec (II.24) :

$$\hat{I}'_{nx} = (n-1) \frac{\sum dI_{nx}(\lambda_i) \cdot \sum dI_x(\lambda_i)}{\sum dI_{nx}(\lambda_i) - \sum dI_x(\lambda_i)} \quad (\text{II.25})$$

$\hat{I}'_{nx}$  qui est appelée intensité pseudo corrigée peut être déterminée expérimentalement, n'étant connu,  $\sum dI_{nx}(\lambda_i)$  et  $\sum dI_x(\lambda_i)$  étant les intensités de fluorescence mesurables de l'élément A dans les spécimens S et S'.

Si intensité pseudo corrigée et intensité corrigée théorique sont égales, ou très peu différentes on peut écrire :

$$\hat{I}'_{nx} \neq I'_{nx} = \bar{Q}_F \cdot n \cdot C_A \quad (\text{II.26})$$

$\hat{I}'_{nx}$  pouvant être déterminé expérimentalement nous avons cette fois un moyen d'atteindre une grandeur proportionnelle à la concentration  $C_A$ . Le problème reste donc de savoir si on a le droit de poser l'éga-

lité (II.26)

De même que pour  $I'_x$  on pouvait écrire d'après (II.15) et (II.17)

$$I'_x = \left[ 1 + \overline{\mathcal{P}}(\lambda'_0) x \right] \Sigma dI_x(\lambda_i) = \overline{Q}_F x C_A \quad (\text{II.27})$$

il est possible de trouver pour  $I'_{nx}$  une expression semblable :

$$I'_{nx} = \left[ 1 + \overline{\mathcal{P}}(\lambda_0) nx \right] \Sigma dI_{nx}(\lambda_i) = \overline{Q}_F nx C_A \quad (\text{II.28})$$

et d'écrire  $\hat{I}'_{nx}$  sous la forme suivante :

$$\hat{I}'_{nx} = (n-1) \cdot \frac{\overline{Q}_F nx C_A}{(n-1) + \left[ \overline{\mathcal{P}}(\lambda'_0) - \overline{\mathcal{P}}(\lambda_0) \right] nx} \quad (\text{II.29})$$

Cette dernière relation montre que  $\hat{I}'_{nx} = \overline{Q}_F nx C_A$  si  $\overline{\mathcal{P}}(\lambda_0) = \overline{\mathcal{P}}(\lambda'_0)$

### II.5) CONDITIONS DE VALIDITE DE LA DOUBLE MESURE DANS LE CAS D'UNE EXCITATION POLYCHROMATIQUE - INFLUENCE DE LA DILUTION

Précédemment, nous avons défini  $\overline{\mathcal{P}}(\lambda)$  dans le cas d'une excitation monochromatique et nous l'avons appelé facteur matriciel. D'après l'expression (II.18) on a :

$$\overline{\mathcal{P}}(\lambda'_0) = \frac{\Sigma dI_x(\lambda_i) \left[ \overline{\mathcal{P}}(\lambda_i) \right]}{\Sigma dI_x(\lambda_i)} \quad (\text{II.30})$$

$\overline{\mathcal{P}}(\lambda'_0)$  est donc la moyenne pondérée par les intensités de fluorescence correspondante des facteurs matriciels pour chaque longueur d'onde du spectre excitateur.

Il est évident que pour  $\left[ 1 + \overline{\mathcal{P}}(\lambda_0) nx \right]$  on peut écrire une expression analogue à (II.18) :



$$\left[ 1 + \varphi(\lambda_0)nx \right] = \frac{\sum dI_{nx}(\lambda_i) \left[ 1 + \varphi(\lambda_i) nx \right]}{\sum dI_{nx}(\lambda_i)} \quad (\text{II.31})$$

donc à (II. 30 )

$$\varphi(\lambda_0) = \frac{\sum dI_{nx}(\lambda_i) \left[ \varphi(\lambda_i) \right]}{\sum dI_{nx}(\lambda_i)} \quad (\text{II. 32})$$

L'égalité entre  $\varphi(\lambda_0)$  et  $\varphi(\lambda'_0)$  entraîne donc celle des expressions (II. 30 ) et (II. 32 ) . Pour savoir dans quelles conditions cela est réalisable envisageons le cas d'un rayonnement bichromatique. On peut alors écrire :

$$\frac{dI_{nx}(\lambda_1)\varphi(\lambda_1) + dI_{nx}(\lambda_2)\varphi(\lambda_2)}{dI_{nx}(\lambda_1) + dI_{nx}(\lambda_2)} = \frac{dI_x(\lambda_1)\varphi(\lambda_1) + dI_x(\lambda_2)\varphi(\lambda_2)}{dI_x(\lambda_1) + dI_x(\lambda_2)} \quad (\text{II. 33})$$

ce qui entraîne :

$$\frac{dI_{nx}(\lambda_1)}{dI_x(\lambda_1)} = \frac{dI_{nx}(\lambda_2)}{dI_x(\lambda_2)} = \frac{n \left[ 1 + \varphi(\lambda_1) x \right]}{1 + \varphi(\lambda_1) nx} = \frac{n \left[ 1 + \varphi(\lambda_2) x \right]}{1 + \varphi(\lambda_2) nx}$$

relation qui dans le cas d'une excitation polychromatique (II. 34 ) conduit à :

$$H(\lambda) = \frac{n \left[ 1 + \varphi(\lambda_i) x \right]}{1 + \varphi(\lambda_i) nx} = k \quad (\text{II. 35})$$

k restant constant quel que soit  $\lambda_i$ .

L'expression (II. 34 ) conduit à l'égalité  $\varphi(\lambda_1) = \varphi(\lambda_2)$  ce qui pour (II. 35 ) correspond à  $\varphi(\lambda_i) = \text{Cte}$ .

Les variations des facteurs matriciels en fonction de la longueur d'onde sont donc représentatives de la différence entre les

intensités corrigées théoriques et pseudo corrigées. Cependant, comme nous l'avons annoncé en tête de chapitre la constance de  $(\lambda_i)$  n'a pas besoin d'être rigoureuse pour entraîner l'égalité:  $I'_{nx} = \hat{I}'_{nx}$  car celle du rapport (II.35) suffit. Or dans  $H(\lambda)$ ,  $\varphi(\lambda_i)$  étant multiplié par  $nx$  ( $nx < 1$ ) ; ses variations sont atténuées par la dilution et sauf cas très défavorable la fonction  $H(\lambda)$  est pratiquement constante c'est à dire que  $I'_{nx} = \hat{I}'_{nx}$ .

Dans le but de montrer l'influence de la dilution  $x$  et du facteur de dilution  $n$  sur la validité de la méthode de double mesure dans le cas d'une excitation polychromatique nous avons représenté dans la figure (2.2) les variations de  $H(\lambda)$  en fonction de  $\varphi(\lambda)$  pour différentes valeurs de  $n$  et  $x$ .

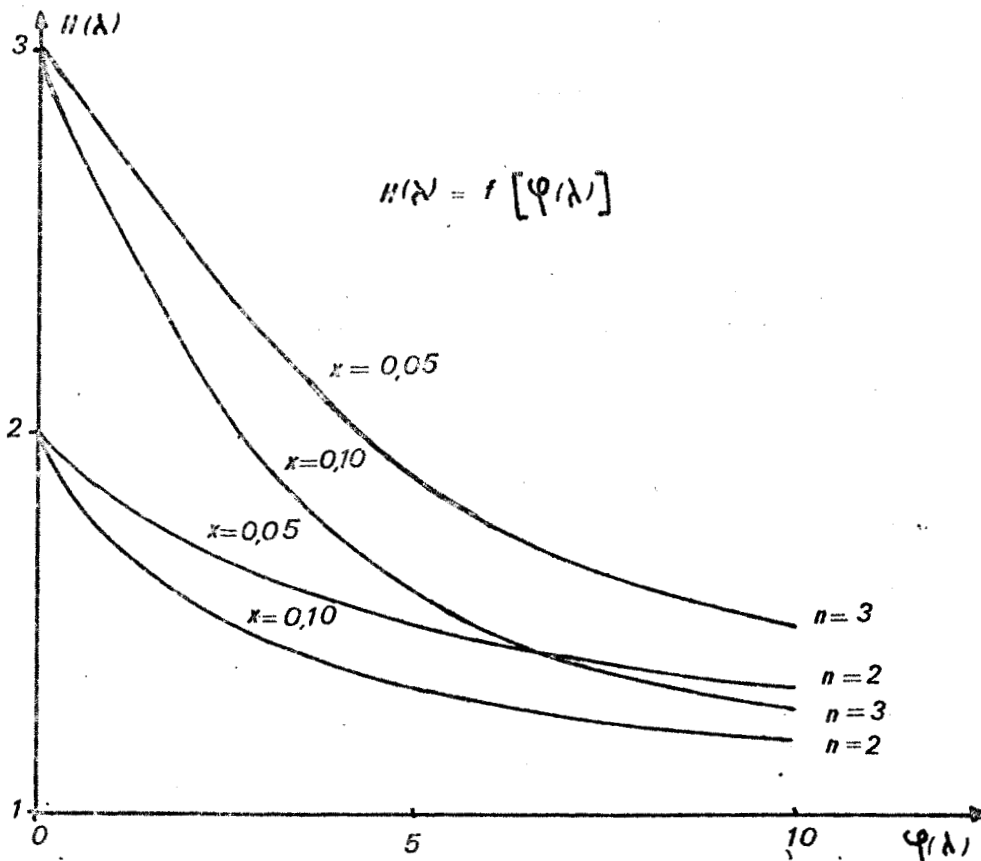


FIG 2.2

variation de  $H(\lambda)$  en fonction du facteur matriciel  $\varphi(\lambda)$

Pour des valeurs de  $\varphi(\lambda)$  inférieures à 10,  $H(\lambda)$  varie d'autant moins que  $n$  et  $x$  sont petits. En effet, plus la dilution est grande ( $x$  petit) plus le caractère de l'échantillon est atténué ; de même plus les spécimens  $S$  et  $S'$  sont semblables ( $n$  petit), plus leurs facteurs matriciels ont de chances d'être identiques. Dans le cas où  $\varphi(\lambda)$  est grand ( $> 10$ ) le caractère de l'échantillon est très peu altéré par la dilution ce qui rend  $H(\lambda)$  insensible aux variations de  $\varphi(\lambda)$  quels que soient  $n$  et  $x$ .

Après ces quelques aspects théoriques de caractère général, nous allons prendre deux exemples tirés de nos analyses. Le premier concerne des spécimens contenant de l'oxyde de titane et du fondant. Le titane qui est l'élément analysé possède le numéro atomique le plus élevé. Dans le second nous verrons le comportement d'un échantillon constitué de  $TiO_2$  et  $BaSO_4$  l'élément dosé étant toujours le titane.

#### II.6) DISCUSSION DE LA VALIDITE DE LA METHODE DE DOUBLE MESURE DANS LE CAS DES ELEMENTS LEGERS :

On a vu que la méthode de double mesure consiste à préparer deux spécimens à partir du même échantillon à des concentrations différentes  $x$  et  $nx$  dans le fondant. La mesure des intensités de fluorescence sur chaque perle permet de calculer une intensité pseudo corrigée du type :

$$\hat{I}'_{nx} = (n-1) \frac{I_{nx} I_x}{I_{nx} - I_x}$$

$n$  est le facteur de dilution ;  $I_{nx}$  et  $I_x$  sont respectivement les intensités de l'élément analysé dans les spécimens  $S$  et  $S'$ .

Lorsque l'excitation est polychromatique  $\hat{I}'_{nx}$  est proportionnelle à la concentration de l'élément dosé quand la fonction  $H(\lambda)$  précédemment définie varie peu, ce qui est souvent le cas. Pour illustrer cela par un exemple considérons un échantillon de  $TiO_2$  pur dissous dans le tétraborate de sodium aux concentrations  $x = 0,0281$  et  $nx = 0,0562$ , le rapport de dilution pour les spécimens ainsi obtenus est de 2. A l'aide des tables donnant les coefficients d'ab-

sorption massique on peut calculer les facteurs matriciels  $\Psi(\lambda)$  et  $H(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde, ce qui permet de tracer les courbes de la figure (2.3.)

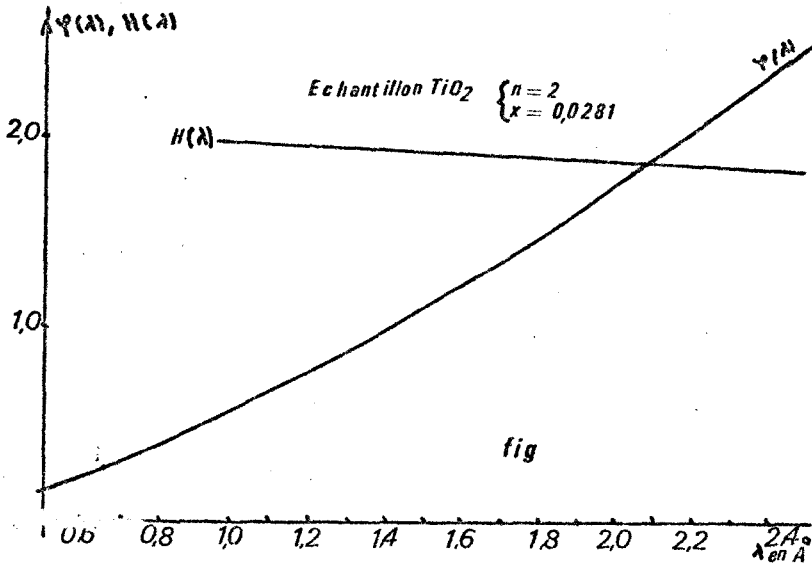


FIG 2.3

variations de  $H(\lambda)$  et  $\Psi(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde pour un échantillon de  $TiO_2$  pur dissous dans  $Na_2B_4O_7$ .

On remarque que malgré une variation de  $\Psi(\lambda)$  importante  $H(\lambda)$  reste constante. D'autre part  $\Psi(\lambda)$  étant une fonction continue dans l'intervalle considéré  $H(\lambda)$  l'est aussi.

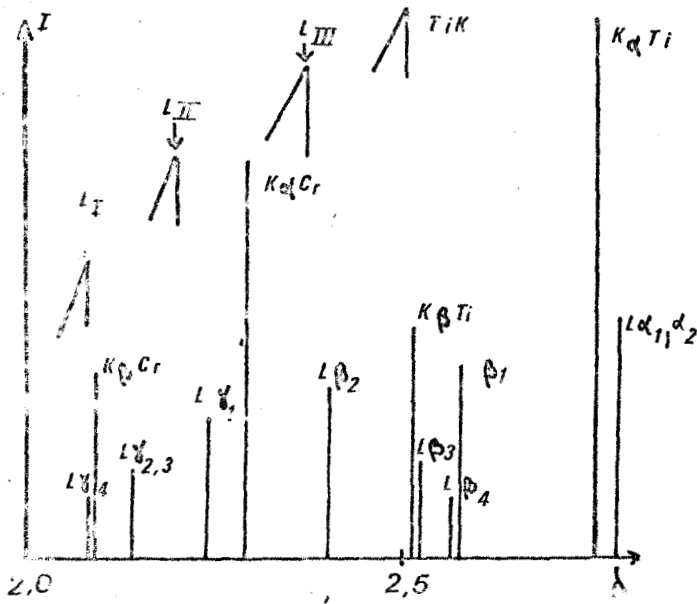
Si nous considérons maintenant un échantillon où l'élément analysé ne possède pas le numéro atomique le plus élevé tel un mélange  $TiO_2$ ,  $BaSO_4$  il faut envisager l'importance des effets d'exaltation. L'efficacité des raies du baryum pour le titane étant importante un tel mélange représente dans le cadre de nos analyses un des cas les plus favorables aux effets de renforcement. Si nous montrons que ceux-ci sont négligeables cette conclusion sera pratiquement applicable à tous les types d'échantillons que l'on rencontre dans les pigments de peinture blanche.

Pour déterminer l'importance de l'exaltation nous avons choisi pour exemple un mélange constitué de 60% de  $TiO_2$  et 40% de  $BaSO_4$  dissous à la concentration  $n_x = 0,0937(5)$  dans  $Na_2B_4O_7$ .

A l'aide de la figure (2.4) on voit que le Ti peut être excité par différentes raies du baryum, la plus efficace étant la radiation

$L_{\beta 2}$ ,  $L_{\alpha}$  et  $L_{\beta 1}$  se situant au delà de la discontinuité du titane. Par ordre d'importance viennent ensuite les raies  $L_{\gamma 1}$ ,  $L_{\gamma 2}$ ,  $L_{\gamma 3}$  et  $L_{\gamma 4}$  mais leur action peut être négligée car l'efficacité de  $L_{\beta 2}$  est encore accrue par le fait qu'elle correspond à une transition sur le niveau  $L_{III}$  qui est le seul excité par tout le spectre de l'anticathode de chrome.

FIG 2.4



Position des raies du baryum et du titane par rapport à leurs discontinuités d'absorption

Tout ceci est résumé dans le tableau (2.1).

Raie	Niveau excité	Excitation	Efficacité d'exaltation
$L_{\beta 2}$	$L_{III}$	Spectre blanc Cr $K_{\beta}$ Cr $K_{\alpha}$	
$L_{\gamma 1}$	$L_{II}$	spectre blanc Cr $K_{\beta}$	$L_{\gamma 1} < L_{\gamma 2}$
$L_{\gamma 2}-L_{\gamma 3}-L_{\gamma 4}$	$L_I$	spectre blanc	$L_{\gamma i} < L_{\gamma 1}$ $i=2.3.4.$

- Colonne I : raies du baryum provoquant des effets de renforcement  
( $\lambda < \lambda_k \text{Ti}$ )
- Colonne II : Niveaux d'excitation correspondant
- Colonne III : Partie de spectre du tube chrome participant à l'ionisation de ces niveaux d'énergie.
- Colonne IV : Efficacité d'excitation des radiations en fonction de leur position par rapport à la discontinuité d'absorption de Ti.

Dans ces conditions, le calcul des intensités de fluorescence primaire  $P_A$  et secondaire  $S_A$  se simplifie et on obtient :

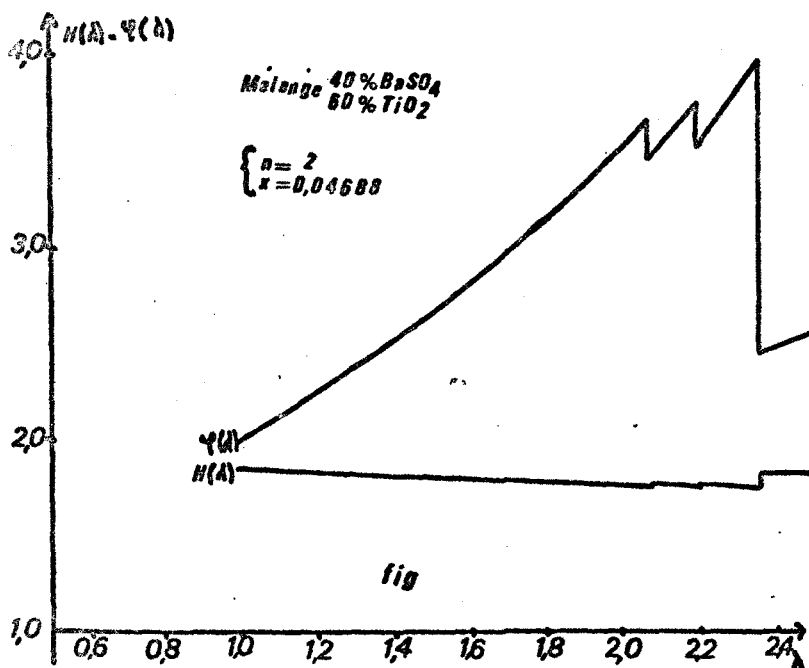
$$I_A = G_A C_A (1+h_1) \frac{\mu_A(\lambda_1) J_1}{\mu_E(\lambda_1)+1,6\mu_E(\lambda_A)} + (1+h_2) \frac{\mu_A(\lambda_2) J_2}{\mu_E(\lambda_2)+1,6\mu_E(\lambda_A)} \quad (\text{II. 37})$$

$\lambda_1$  et  $\lambda_2$  étant les longueurs d'onde respectives des raies  $\text{CrK}\beta$  et  $\text{CrK}\alpha$ ,  $J_1$  et  $J_2$  leurs intensités.

Connaissant les coefficients d'absorption massique et les rendements de fluorescence on trouve  $h_1 = 0,0033$  et  $h_2 = 0,0036$ .

En prenant pour intensité  $J_1$  et  $J_2$  les valeurs données par BIRKS (tableau I.1) on obtient :  $I_A = 15018$  et  $P_A = 14964$ , soit un écart très faible qui montre que la contribution de la fluorescence secondaire dans ce cas particulier est faible.

Dans le cas d'un spécimen  $\text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\varphi(\lambda)$  était une fonction continue, dans le cas présent comme le titane ne possède pas le numéro atomique le plus élevé le coefficient d'absorption massique de l'échantillon présente des discontinuités entre  $\lambda_0$  et  $\lambda_k \text{Ti}$ .  $\varphi(\lambda)$  n'est donc plus une fonction continue malgré cela comme le montre le figure (2.4) ses variations sont atténuées dans  $H(\lambda)$ .



Variation de  $\Psi(\lambda)$  et  $H(\lambda)$   
 pour un échantillon  
 (60 %  $TiO_2$  - 40 %  $BaSO_4$ )  
 dissous dans  $Na_2B_4O_7$   
 $x = 0,04688$   
 $n = 2$

fig

Il faut donc s'attendre à ce que intensités corrigées théoriques et pseudo corrigées soient peu différentes. Nous l'avons vérifié par le calcul en nous servant pour cela du tableau (1.1). On a reporté dans (2.2) les valeurs des intensités de fluorescence des spécimens S et S' les intensités corrigées et pseudo corrigées ainsi que la différence exprimée en % entre ces deux valeurs, cela en considérant tour à tour le spectre continu du tube, les raies caractéristiques et la somme des 2 excitations ( $\Sigma$ ).

Excitation	$\Sigma I_x$	$\Sigma I_{nx}$	$\Sigma I'_{nx}$	$\hat{I}'_{nx}$	$\Delta \%$
Rayonnement blanc	908	1623	2068	2065	0,16%
Cr K $\beta$	1076	1887	2503	2503	0
Cr K $\alpha$	7518	13077	17685	17685	0
$\Sigma$	9502	16587	22257	22249	0,05%

- T A B L E A U (2.2) -

Comme prévu on remarque que les différences sont négligeables et que la majeure partie de l'intensité de fluorescence a pour origine les raies caractéristiques du tube.

En conclusion, nous avons vu que deux types d'erreurs pouvaient accompagner la méthode de "double mesure".

- . celles dues aux effets d'exaltation
- . celles dues à la polychromaticité du rayonnement excitateur.

TERTIAN (12) a montré que dans la majorité des cas les erreurs étaient négligeables et nous l'avons nous mêmes vérifié par le calcul sur les exemples pris dans le cadre de nos analyses.

Néanmoins, avant de passer aux vérifications expérimentales, il convient de déterminer "l'erreur pratique" commise en utilisant cette méthode.

Il est en effet nécessaire de préparer deux échantillons , de mesurer deux intensités et de les combiner sous la forme d'un rapport produit d'intensités / différence d'intensité ce qui doit entraîner une augmentation des erreurs aléatoires donc diminuer la précision de l'analyse.



**.. chapitre III ..**

**Erreurs de Mesure**

BIBLIOGRAPHIE GENERALE UTILISÉE : (17)-(18)-(19)-(20)-(21)-(22)-(23)

Lorsqu'on analyse des éléments légers les facteurs matriciels  $\Psi(\lambda_0)$  sont peu différents de l'unité ce qui rend les effets interéléments faibles et dans certains cas négligeables, car inférieurs aux erreurs de mesures. Celles-ci devront donc être déterminées pour juger de l'utilité d'une méthode de correction et cela avec d'autant plus de soin que les corrections à apporter seront faibles. Ceci reste d'ailleurs vrai pour tout type d'analyses, une valeur donnée même précise, ne pouvant être fiable que si sa précision est clairement définie.

Un résultat analytique intervient généralement après une série d'opérations chacune d'elle aggravant plus ou moins l'incertitude finale. Le problème est donc de déterminer cette dernière après avoir mesuré l'importance de toutes ses composantes. Dans la méthode classique du calcul d'incertitude on ajoute les différentes contributions de façon à obtenir une valeur maximum ne pouvant être dépassée, ce qui peut mener à de graves surestimations des fluctuations du résultat final. L'intérêt d'une méthode statistique est qu'elle permet de faire correspondre à chaque intervalle d'incertitude la probabilité

pour un résultat d'analyse de s'y trouver.

L'objet de ce chapitre est après quelques considérations d'ordre général sur les erreurs, de déterminer ces dernières dans le cadre des méthodes de simple et double mesure. Afin de ne pas surcharger l'écriture par des rappels de statistiques qui ne sauraient être qu'incomplets nous justifierons certains calculs en nous référant aux ouvrages spécialisés correspondants.

### III - 1) CONSIDERATIONS D'ORDRE GENERAL SUR LES ERREURS

Le calcul d'incertitude utilisant un vocabulaire spécifique, il est nécessaire en entamant ce chapitre, de définir certaines expressions et en particulier ce que l'on entend par "erreurs aléatoires" et "spécifiques".

Soit une grandeur  $Y$  que l'on estime par  $y - \alpha_T = (y - Y)$ , l'erreur totale sur l'estimation, est la somme de deux contributions :

- . l'erreur aléatoire (ou fluctuation) :  $\alpha_A = y - \bar{y}$
- . l'erreur systématique :  $\alpha_S = \bar{y} - Y$

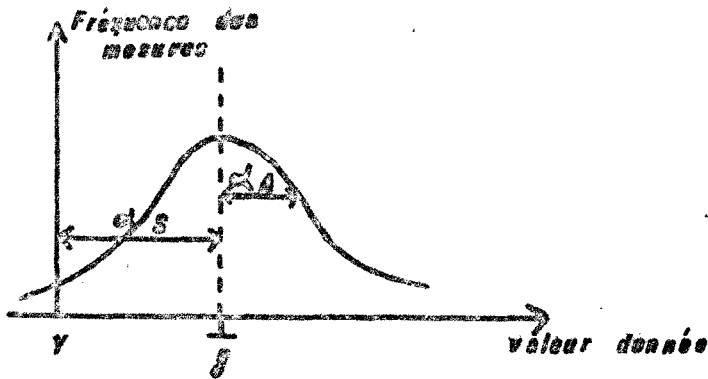
$\bar{y}$  étant la moyenne d'un grand nombre de mesures, On peut caractériser  $\alpha_A$  par l'écart type

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}} \quad (\text{III.1})$$

où  $n$  est le nombre de mesures et  $y_i$  la valeur donnée par la  $i^{\text{ème}}$  mesure.

Nous avons schématisé toutes ces définitions dans la figure (3.1) valable pour un grand nombre de mesures et qui représente leurs fréquences en fonction des valeurs qu'elles donnent.

FIG 3.1



distribution des mesures  
autour d'une valeur moyenne

Plus la dispersion  $\alpha_A$  est faible, plus une mesure est précise, et pour qu'elle soit exacte il faut que  $\alpha_s = 0$ . On admet qu'en matière d'erreur la variable  $\alpha_A$  suit une loi normale (ou de Laplace Gauss) de moyenne nulle ce qui se traduit pour une mesure par la propriété d'avoir

- . 68% de chances d'être comprise dans l'intervalle  $\bar{y} \pm \sigma_A$
- . 95% de chances d'être comprise dans l'intervalle  $\bar{y} \pm 2\sigma_A$
- . 99% de chances d'être comprise dans l'intervalle  $\bar{y} \pm 3\sigma_A$

La nécessité d'exprimer des fluctuations par un écart type peut poser des problèmes lorsque la mesure s'effectue sur un appareil à cadre (galvanomètre par exemple) ; par contre en fluorescence X on est amené tout naturellement à utiliser ce langage à cause de la dispersion naturelle des comptages quantiques. Lorsque l'on compte N impulsions la dispersion est donnée par  $\sigma_N = \sqrt{N}$  et l'erreur relative devient :

$$\epsilon_N = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{III.2})$$

comme la grandeur utilisée est l'intensité (nombre d'impulsions/seconde) il faut exprimer l'erreur relative sur cette dernière par :

$$\epsilon_I = \epsilon_N = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \text{d'où} \quad \sigma_I = \sqrt{\frac{I}{T}} \quad (\text{III.3})$$

I étant l'intensité, T le temps de comptage connu sans erreur tels que  $IT = N$ .

D'après l'expression (III.2) on voit que l'erreur relative  $\epsilon_N$  diminue lorsque N augmente, par conséquent, pour une intensité donnée, lorsque le temps de comptage s'allonge. On assiste au même phénomène lorsque le nombre de mesures augmente ; en effet on sait que la variance (le carré l'écart type) de la somme de 2 variables aléatoires indépendantes est égale à la somme des variances respectives de ces dernières.

$$\sigma^2 (X + Y) = \sigma^2 (X) + \sigma^2 (Y) \quad (\text{III.4})$$

Lorsqu'on applique ce résultat à la moyenne d'une série de n mesures identiques, on obtient :

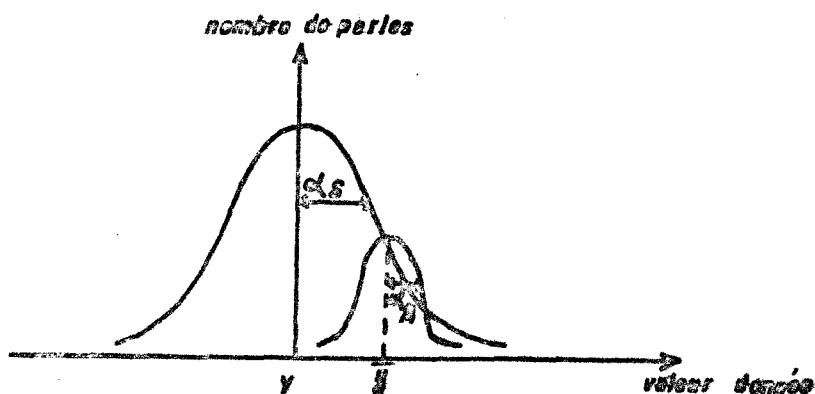
$$\sigma \left( \frac{\sum y_i}{n} \right) = \frac{\sigma (y_i)}{\sqrt{n}} \quad (\text{III.5})$$

La dispersion se resserre et une moyenne de 2 mesures a 68% de chances d'être comprise dans l'intervalle  $\bar{y} \pm \frac{\sigma_A}{\sqrt{2}}$ , 95% pour l'intervalle  $\bar{y} \pm \frac{2\sigma_A}{\sqrt{2}}$  et ainsi de suite.

Pour expliquer l'origine des erreurs systématiques ( $\alpha_S$ ) et aléatoire ( $\alpha_A$ ) examinons l'exemple de l'analyse d'une perle par fluorescence X. Dans ce cas  $\alpha_A$  provient de la dispersion des comptages quantiques et  $\alpha_S$  peut être due à une mauvaise homogénéité du spécimen considéré. Si l'augmentation du temps de mesure ou ce qui revient au même du nombre des mesures, permet de diminuer  $\alpha_A$ , il n'en est pas de même pour  $\alpha_S$  qui est propre à la perle analysée et qui ne change pas.

Pour améliorer l'exactitude ou ce qui est peut être plus important détecter l'inexactitude il conviendra de répéter l'opération de préparation. Dans ces conditions la figure (3.1) n'est donc qu'une composante du schéma représenté par la figure (3.2).

FIG 3.2



fluctuation des mesures  
autour de la valeur exacte

Si on généralise l'exemple à une série d'opérations successives, l'erreur apportée par une opération apparaîtra comme aléatoire lorsque l'on répétera cette dernière, et systématique lorsque l'on considérera l'opération suivante. Cette dernière remarque fait apparaître la difficulté que représente la détermination d'une erreur globale, mais généralement on se limite à 2 ou 3 de ses composantes, les autres pouvant être négligées. On a vu que l'importance d'une composante était définie par un écart type qui peut être estimé en utilisant la formule (III.1). La qualité de cette estimation est d'autant plus grande que  $n$  est élevé (On utilise les symboles  $\sigma$  lorsqu'il s'agit d'une valeur vraie et  $s$  pour la valeur estimée de l'écart type). Pour s'en rendre compte, on peut examiner la figure (3.3) où nous avons représenté les variations de l'écart type estimé  $s$  en fonction de  $n$ . Pour cela nous nous sommes servi du fait que la quantité :

$$\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{\sigma^2} \quad \text{suit une loi en } \chi^2 \quad (\sigma^2 \text{ étant la variance vraie)} [24]$$

On remarque que pour  $n = 10$ , l'écart type réel  $\sigma$  se situe dans l'intervalle  $0,7 s$  à  $1,8 s$  ( $s$  étant la valeur trouvée pour  $n=10$ ) avec une probabilité de 95%, celui ci se resserrant lorsque le nombre de données  $n$  augmente.

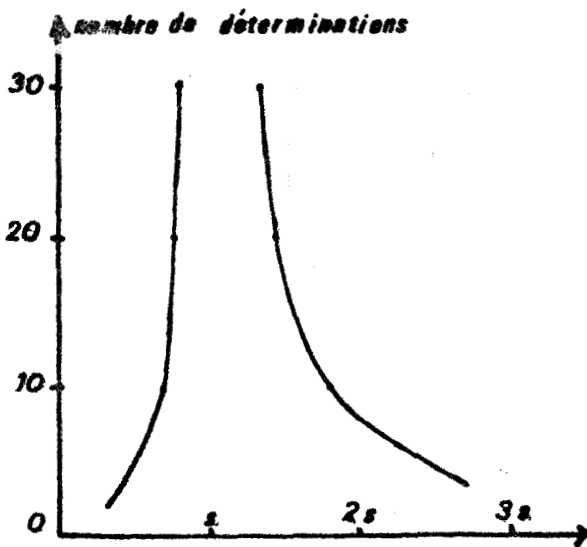


FIG 3.3

fiabilité de l'écart type estimé  
en fonction du nombre de  
mesures

L'origine de ce phénomène réside dans le fait que plus l'échantillon de données est petit moins il est représentatif de la population totale (une des conséquences est que les estimations statistiques d'un laboratoire seront d'autant plus fiables qu'il traitera un grand nombre d'informations).

Lorsqu'un résultat d'analyse est celui d'une série d'opérations il est bien sûr hors de question de répéter celles-ci pour déterminer l'incertitude finale. La solution consiste donc à estimer une fois pour toute les erreurs inhérentes à chaque opération et à s'arranger pour qu'elles restent constantes. Pour savoir comment associer les différentes contributions prenons l'exemple d'une fonction  $Z=f(x,y)$  où  $x$  et  $y$  sont connus avec des erreurs faibles d'écart type  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$ , la variance de  $Z$  est du type (25).

$$\sigma^2(Z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + 2\rho \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \sigma_x \sigma_y \quad (\text{III.6})$$

$\rho$  est le coefficient de corrélation (26) qui a en quelque sorte la même signification pour des phénomènes probabilistes, que la pente d'une droite dans une relation fonctionnelle.

Lorsque les erreurs sont indépendantes et c'est le cas en fluo-

rescence X des erreurs de préparation et de mesure  $\rho=0$  et

$$\sigma^2(Z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 \quad (\text{III.7})$$

comme les erreurs sur x et y sont gaussiennes l'erreur sur Z l'est aussi. Si on considère l'exemple simple d'une fonction  $I_T = I_1 - I_2$  ; on a d'après (III.7) :

$$\sigma^2(I_T) = \sigma^2(I_1) + \sigma^2(I_2) \quad (\text{III.8})$$

pour  $\sigma(I_1) = 100$  et  $\sigma(I_2) = 50$ , on obtient  $\sigma(I_T) = 112$  soit une augmentation qui n'est que de 12% par rapport à  $\sigma(I_1)$ . Cette remarque peut être importante lorsqu'il s'agit de négliger des erreurs par rapport à d'autres ; de même on s'aperçoit qu'il serait inutile de vouloir diminuer  $\sigma(I_2)$  si  $\sigma(I_1)$  restait constant.

D'après le calcul précédent les fluctuations de  $I_T$  seront comprises dans le domaine  $I_T \pm 336$  (avec 1 chance sur 100 de se tromper), avec la méthode classique nous aurions utilisé :

$$\Delta Z = \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y \quad (\text{III.9})$$

et trouvé  $\Delta Z = 450$  car il aurait fallu prendre  $\Delta x = 300$  et  $\Delta y = 150$  qui sont des fluctuations maximum de x et y (correspondant à  $3\sigma$ ).

### III.2) APPLICATION A LA FLUORESCENCE X

Nous avons classé les erreurs en trois groupes qui concernent : la préparation des échantillons, les mesures et l'appréciation de celles-ci. Mais avant de passer en revue ces différents types d'erreurs précisons ce que nous entendons par ces termes. Il s'agit de fluctuations représentant quelques dixièmes de pourcent d'un résultat, étant conscient que des erreurs plus grandes peuvent être sinon mesurées au moins détectées par des moyens plus simples que les statistiques.



### III.2.1) Préparation des échantillons

Lors de la préparation d'une perle les pesées de l'échantillon et du fondant peuvent introduire des erreurs que l'on néglige généralement. Il faut rechercher les sources de fluctuations parmi les différentes causes que sont :

- . l'homogénéité du spécimen
- . la qualité de la surface présentée au rayons X
- . le comportement de l'échantillon aux hautes températures
- . l'existence ou non de micro cristaux.

Ces erreurs inhérentes à la préparation ne peuvent généralement pas être dissociées des fluctuations introduites par l'opération mise en place de l'échantillon, ces dernières dépendant de la qualité de l'appareil. Par exemple si on utilise plusieurs porte échantillons leurs réponses peuvent être légèrement différentes, de même la reproductibilité du vide peut ne pas être rigoureusement parfaite.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, il faut pour calculer l'erreur globale déterminer l'incertitude apportée par la préparation. Il est pour cela indispensable de répondre à deux questions :

- . l'incertitude peut elle être considérée comme identique pour tous les éléments ?
- . Est-elle indépendante des concentrations ?

Compte tenu du degré d'exactitude de nos estimations et des gammes de concentrations envisagées la réponse est positive dans les 2 cas.

Voyons de quelle manière on aboutit à ces conclusions :

Quand on détermine l'intensité de fluorescence d'un élément quelconque sur un échantillon dont la préparation est entachée d'une erreur, celle-ci n'apparaîtra pas, même si on répète les mesures car elle est alors du type systématique. D'autre part si nous effectuons une mesure sur plusieurs échantillons identiques, l'écart type sera la résultante de l'erreur sur la préparation et sur la mesure. Pour pouvoir discerner chacune de ces contributions il sera nécessaire de faire plusieurs mesures sur chaque échantillon ce qui est un cas très simple de l'analyse de variance (27). Pour utiliser cette dernière on

s'est servi de sept mélanges synthétiques (dont l'origine sera précisée dans le chapitre suivant) dissous à deux concentrations différentes ( $n_x = 0,0937(5)$  et  $x=0,0468(8)$ ) dans le tétraborate de sodium  $Na_2B_4O_7$ . A chaque mélange correspondent donc deux types de perles ce qui représente pour tout élément analysé au moins une dizaine de concentrations distinctes (les mélanges envisagés ne contiennent pas automatiquement tous les éléments analysés). Chaque type de perle ayant été fabriqué en 4 exemplaires sur chacun d'eux nous avons effectué 10 mesures d'intensités et cela pour tous les éléments présents. Dans ces conditions on a pu conclure que les incertitudes étaient du même ordre quel que soit l'élément et sa concentration, ce que montre la figure (3.4) qui représente les coefficients de variation estimés pour Ti, Si et Hg en fonction de leurs teneurs dans les perles. (nous rappelons que le coefficient de variation est à l'écart type ce que l'erreur relative est à l'erreur absolue soit le rapport  $\epsilon = \frac{\sigma}{\bar{y}} \times 100$ ).

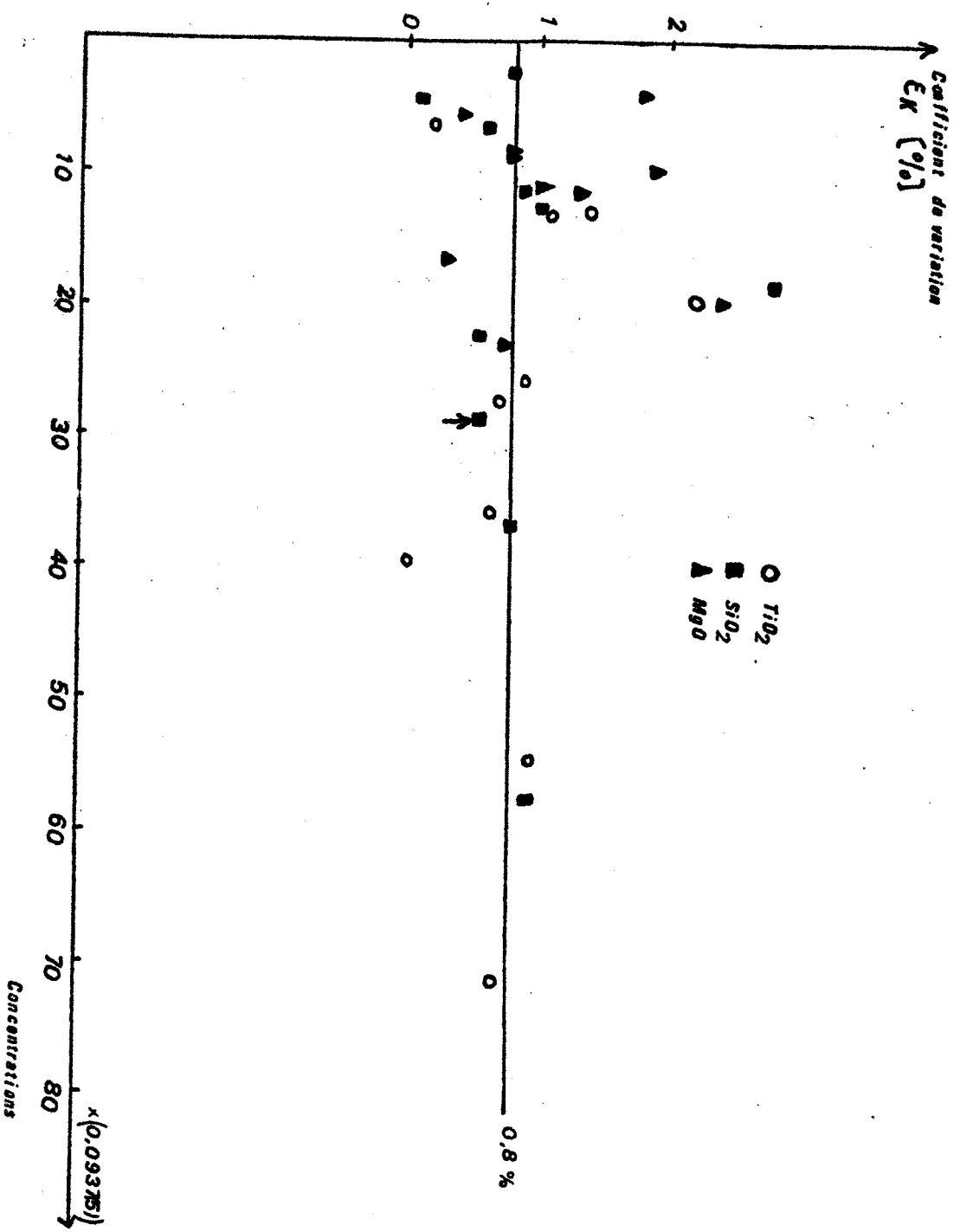
Pour concrétiser ce qui vient d'être dit prenons l'exemple du silicium. A partir d'un mélange contenant 57% de  $SiO_2$  on fabrique 4 perles ( $n_x=0,0468(8)$ ). Sur chacune d'elle on effectue 10 mesures en accumulant à chaque fois  $4 \times 10^4$  coups. Les valeurs obtenues exprimées en impulsions par seconde sont données par le tableau (3.1)

Spécimen 1	Spécimen 2	Spécimen 3	Spécimen 4
1835	1838	1876	1835
1834	1859	1867	1828
1849	1841	1870	1828
1840	1861	1862	1842
1854	1862	1851	1839
1845	1862	1853	1842
1857	1843	1877	1854
1842	1850	1866	1850
1835	1861	1875	1857
1840	1873	1861	1858

- T A B L E A U 3.1 -

L'analyse de variance donne dans ce cas :

. Ecart type provenant de la préparation : 10,4, d'où un coefficient de variation de  $\frac{10,4}{1840} \times 100 = 0,56\%$  (point sur la figure (3.4) marqué d'une flèche).



Figure(3.4) Repartition des coefficients  
 de variation estimés pour  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$   
 en fonction de leurs concentrations dans les  
 specimens

. Ecart type provenant de la mesure : 10,0 soit un coefficient de variation de 0,54%. A ce sujet on peut remarquer qu'étant donné que  $\frac{\sigma N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{\sigma I}{I}$ , 0,54% est très proche de la valeur attendue pour  $N = 40000$ . En effet, dans ce cas  $\frac{1}{\sqrt{N}} \times 100 = 0,5 \%$ .

En généralisant l'exemple précédent (figure 3.4) on peut admettre compte tenu de l'imprécision inhérente aux estimations que l'erreur de préparation est indépendante de l'élément analysé et de sa concentration. Pour affiner l'estimation de cette erreur nous avons considéré 16 perles préparées à partir d'un échantillon contenant du silicium en concentration moyenne. Le choix de ce dernier comme élément de référence s'explique :

. D'une part à cause de son numéro atomique qui en fait un élément intermédiaire pour nos analyses

. D'autre part par le fait que l'on n'a pas de dérive importante pendant les mesures grâce en particulier à l'utilisation d'un collimateur large et d'un temps de comptage court (≠ 20 secondes par mesure).

Dans ces conditions, on trouve un coefficient de variation de 0,8% qui rappelons le, tient compte des petites différences que peuvent introduire les porte échantillons.

### III.2.2) Erreurs de mesure

Elles proviennent essentiellement de la dispersion naturelle des comptages quantiques et de l'instabilité de l'appareil de mesure. L'importance du premier type de fluctuations est fonction du nombre d'impulsions accumulées, donc du temps ; et bien que l'on ne puisse pas s'en affranchir c'est un paramètre que l'on sait maîtriser. La stabilité de l'appareillage dépend de celle de ses différents constituants c'est à dire :

. du système d'excitation (haute tension et intensité délivrées par le générateur)

. du vide et de l'angle de diffraction (changement de celui-ci en cours d'analyse pour la détermination d'un fond par exemple).

. de l'électronique de mesure, en particulier des conditions de discrimination qui dépendent en outre du débit de gaz alimentant le compteur à flux gazeux (compteur utilisé pour nos analyses).

L'instabilité d'un appareil se traduit de 2 façons :

. par des fluctuations aléatoires autour d'une valeur moyenne constante qui peuvent être caractérisées par un écart type.

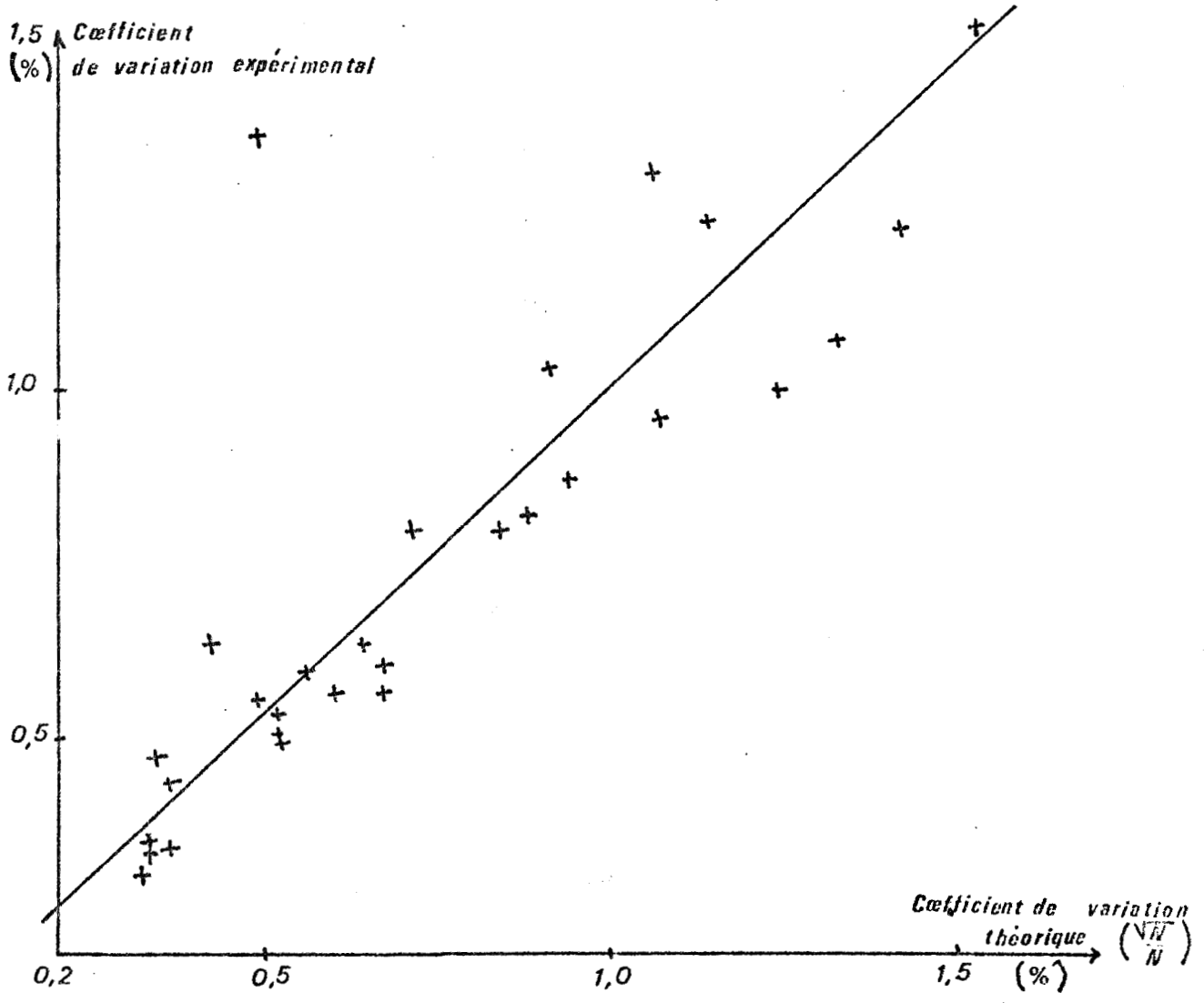
. par une dérive qu'il est nécessaire de corriger donc d'en connaître les causes. Dans le cas contraire outre une exploitation des résultats plus délicate, l'erreur elle même reste plus difficile à mesurer car on se retrouve en présence de séries chronologiques ou toutes les informations n'ont pas le même poids.

En fluorescence X une des principales causes de dérive est la dilatation des cristaux analyseurs surtout lorsqu'il s'agit du cristal de P.E. Nous verrons par la suite de quelle façon nous avons résolu le problème.

Contrairement aux erreurs de préparation les erreurs de mesure sont prévisibles et leur valeur est une fonction du temps. Encore faut il pour cela s'affranchir des dérives et de l'instabilité de l'appareillage.

Lors de l'étude des erreurs de préparation l'analyse de variance nous avait permis de déterminer la contribution des erreurs de mesures à l'erreur finale. Dans l'exemple choisi, nous avons trouvé un coefficient de variation de 0,54% alors que la valeur prévue était de 0,5%. De la même façon nous avons reporté dans la figure (3.5) les valeurs estimées pour Ti-Mg et Si à des concentrations variables dans les perles (les intensités le sont donc aussi) en fonction des valeurs prévues à l'aide de la formule (III.3). (Les nombres d'impulsions accumulés sont choisis de façon à ce que les coefficients de variation théoriques se répartissent entre 0,2 et 1,5 %.)

Le coefficient de corrélation entre ces 2 types de données est de 0,95 ce qui permet de conclure que l'instabilité de l'appareillage



- FIG 3.5 -

ERREUR EXPÉRIMENTALE EN FONCTION DES  
ERREURS CALCULÉES  $\left(\frac{\sqrt{N}}{N}\right)$



ne change pas la nature des erreurs. Le calcul de la droite de régression montre que les erreurs expérimentales ( $\epsilon_E$ ) et théoriques ( $\epsilon_T$ ) sont liées par la relation  $\epsilon_E = 0,94 \epsilon_T + 0,08$ . Si  $\epsilon_T = 1\%$   $\epsilon_E \neq 1\%$  ce qui signifie que pour ce domaine les erreurs dues à l'instabilité de l'appareillage peuvent être négligées. La conclusion serait différente si on envisageait des erreurs de comptage plus faibles (0,3 % par exemple) de même les dérivées seraient plus difficiles à maîtriser.

Les intensités utilisées dans la méthode de double mesure devant être corrigées du bruit de fond (intensités nettes  $I_{nx}$ ,  $I_x$ ) nous avons procédé de 2 façons, suivant l'élément analysé.

. pour Ti, Ba et Si nous avons considéré un fond constant quel que soit l'échantillon et nous l'avons déterminé une fois pour toute d'une façon précise, sur une perle de tétraborate pur, aux angles de diffractions utilisés pour ces éléments. Compte tenu des fortes intensités obtenues, l'erreur sur l'intensité nette est du même ordre que celle commise sur l'intensité brute.

. Pour Al et Mg le fond a été mesuré sur chaque échantillon pour des raisons qui seront données plus tard. Dans ce cas il existe 3 façons de procéder :

- . Accumuler le même nombre d'impulsions sur le pic et sur le fond.
- . Compter respectivement pendant le même temps.
- . Utiliser comme nous l'avons fait le rapport :

$$\frac{T_p}{T_B} = \sqrt{\frac{I_p}{I_B}} \quad (\text{III.10})$$

$T_p$ ,  $T_B$  étant respectivement les temps de comptage consacrés au pic et au fond  $I_p$  et  $I_B$  leurs intensités.

Cette manière de distribuer les comptages permet, pour un temps ( $T_p + T_B$ ) donné, d'avoir des erreurs sur l'intensité  $I_p - I_B$  inférieure

res à celles obtenues à l'aide des méthodes précédentes.

Mack et Spielberg (28) ont simplifié l'utilisation du rapport (III.10) : Après avoir mesuré rapidement le rapport  $I_p / I_B$ , on fixe l'erreur relative souhaitée sur la différence  $I_p - I_B$  et à l'aide d'un système d'abaques proposé par ces 2 auteurs on trouve directement les quantités d'impulsions  $N_p$  et  $N_B$  à accumuler donc  $T_p$  et  $T_B$ .

Nous avons vu que la dilatation du cristal de PE provoquait l'existence d'une dérive celle-ci étant d'autant plus marquée que l'angle de diffraction est grand et le collimateur fin. Comme le spectromètre philips PW 1540 ne permet pas de traiter plus de 4 échantillons sans casser le vide, nous avons été amenés à procéder comme l'indique la figure (3.6).

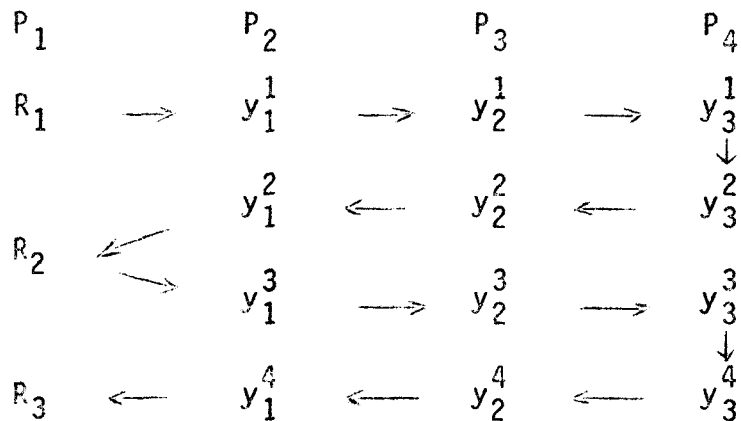


figure (3.6)      - P      porte échantillon  
 - R      référence  
 -  $y_j^i$       échantillon à mesurer

Le porte échantillon 1 contient une perle de référence renfermant l'élément analysé à forte concentration.

Les porte échantillons 2,3,4 contiennent les perles à analyser. L'ordre des comptages est indiqué par les flèches. Dans le cas où le fond est considéré comme constant on accumule  $10^4$  impulsions sur les



échantillons, ce qui représente un total de  $4 \times 10^4$  pour chacun d'eux lorsqu'on arrive en R3, soit une erreur de 0,5%. Les temps de comptage sont de 10 secondes sur les perles de référence, les nombres de coups accumulés se situant entre  $4 \times 10^4$  et  $10^5$  suivant les cas. Les erreurs sur ces mesures étant prévisibles, on peut déceler les dérives très facilement. Ainsi lorsqu'en R3 on trouve un comptage en dehors des limites prévues, on confirme la dérive par un nouveau comptage puis après correction (généralement diminution de l'angle de diffraction) les mesures sont reprises en R2.

Ce procédé présente aussi l'avantage de permettre l'estimation d'un écart type sur la référence lorsqu'une série d'une dizaine d'échantillons a été passée. Celui-ci doit être peu différent de la valeur prévue ce qui est une vérification supplémentaire de la stabilité de l'appareillage. Sauf cas rares où les mesures ont été recommandées, pour tous les éléments analysés, les écarts types ainsi trouvés ont été de l'ordre de grandeur de ceux prévus par la formule (III.3).

Ce procédé reste valable lorsque le fond doit être mesuré. Pour Al et Mg les valeurs prises pour  $N_B$  sont celles trouvées par la méthode "Mack-Spielberg", le fond étant mesuré après R3 sur chaque échantillon. Cette détermination se fait en une seule fois, au lieu de 4 pour  $N_p$  car elle est moins sensible aux dérives.

Une erreur de comptage de 0,5% peut paraître élevée, notre choix s'explique par 3 raisons :

. par souci d'homogénéité ; car accumuler  $4 \times 10^4$  impulsions sur Ti nécessite de faibles temps de comptage ce qui n'est pas le cas pour le magnésium

. De façon à ce qu'il n'y ait pas de grande disproportion entre les erreurs de préparation (0,8%) et les erreurs de mesure.

. Nous avons vu que pour les taux de comptage utilisés, les erreurs apportées par une instabilité possible de l'appareillage et les réajustements des dérives étaient négligeables. Il en serait tout autrement pour des erreurs de comptages plus faibles.

Après avoir remarqué que les erreurs de mesure et de préparation étaient indépendantes il convient d'exprimer ces dernières sous une forme mathématique exploitable. A cet effet considérons un échantillon contenant l'élément à doser A à la concentration  $C_A$ . Après élaboration de la perle (spécimen) la concentration apparente devient  $x C'_A$  telle que :

$$x C'_A = k \times C_A \quad (\text{III.11})$$

- x est la concentration de l'échantillon dans le spécimen.
- k est un facteur constant et égal à 1 dans le cas d'une préparation idéale.

En réalité k fluctue autour d'une valeur moyenne de 1 avec un coefficient de variation qui est dans le cas de nos analyses de 0,8%. Rappelons que ces fluctuations sont dues à des paramètres dont la reproductibilité n'est pas parfaite tels, l'homogénéité et la qualité de la surface présentée aux rayons X.

Comme toute méthode d'analyse physico chimique, la fluorescence X nécessite le tracé d'une fonction d'étalonnage à laquelle on se reporte pour la détermination de la concentration d'un élément dont on a mesuré l'intensité de fluorescence. Pour qu'un calcul d'erreur soit complet il doit donc tenir compte des contributions correspondant à ces 2 opérations. Dans le cas contraire il faut rendre les fluctuations inhérentes à l'étalonnage négligeables.

III.3.1) Intensité proportionnelle à la concentration  $I_x = Q' k x C_A$

a) Erreur sur la détermination de la pente d'une droite d'étalonnage.

Soit une intensité de la forme  $I_x = Q' k x C_A$  (III.12)

Q le coefficient de proportionnalité peut s'écrire :

$$Q = Q' x = \frac{I_x}{k C_A} \quad (\text{III.13})$$

Les erreurs étant indépendantes on peut écrire d'après l'expression (III.7) :

$$\sigma_Q^2 = \left( \frac{\partial Q}{\partial I_x} \right)^2 \sigma_{I_x}^2 + \left( \frac{\partial Q}{\partial k} \right)^2 \sigma_k^2 + \left( \frac{\partial Q}{\partial C_A} \right)^2 \sigma_{C_A}^2 \quad (\text{III.14})$$

Dans le cas où les étalons sont faits à partir de composés rigoureusement pur  $\sigma_{C_A} = 0$  et on obtient :

$$\epsilon_Q^2 = \epsilon_{I_x}^2 + \epsilon_k^2 \quad (\text{III.15})$$

où  $\epsilon_{I_x} = \frac{\sigma_{I_x}}{I_x}$  et  $\epsilon_k = \frac{\sigma_k}{k}$  sont les coefficients de variation.

Signalons que lors de l'utilisation d'étalons\* dosés par plusieurs laboratoires les valeurs des concentrations recommandées peuvent être entachées d'une erreur et dans ce cas  $\sigma_{C_A} \neq 0$ ).

Quand on détermine Q à l'aide de  $n_1$  échantillons et si  $\epsilon_{I_x}$  et  $\epsilon_k$  sont constants on a :

$$\epsilon_Q^2 = \frac{\epsilon_{I_x}^2}{n_1} + \frac{\epsilon_k^2}{n_1} \quad (\text{III.16})$$

b) Détermination d'une concentration inconnue .

Dans les mêmes conditions on a  $I_x = Q k C_x$  et  $C_x = \frac{I_x}{Qk}$  (III.17)

Toujours d'après (III.7) il vient :

$$\sigma_{C_x}^2 = \left( \frac{\partial C_x}{\partial I_x} \right)^2 \sigma_{I_x}^2 + \left( \frac{\partial C_x}{\partial k} \right)^2 \sigma_k^2 + \left( \frac{\partial C_x}{\partial Q} \right)^2 \sigma_Q^2 \quad (\text{III.18})$$

En reprenant (III.16) on peut écrire :

(\* ) Etalons géochimiques par exemple.

$$\epsilon_{C_x} = \left( \epsilon_{I_x}^2 + \epsilon_k^2 \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{1}{n_1} \right)^{1/2} \quad (\text{III.19})$$

Cette dernière relation montre la contribution de l'erreur sur la droite d'étalonnage à l'erreur finale. On peut remarquer que pour  $n_1=5$  elle n'est que de l'ordre de 10%.

### III.3.2) Méthode de double mesure

Rappelons qu'elle consiste à éliminer le coefficient matriciel entre les expressions :

$$I_x = \frac{Q_F \times C_A}{1 + \varphi_x} \quad \text{et} \quad I_{nx} = \frac{Q_F \times C_A}{1 + \varphi_{nx}}$$

au moyen d'une intensité pseudo corrigée.

$$\hat{I}'_{nx} = (n-1) \frac{I_{nx} \ I_x}{I_{nx} - I_x}$$

Sans entrer dans le détail d'un calcul compliqué on peut remarquer que l'erreur sera d'autant plus importante que la différence  $I_{nx} - I_x$  sera faible. D'autre part le signe de  $I_x$  étant différent au numérateur et dénominateur les fluctuations de cette dernière intensité auront une incidence plus grande sur la valeur finale de  $\hat{I}'_{nx}$  que celles de  $I_{nx}$ . Toutes ces caractéristiques devront apparaître dans notre calcul. A cet effet on pose :

$$I_{nx} = \frac{Q_F \times k_1 \ C_A}{1 + \varphi_{k_1} \ nx} \quad \text{et} \quad I_x = \frac{Q_F \times k_2 \ C_A}{1 + \varphi_{k_2} \ x} \quad (\text{III.20})$$

Dans ces conditions :

$$\hat{I}'_{nx} = (n-1) \frac{I_{nx} \ I_x}{I_{nx} - I_x} = Q_F \ nx \ C_A \ (n-1) \frac{k_1 \ k_2}{nk_1 - k_2} \quad (\text{III.21})$$

Si  $k_1 = k_2 = 1$

$$\hat{I}'_{nx} = Q_F \cdot nx \cdot C_A$$

En posant :

$$Q = Q_F \cdot nx \quad \text{et} \quad K = (n-1) \frac{k_1 \cdot k_2}{nk_1 - k_2} \quad \text{on retrouve}$$

les notations du chapitre III.3.1 avec la différence que  $\hat{I}'_{nx}$  et  $K$  sont les combinaisons de 2 intensités  $I_{nx}$  et  $I_x$  et de 2 facteurs  $k_1$  et  $k_2$ .

$$\epsilon_{C_x} = \left( \epsilon_{\hat{I}'_{nx}}^2 + \epsilon_K^2 \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{I}{n_1} \right)^{1/2} \quad (\text{III.22})$$

Si  $\epsilon_{\hat{I}'_{nx}}$  et  $\epsilon_K =$  constants

On peut donc faire les mêmes remarques quant à l'influence de l'étalonnage sur l'erreur finale.

L'erreur sur l'intensité corrigée étant donnée par les relations :

$$\sigma_{\hat{I}'_{nx}}^2 = \left( \frac{\partial \hat{I}'_{nx}}{I_{nx}} \right)^2 \sigma_{I_{nx}}^2 + \left( \frac{\partial \hat{I}'_{nx}}{I_x} \right)^2 \sigma_{I_x}^2 \quad (\text{III.23})$$

$$\epsilon_{\hat{I}'_{nx}}^2 = \frac{1}{(n-1)^2} \left[ \left( \frac{\hat{I}'_{nx}}{I_{nx}} \right)^2 \epsilon_{I_{nx}}^2 + \left( \frac{\hat{I}'_{nx}}{I_x} \right)^2 \epsilon_{I_x}^2 \right] \quad (\text{III.24})$$

Si on pose :

$$R = \frac{I_{nx}}{I_x} \quad \text{on obtient}$$

$$\epsilon_{\hat{I}'_{nx}}^2 = \frac{1}{(R-1)^2} \left( \epsilon_{I_{nx}}^2 + R^2 \epsilon_{I_x}^2 \right) \quad (\text{III.25})$$

Comme prévu  $\epsilon_{I_x}^2$  étant multiplié par  $R^2$  ( $R > 1$ ) les erreurs sur

$I_x$  ont une répercussion plus importante sur l'erreur finale que celles sur  $I_{nx}$ .

Si  $\epsilon_{I_{nx}} = \epsilon_{I_x} = \epsilon_I$ , l'expression (III.25) se simplifie

$$\epsilon_{\hat{I}'_{nx}}^2 = \frac{1 + R^2}{(R-1)^2} \epsilon_I^2 \quad (\text{III.26})$$

et on voit que  $\epsilon_{\hat{I}'_{nx}}$  diminue quant  $R$  augmente.

Comme  $k_1$  et  $k_2$  sont peu différents de 1, on aboutit de la même façon à

$$\epsilon_k^2 = \frac{1}{(n-1)^2} \left( \epsilon_{k_1}^2 + n^2 \epsilon_{k_2}^2 \right) \quad (\text{III.27})$$

Cette dernière relation appelant les mêmes conclusions que (III.25).

Finalement si  $\epsilon_{I_x} = \epsilon_{I_{nx}} = \epsilon_I$  et  $\epsilon_{k_1} = \epsilon_{k_2} = \epsilon_k$  l'erreur sur  $C_x$  s'écrit :

$$\epsilon_{C_x} = \left[ \frac{1 + R^2}{(R-1)^2} \right] \epsilon_I^2 + \left[ \frac{1 + n^2}{(n-1)^2} \right] \epsilon_k^2 \left[ 1 + \frac{1}{n_1} \right]^{1/2} \quad (\text{III.28})$$

Nous verrons l'application de cette formule dans le chapitre suivant.

**.. chapitre iv ..**

**A p p l i c a t i o n s**

IV.1) GENERALITES

Au cours d'un travail précédent (29) , nous avons analysé les pigments de peinture à l'aide de la méthode de simple dilution, la concentration des échantillons dans le fondant étant  $x=0,0333$  (0,5g d'échantillon pour 14,5 g de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Cette méthode a été exploitée pendant quelques temps, avec comme inconvénient majeur une mauvaise sensibilité pour l'aluminium et le magnésium. L'utilisation de la double mesure, objet de ce chapitre avait deux objectifs :

- . augmenter les sensibilités, tout en corrigeant les effets inter-éléments.
- . fixer les limites de la simple dilution, pour aboutir à un compromis entre une atténuation de ces effets et une fiabilité suffisantes.

Les éléments envisagés Ba, Ti, Si, Al, Mg peuvent être considérés comme légers, (compte tenu du fait que l'on analyse le baryum sur sa raie  $L\beta_2$ ). Dans ces conditions, lorsque nous parlons d'effets inter-éléments ; il s'agit plus exactement d'effets d'absorption, l'exaltation étant peu visible par suite des faibles rendements de fluorescence.



Dans le chapitre III, nous avons montré que les erreurs dites de méthode, concernant la double mesure, étaient négligeables dans notre cas particulier. En effet, la polychromaticité du rayonnement primaire est très peu marquée, par suite de l'utilisation du tube chrome ; et même dans un cas très défavorable, l'effet de renforcement peut être négligé.

Les erreurs restant à considérer sont donc celles qui sont imputables à la préparation des perles et aux mesures. Ces dernières dues essentiellement aux fluctuations des comptages, peuvent être diminuées moyennant une augmentation de temps. Nous avons choisi un taux de 0,5% pour tous les éléments, et toutes les concentrations envisagées, pour les raisons invoquées dans le chapitre précédent. Par contre les erreurs de préparation, inhérentes à la méthode utilisée sont plus difficilement maitrisables. Dans notre cas le coefficient de variation correspondant est de 0,8% pour pratiquement tous les éléments et concentrations envisagés. Il est probable que cette valeur pourrait être diminuée par l'utilisation de creusets en alliage non mouillé par les produits fondus (OPR par exemple). En effet, nous avons utilisé des creusets de platine, sur lesquels les produits fondus adhèrent plus ou moins. L'homogénéisation est donc rendue délicate.

On a montré précédemment, que les erreurs sur les rapports intensité / concentration étaient données dans le cas d'une simple mesure par :

$$\epsilon_{Q_1}^2 = \epsilon_{I_x}^2 + \epsilon_k^2 \quad (IV.1)$$

et dans le cas d'une double mesure par :

$$\epsilon_{Q_2}^2 = \epsilon_{I_x}^2 \left[ \frac{1 + P^2}{(R-1)^2} \right] + \epsilon_k^2 \left[ \frac{1 + R^2}{(R-1)^2} \right] \quad (IV.2)$$

Dans le cas où  $R \neq n$ , ce qui est le cas pour nos analyses, où l'effet interélément est peu marqué (cette approximation serait fautive lors d'effets importants), on a :

$$\epsilon_{0_2}^2 = (\epsilon_{I_x}^2 + \epsilon_k^2) \left[ \frac{1 + n^2}{(n-1)^2} \right] \quad (IV.3)$$

et comme

$$\epsilon_{I_x} = 0,5\% \quad \text{et} \quad \epsilon_k = 0,8\%$$

on trouve  $\epsilon_{0_1} \approx 1\%$  et  $\epsilon_{0_2} = 2,25\%$  ( $n=2$ )

On voit donc que l'utilisation de la double mesure augmente notablement l'erreur. Celle-ci est en outre une fonction du rapport de dilution  $n$  ; une augmentation de ce dernier, diminuant les fluctuations. On peut remarquer que cette dernière conclusion va à l'encontre de ce qui a été dit pour l'erreur de polychromaticité.

Nous avons choisi de travailler avec  $nx = 0,0937(5)$  et  $x = 0,0468(8)$  soit  $n=2$  ce qui correspond à 1,50 gr et 0,75 gr d'échantillon pour respectivement 14,50 gr et 15,25 gr de fondant). Un tel rapport est relativement défavorable mais se justifie facilement. La concentration  $nx$  est fixée par la solubilité maximum des échantillons dans le fondant. L'oxyde de titane  $TiO_2$  étant le constituant de base des pigments c'est sa solubilité que nous avons prise comme limite ( $\approx 10\%$ ) (cf. chapitre I). D'autre part, pour ne pas retrouver les inconvénients d'une mauvaise sensibilité on a pris une valeur de  $x$  supérieure à 0,033. On peut donc voir sur cet exemple, que l'on n'est pas toujours maître du rapport de dilution.

Nous avons classé les oxydes, constituant les pigments de peinture blanche, en 2 catégories .

- .  $Al_2O_3$  et  $MgO$  dont les concentrations restent inférieures à 20%
- .  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  et le sulfate de Baryum  $BaSO_4$  dont les teneurs peuvent dépasser ce taux.

Dans ce chapitre nous étudions le comportement de chacun de ces composés dans  $Na_2B_4O_7$  pur. On obtient de cette façon des courbes qui pour  $TiO_2$  et  $BaSO_4$  montrent l'influence de l'auto-absorption de l'élément analysé, alors que pour les autres oxydes cet effet est inexistant.

Pour  $TiO_2$ ,  $BaSO_4$  et  $SiO_2$  qui sont les constituants majeurs des mélanges, on étudie en outre les variations des intensités de fluorescence des raies utilisées en présence des éléments les plus absorbants. On est ainsi amené à examiner successivement les mélanges



Dans un troisième temps, nous envisageons l'analyse de mélanges synthétiques élaborés de telle façon que les concentrations des oxydes couvrent toutes les gammes habituellement rencontrées (tableau 4.1)

mélanges Constituants	I	II	III	IV	V	VI	VII
$TiO_2$	12,16	25,62	39,16	54,25	0	71,14	74,87
$BaSO_4$	0	0	12,77	26,42	21,21	5,91	18,89
$SiO_2$	57,28	44,23	22,09	0	36,31	12,59	4,21
$MgO$	19,41	7,93	10,95	16,31	22,87	4,51	1,04
$Al_2O_3$	11,15	22,22	15,03	3,02	19,61	5,85	0,99

- TABLEAU 4.1 -

Comme nous l'avons déjà indiqué nous appelons ces mélanges "échantillons" et les perles obtenues "spécimens". Afin de conserver le même système d'écriture, on considère les spécimens contenant

uniquement un oxyde pur et le fondant comme constitués d'échantillons ( $X + Na_2B_4O_7$ ) dissous dans le tétraborate ( $X$  étant l'oxyde analysé). Ainsi, à une concentration en  $TiO_2$  de 80% il correspond un échantillon fictif contenant 80% de  $TiO_2$  et 20% de  $Na_2B_4O_7$ , la concentration en  $TiO_2$  dans le spécimen étant  $0,80 \times 0,0937(5)$  ou  $0,80 \times 0,0458(8)$  suivant la dilution. On passe facilement aux échantillons à plusieurs éléments par remplacement du tétraborate.

Les échantillons synthétiques du tableau (4.1) ont été élaborés par pesée des oxydes  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  et  $BaSO_4$  purs. L'oxyde de titane étant un composé très gras, nous avons dilué les mélanges pesés dans une quantité quatre fois plus grande de  $Na_2B_4O_7$  en poudre, et les avons soumis à agitation pendant 48 heures. Pratiquement, cela se traduit par la pesée de quantités de 7,5 g et 3,75 g au lieu de 1,5 g et 0,75 g d'échantillon pour la fabrication des perles.

Ce chapitre se découpe comme suit . Pour chaque élément on donne :

- . des considérations d'ordre théorique sur le comportement de la raie d'analyse
- . les conditions expérimentales
- . le comportement dans le solvant pur
- . l'absorption par les éléments voisins (pour Ba, Ti et Si)
- . l'analyse des mélanges synthétiques pour lesquels nous examinons l'efficacité des méthodes de "simple" et "double mesure" en tenant compte des erreurs commises.

Remarque : Les résultats obtenus sont récapitulés dans des tableaux placés en annexe.

#### IV.2) DETERMINATION DE $TiO_2$

La position des raies  $K\beta$  et  $K\alpha$  du chrome par rapport à la discontinuité d'absorption du titane (figure 4.1) explique leur grande efficacité pour l'excitation de cet élément. Malheureusement la présence de baryum dans les échantillons rend la résolution des raies de fluorescence du Ti difficile. Comme le montre la figure (4.1) , les

raies  $TiK\beta$ ,  $BaL\beta_1$  et  $TiK\alpha$ ,  $BaL\alpha$  ont des longueurs d'onde très voisines et nous avons dû recourir à l'ordre 3 pour avoir une séparation correcte du couple  $TiK\alpha$ ,  $BaL\alpha$ .

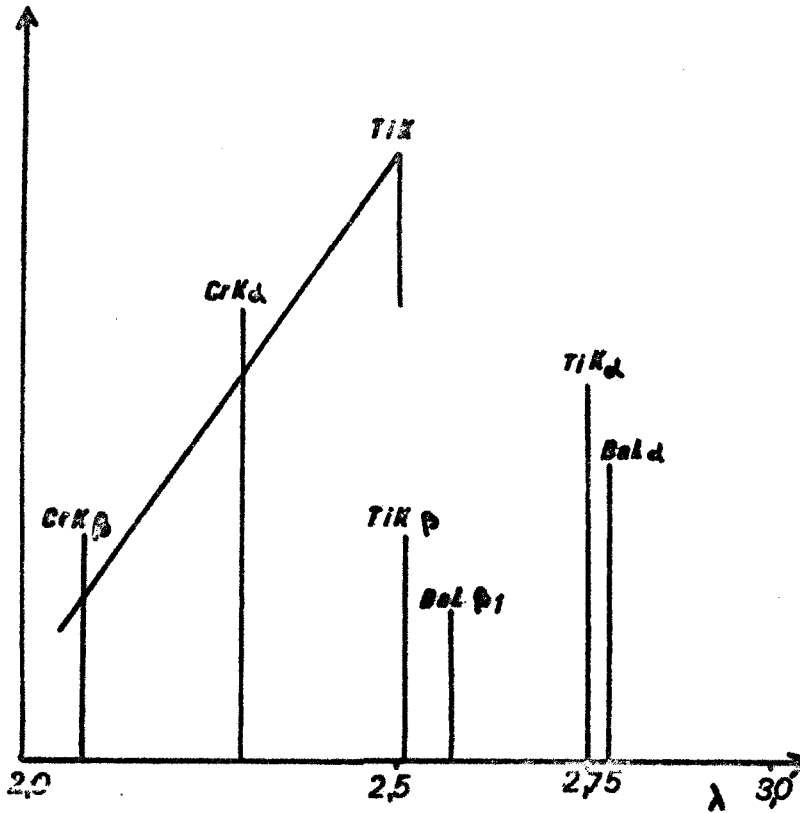


FIG. 4.1

POSITION DES RAIES  $K\alpha$   
ET  $K\beta$  DU CHROME ET  
DU TITANE,  $L\beta$ ,  $L\alpha$  DU  
BARYUM PAR RAPPORT  
A LA DISCONTINUITÉ  $K$   
DU TITANE

On peut supposer en première approximation que la raie  $CrK\alpha$  est la source principale d'excitation du titane. Compte tenu de cela nous avons calculé la somme  $\mu(\lambda_0) + B\mu(\lambda_{K_A})$  pour les différents composés rencontrés. Les résultats sont consignés dans le tableau (4.2) ( $\lambda_0 = 2,29 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K_A} = 2,75 \text{ \AA}$ )

Composés	$TiO_2$	$BaSO_4$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$MgO$	$Na_2B_4O_7$
$\mu(\lambda_0) + B\mu(\lambda_{K_A})$	450	798	298	267	241	118

- TABLEAU 4.2 -

On remarque qu'en présence de  $BaSO_4$  les effets d'absorption seront prononcés, et en comparant les valeurs obtenues pour  $TiO_2$  et le fondant, on peut prévoir un phénomène d'auto absorption important.

#### IV.2.1) Conditions expérimentales

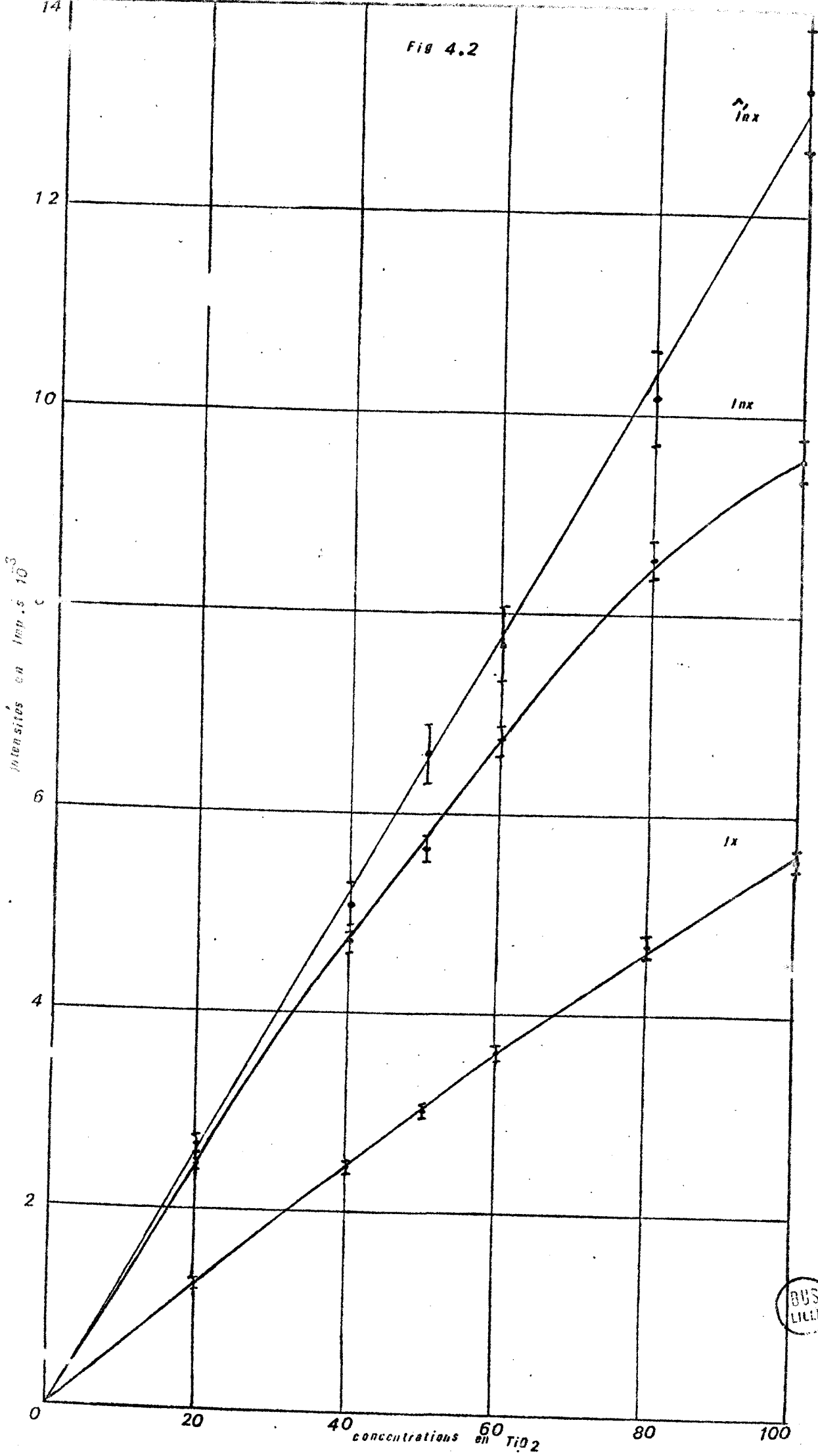
- raie analysée : Ti  $K\alpha$  d'ordre 3
- puissance d'excitation : 40 kv - 30 mA
- cristal analyseur : Pentaerhytrol - angle de diffraction  $111,25^\circ (+30)$
- collimateur : 160  $\mu$
- mesure du fond : spécimen de  $Na_2B_4O_7$  pur

La principale difficulté expérimentale réside dans le fait que le coefficient de dilatation du cristal analyseur est élevé ce qui nécessite un réajustement fréquent de l'angle de diffraction. Cet inconvénient est encore accentué par suite de l'utilisation d'un collimateur très sélectif nécessaire à la résolution des raies  $TiK\alpha$  et  $BaL\alpha$ . A propos de la stratégie des mesures nous avons vu au chapitre III comment le problème de la détection et correction des dérives a été résolu.

#### IV.2.2 ) Mélanges binaires $TiO_2 - Na_2B_4O_7$

Nous avons représenté dans la figure (4.2) les variations des intensités  $I_x$ ,  $I_{2x}$ ,  $\hat{I}'_{2x}$  en fonction de la concentration en oxyde de titane. Le mode d'écriture de cette dernière a été précisé au début de ce chapitre. Chaque point est accompagné d'un intervalle d'erreur correspondant à un niveau de confiance  $p=0,95$  ( $2\sigma$ ) soit 2% pour une simple mesure et 4,5% pour une double mesure. Cet intervalle de variation donné par  $(2\epsilon_0 \times I)$  tient compte des erreurs de mesure et de préparation. On peut remarquer que la fonction  $I_{2x} = f(C_{TiO_2})$  n'est pas linéaire ce qui s'explique facilement. En effet, si on admet une excitation monochromatique  $I_{2x}$  est de la forme :

Fig 4.2



BUS  
LILLE

$$I_{2x} = \text{Cte} \frac{2x C_A}{2xC_A \left[ \mu_A(\lambda_0) + B \mu_A(\lambda_A) \right] + (1-2xC_A) \left[ \mu_F(\lambda_0) + B \mu_F(\lambda_A) \right]}$$

(IV.4)

$C_A$  est la concentration en  $TiO_2$  dans l'échantillon fictif  $C_A TiO_2$   
 $(1-C_A) Na_2B_4O_7$

$2x$  la teneur en échantillon dans le spécimen

$\mu_A(\lambda_0)$ ,  $\mu_F(\lambda_0)$  les coefficients d'absorption massique de  $TiO_2$  et du fondant pour la longueur d'onde de la raie excitatrice  $CrK\alpha$

$\mu_A(\lambda_A)$ ,  $\mu_F(\lambda_A)$  ont la même signification mais pour la longueur d'onde de la raie  $TiK\alpha$

On a vu dans le tableau (4.2) que le terme  $\mu_A(\lambda_0) + B \mu_A(\lambda_A)$  était supérieur à  $\mu_F(\lambda_0) + B \mu_F(\lambda_A)$ . Cela explique que  $C_A$  croissant, l'augmentation de l'intensité  $I_{2x}$  soit temporisée par suite d'un phénomène d'autoabsorption. Ce phénomène est atténué dans  $I_x$ , les concentrations en  $TiO_2$  étant plus faibles. Par contre  $\hat{I}'_{2x} = f(C_{TiO_2})$  est une droite de la forme  $y = ax$ . Dans ce cas la pente est de  $129,8 \text{ Imp. s}^{-1} \cdot (\%)^{-1}$  et le coefficient de variation de 2,60. Ces différentes valeurs sont consignées dans le tableau (4.3 - annexe 1).

#### IV.2.3) Absorption par $BaSO_4$ et $SiO_2$

Toujours en se reportant au tableau (4.2) on voit que ces 2 composés de par la valeur de leurs coefficients d'absorption vont perturber l'intensité de la raie de fluorescence du titane.

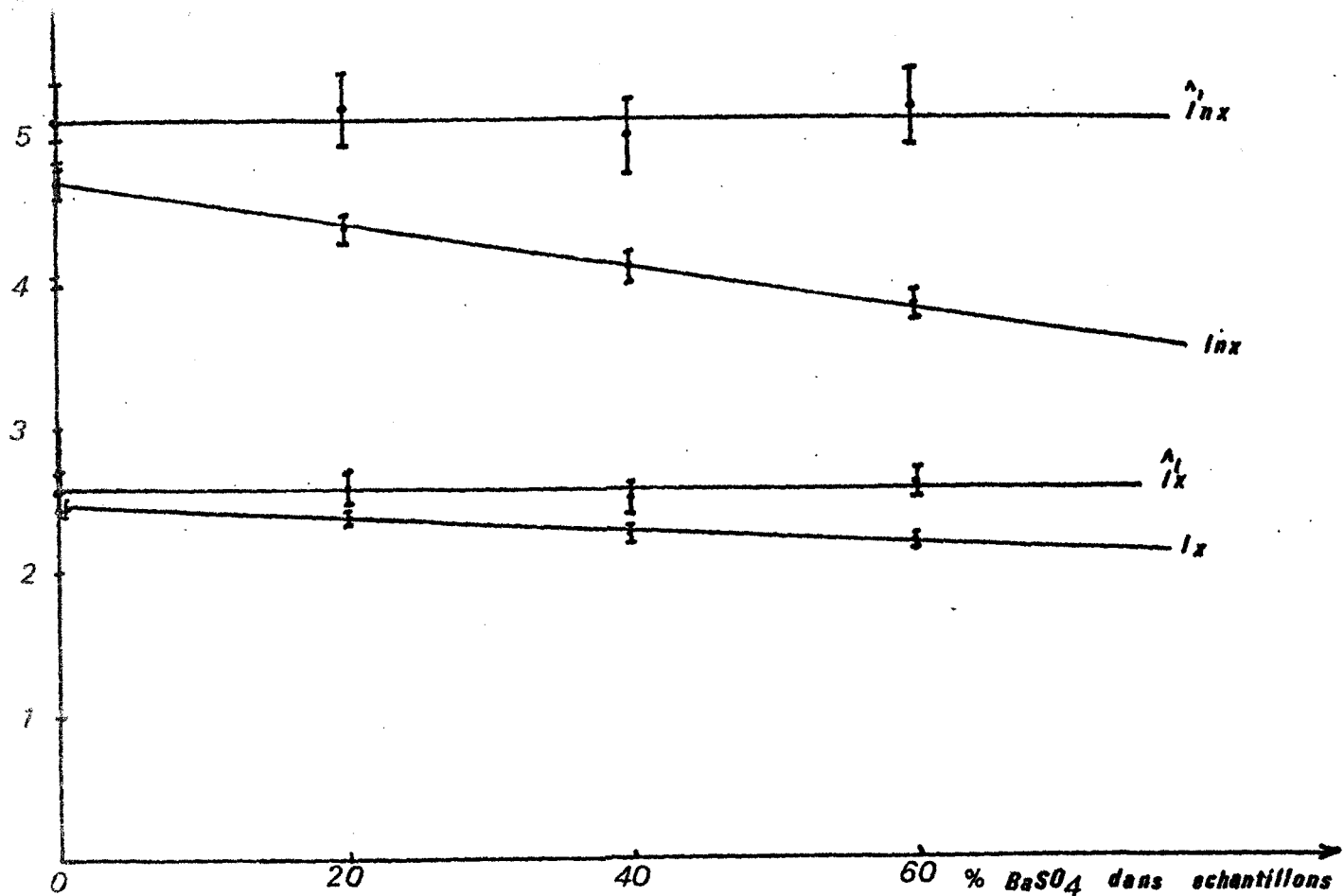
Dans un échantillon primaire contenant 40% de  $TiO_2$  et 60% de  $Na_2B_4O_7$  nous avons remplacé progressivement le fondant par  $BaSO_4$  puis  $SiO_2$ .

La figure (4.3) montre l'influence de ces derniers sur  $I_{2x}$  et  $I_x$  ainsi que l'efficacité de la méthode de double mesure ( $\hat{I}'_{2x}$  et  $\hat{I}'_x$ ).

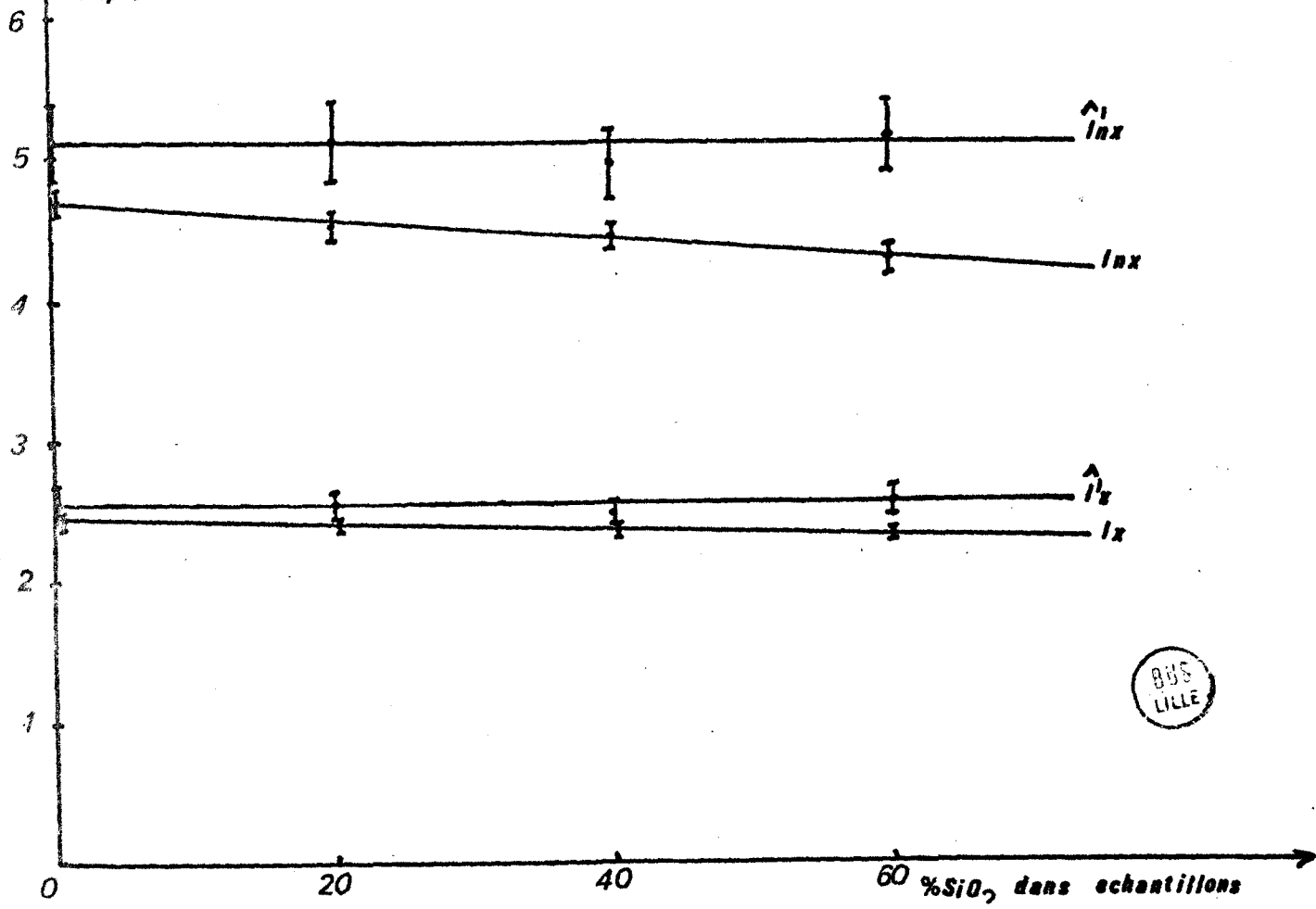


Intensité  
en Imp . s<sup>-1</sup> . 10<sup>-3</sup>

Fig 43



A Intensité  
Imp . s<sup>-1</sup> . 10<sup>-3</sup>



Les valeurs reportées sont celles du tableau (4.4) (annexe 1). Les effets étant moins marqués pour la silice que pour  $\text{BaSO}_4$  on peut considérer que dans le domaine de concentration utilisé la diminution des intensités de fluorescence est linéaire par rapport aux quantités ajoutées.

#### IV.2.4) Mélanges synthétiques

Effets d'absorption et autoabsorption de la raie du titane se trouvent réunis dans l'analyse des échantillons du tableau (4.1).

Nous avons consigné dans le tableau (4.5) (annexe 2) les valeurs obtenues pour les intensités  $I_{2x}$ ,  $\hat{I}'_{2x}$  et pour les rapports intensité/concentration. Nous donnons en outre pour ces dernières l'écart type enregistré sur la population totale et sur la moyenne ( $\sigma / \sqrt{N}$ ).

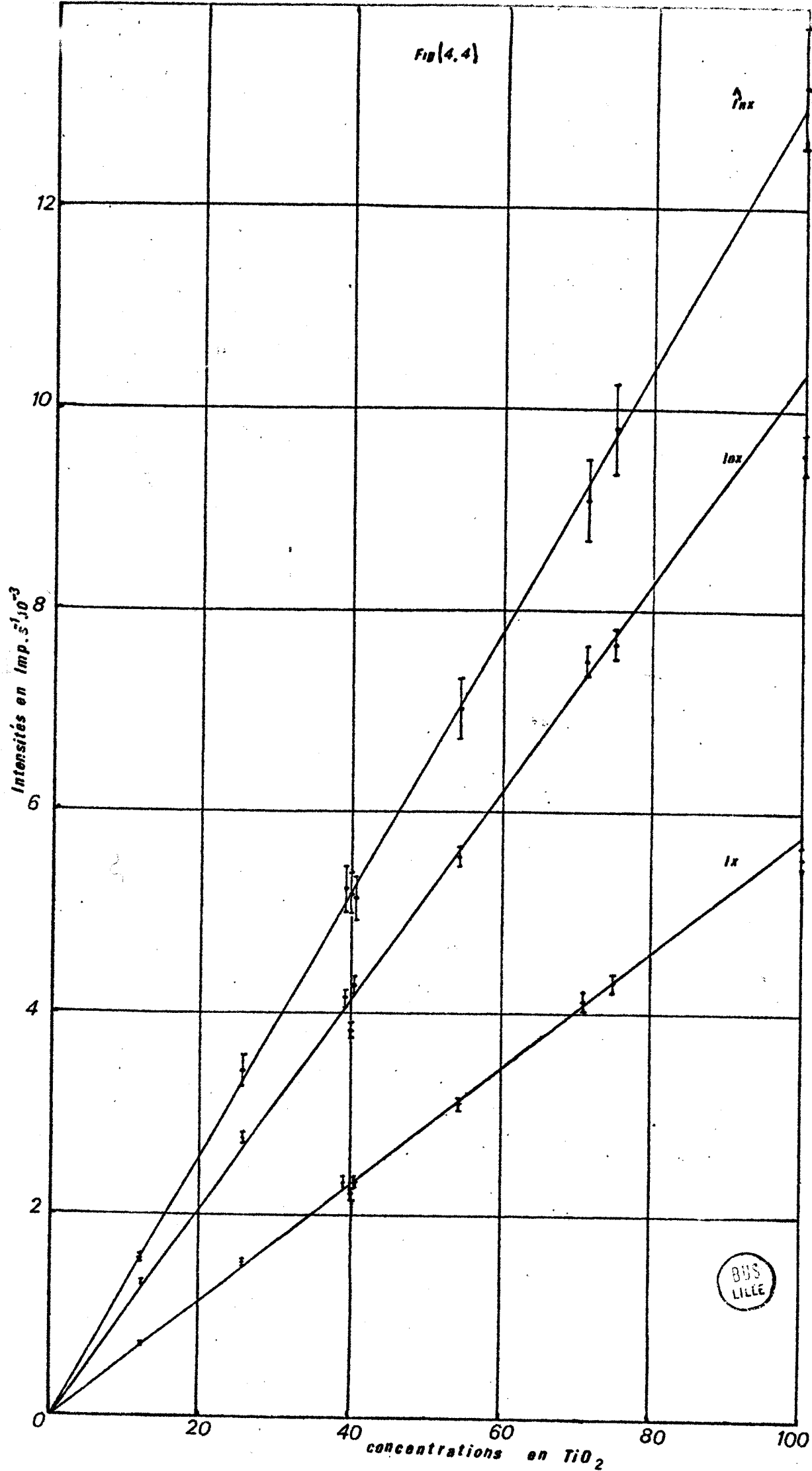
La figure (4.4) représente les variations de  $\hat{I}'_{2x}$ ,  $I_{2x}$  et  $I_x$  en fonction des concentrations. Comme précédemment chaque valeur est associée à un intervalle d'erreur correspondant à un niveau de confiance  $p=0,95$ .

Comme prévu  $\hat{I}'_{2x} = f(C_{\text{TiO}_2})$  est une droite de pente moyenne  $130,5(7)$  et l'écart type  $0,72$ . Si nous comparons cette valeur à celle obtenue pour les spécimens  $\text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  soit  $129,80 \pm 1,0(6)$  tableau (4.3) (annexe 1). On remarque que compte tenu du nombre de mesures et des erreurs commises, ces 2 valeurs ne sont pas différentes du point de vue statistique (utilisation du  $t$  de Student (30)). La conséquence pratique de cette conclusion est un choix plus large des standards ce qui représente un progrès considérable par rapport à la méthode de simple mesure.

Les écarts types des pentes de  $\hat{I}'_{nx} = f(C_{\text{TiO}_2})$  dans les figures (4.2) et (4.4) sont respectivement  $2,60$  pour  $n=6^2$  et  $2,15$  pour  $n=9$ . A l'aide de la distribution de  $\chi^2$  (figure 3.3), on voit que ces valeurs ne sont pas différentes de celle attendue soit  $\neq 1,30 \times 0,0225 = 2,92$ .

Si on examine maintenant les dispersions pour  $I_{2x}$  et  $I_x$  on trou-

Fig(4.4)



ve respectivement 4,97 et 1,56 alors que les valeurs attendues sont  $\neq 1$  et 0,58. Toujours en utilisant le test précédent on montre que valeurs expérimentales et calculées sont distinctes. D'autres fluctuations sont donc venues s'ajouter aux erreurs de mesure et de préparation, ce sont bien sûr les effets interéléments moins marqués sur  $I_x$  que sur  $I_{2x}$  à cause de la dilution.

Quant aux pentes de  $I_{2x} = f(C_{TiO_2})$  et  $I_x = f(C_{TiO_2})$  elles sont inférieures aux valeurs obtenues pour  $I_{2x} (\neq 130,5)$  et  $I_x (\neq 65,25)$  ce qui implique la persistance de l'absorption et si l'on obtient des droites c'est qu'il se produit un effet de compensation heureux. En effet, l'intensité de fluorescence est donnée par

$$I_x = \frac{Q_F \times C_A}{1 + \gamma x}$$
 et le dénominateur de cette expression reste approximativement constant. Mais il suffit d'échantillons limites tels que ceux constitués de 100% de  $TiO_2$  ou 40% de  $TiO_2$  et 60% de  $BaSO_4$  pour que cette règle ne soit pas respectée. Ce cas est à distinguer de la méthode de dilution proprement dite où on diminue  $x$  de façon à rendre  $\gamma x$  négligeable devant 1.

Si la double mesure permet très facilement de faire la différence entre ces deux cas, il n'en demeure pas moins très difficile de déterminer le moment où l'emploi d'une méthode de simple mesure est souhaitable compte tenu des erreurs. Cette limite est donnée par la relation

$$\sigma_{SM} \leq \sigma_{DM}$$

avec en première approximation 
$$\sigma_{SM} = \left[ \sigma_1^2 + \sigma_k^2 + \sigma_{inter}^2 \right]^{1/2}$$

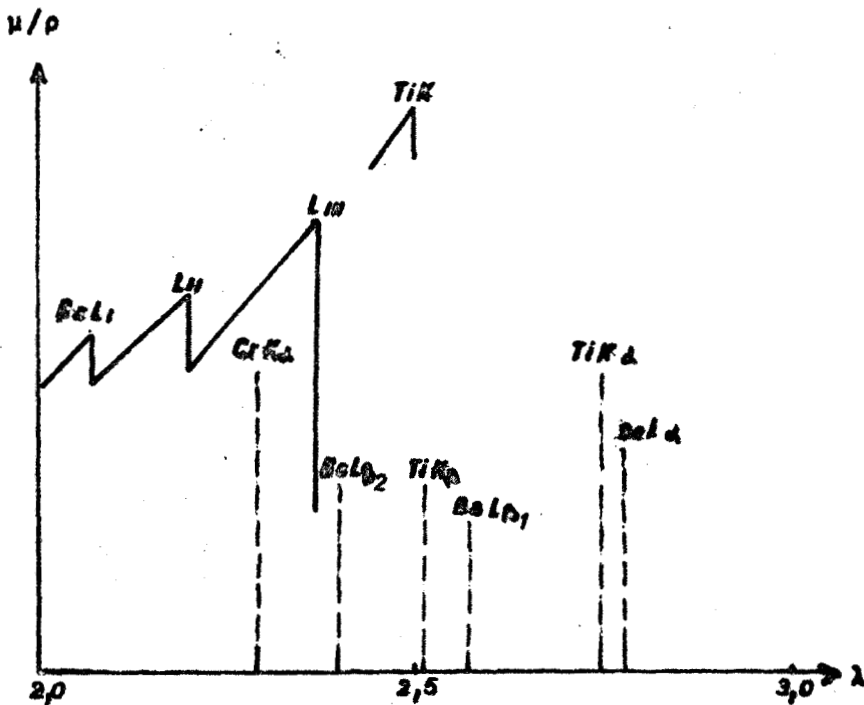
La valeur de cet écart type sera fixée par l'importance des fluctuations apportées par l'effet interélément. Mais  $\sigma_{inter}$  est fonction des échantillons considérés donc du choix de l'opérateur. La difficulté est donc de trouver un ensemble d'échantillons représentatifs de la population réelle.

Dans notre cas particulier compte tenu des dilutions utilisées et de la variété des échantillons l'emploi de la double mesure s'avère souhaitable.

IV.3) DETERMINATION DE BaSO<sub>4</sub>

L'utilisation des raies K $\alpha$  et K $\beta$  très énergétiques étant exclue pour l'analyse du baryum, il reste celle des raies L $\alpha$  et L $\beta_1$  qui sont les plus intenses de la série L. Dans un travail précédent nous avons employé la radiation L $\alpha$  ; mais comme pour le titane, il fallait recourir à l'ordre 3 pour avoir une résolution acceptable du couple BaL $\alpha$ , TiK $\alpha$  d'où une diminution sensible des intensités. Comme le montre la figure (4.5) utiliser la raie L $\beta_1$  c'est rencontrer le même problème de séparation car la radiation K $\beta$  du titane a une longueur d'onde très voisine.

- FIG 4-5 -



POSITIONS DES RAIES  
 K $\alpha$  DU CHROME  
 K $\alpha$  - K $\beta$  DU TITANE  
 L $\alpha$ , L $\beta$ , L $\beta_2$  DU BARYUM  
 PAR RAPPORT AUX DISCONTINUITÉ K DU TITANE L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub>  
 L<sub>III</sub> DU BARYUM

Compte tenu de ces difficultés, nous avons choisi d'utiliser la raie L $\beta_2$ . Correspondant à une transition N<sub>V</sub> + L<sub>III</sub> donc excitée par tout le spectre du tube chrome, son intensité reste importante. Par contre contrairement aux 2 radiations précédentes elle est très absorbée par le titane d'où de fortes fluctuations. De plus les différences avec les longueurs d'onde de CrK $\alpha$  et TiK $\beta$  restant faibles l'emploi d'un cristal analyseur a haut pouvoir de résolution est nécessaire.

(LiF 2.2.0 ; 2d = 2,848)

Comme pour le titane, on peut admettre une excitation monochromatique par la raie CrK $\alpha$  et calculer les valeurs du tableau (4.6)

Composés	BaSO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
$\mu(\lambda_0)$	536	356	111	98	88	43
$\mu(\lambda_0) + \mu(\lambda_{LA})$	840	996	314	279	251	123
$\frac{\mu(\lambda_0) + \mu(\lambda_{LA})}{\mu(\lambda_0)}$	1,56	2,80	2,83	2,84	2,86	2,86

- TABLEAU 4 - 6 -

On rappelle que  $\lambda_0$ ,  $\lambda_{LA}$  correspondent respectivement aux longueurs d'onde des radiations CrK $\alpha$  et BaL $\beta_2$ ,  $\mu(\lambda_{LA})$  est corrigé de la géométrie du spectromètre ( x 1,6 ). L'utilité du rapport :

$$\frac{\mu(\lambda_0) + \mu(\lambda_{LA})}{\mu(\lambda_0)}$$

sera précisée par la suite.

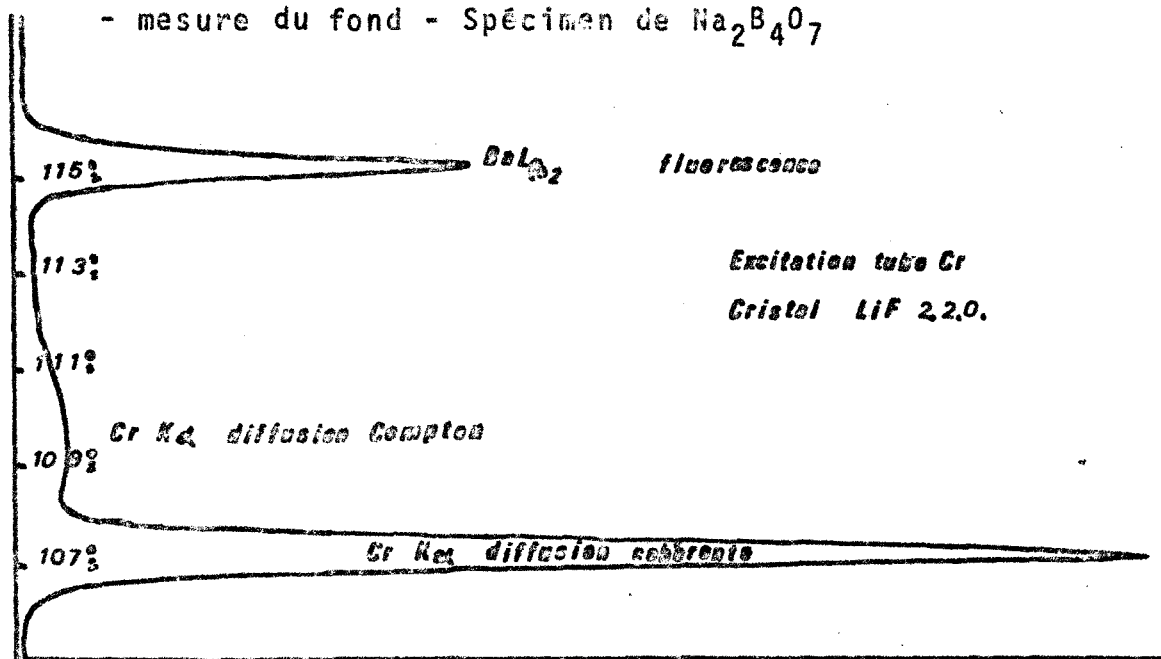
Il apparait que les effets d'absorption dus à TiO<sub>2</sub> sont très marqués, à peine supérieurs à l'auto absorption ce qui laisse prévoir des fluctuations importantes de l'intensité de fluorescence.

#### IV.3.1) Conditions d'analyse

- raie d'analyse BaL $\beta_2$  d'ordre 1
- Puissance d'excitation 40 KV. 30 mA
- Cristal analyseur LiF 2.2.0 2 $\theta$  max 115,2

La figure (4.6) représente l'enregistrement d'un spectre dans le domaine angulaire 105-120°.

- Collimateur 160  $\mu$
- mesure du fond - Spécimen de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$



- FIG 4-6 - ENREGISTREMENT DU SPECTRE CORRESPONDANT A UN SPECIMEN  $\text{BaSO}_4 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ENTRE  $2\theta = 105$  ET  $2\theta = 120^\circ$

#### IV.3.2) Mélanges binaires $\text{BaSO}_4 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Nous avons représenté dans la figure (4.7) tirée du tableau (4.7 - annexe 3) les variations des intensités  $I_{2x}$ ,  $I_x$  et  $\bar{I}_{2x}$  en fonction des concentrations en  $\text{BaSO}_4$  des spécimens.

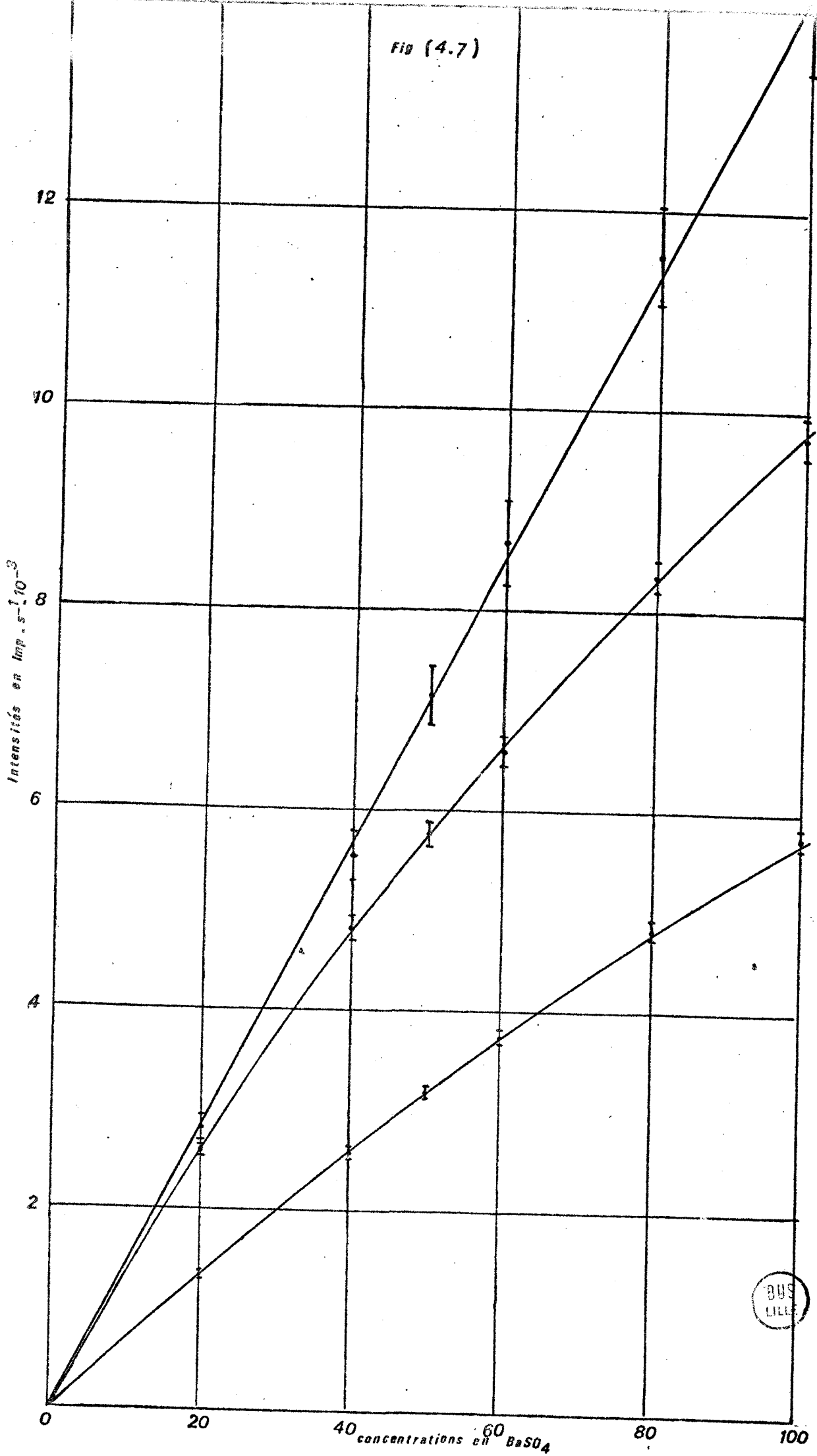
Il apparait que nous avons un cas analogue à celui du titane et qui appelle les mêmes commentaires. Autoabsorption importante; mais correction efficace par double mesure pour laquelle on obtient une droite de pente égale à 141,98 avec un écart type de 2,39 lequel compte tenu du nombre d'échantillons n'est pas statistiquement différent de la valeur attendue 3,19.

#### IV.3.3) Absorption par $\text{TiO}_2$ et $\text{SiO}_2$

(figure 4.8) tableau (4.8 - annexe 3)

Comme pour  $\text{TiO}_2$  nous sommes partis d'un échantillon contenant 40% de  $\text{BaSO}_4$  et 60% de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  dans lequel nous avons remplacé progressivement le fondant par  $\text{TiO}_2$  puis  $\text{SiO}_2$ . L'absorption importante provoquée par la présence de  $\text{TiO}_2$  est parfaitement corrigée par la

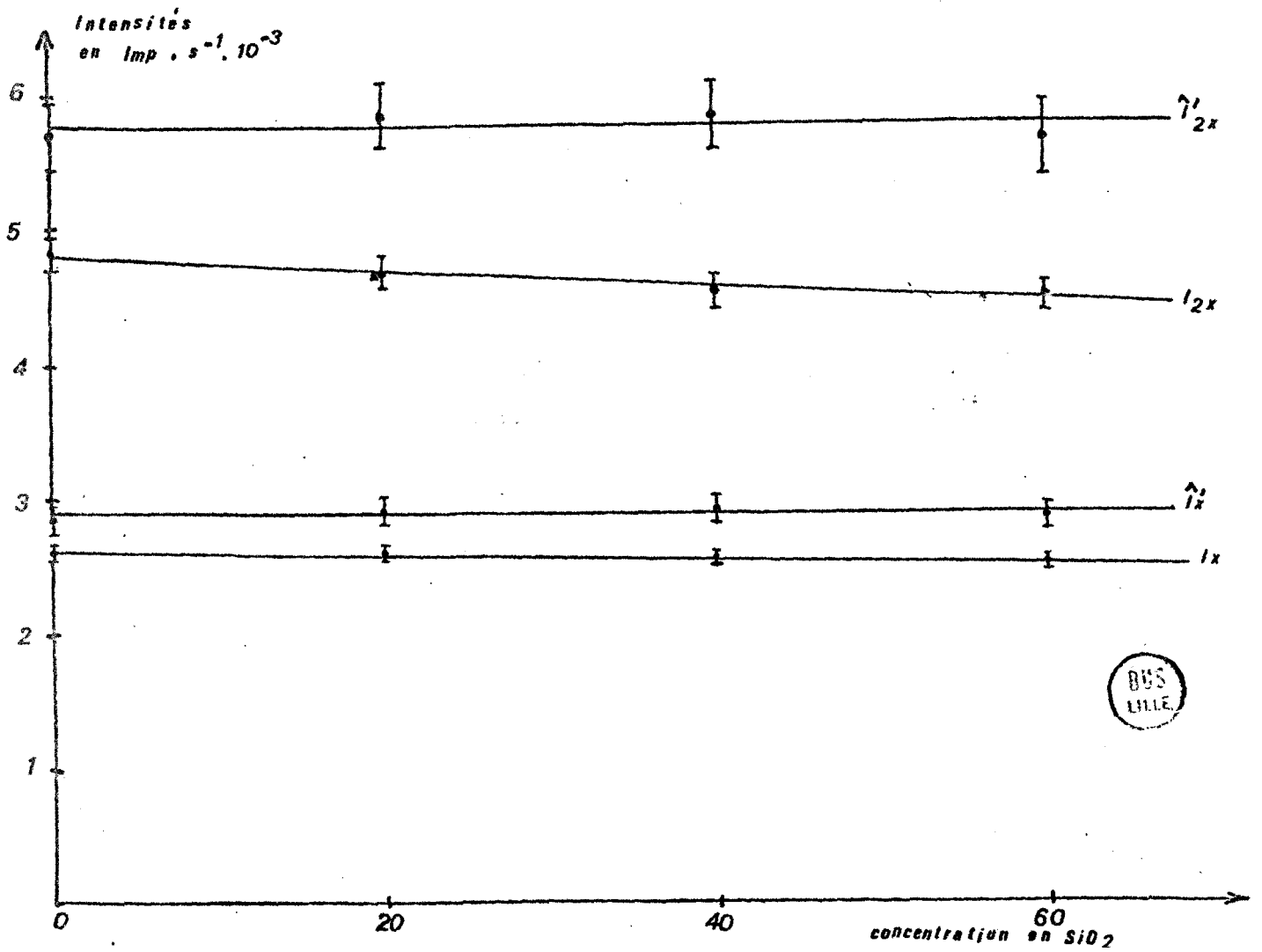
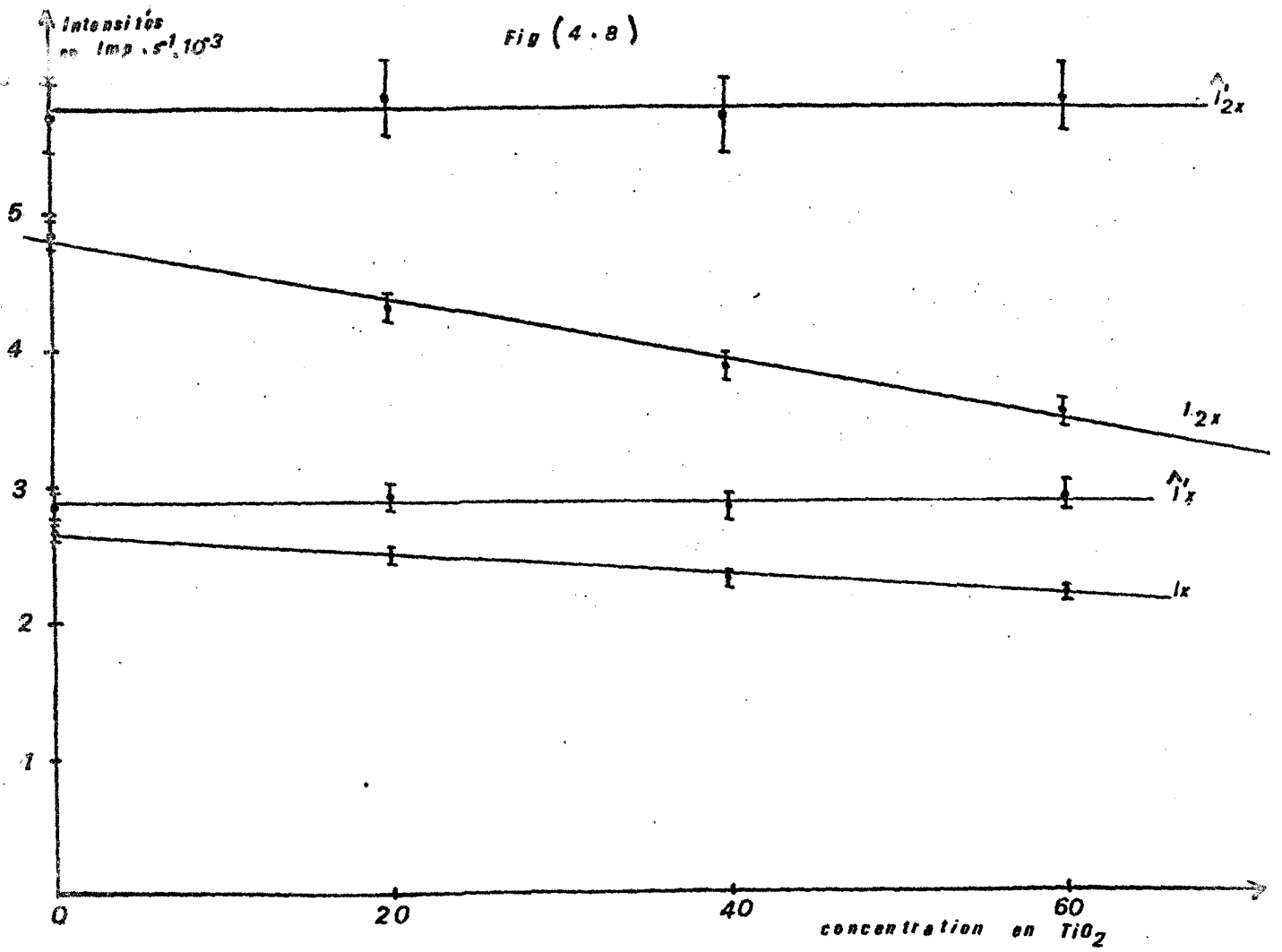
Fig (4.7)



BUS  
LILLE



FIG (4.8)



double mesure.

#### IV.3.4) Mélanges synthétiques

figure (4.9) tableau (4.9 - annexe 4 )

Les coefficients de variation enregistrés sur les pentes de  $I_{2x}$  et  $I_x = f(C_{BaSO_4})$  respectivement de l'ordre de 12 et 8% sont de loin supérieurs aux <sup>4</sup> valeurs attendues (1%). D'une façon encore plus nette que pour le  $TiO_2$ . Malgré l'augmentation des erreurs la méthode de double mesure s'avère nécessaire puisque dans ce cas l'écart type sur la pente de  $I_{nx} = f(C_{BaSO_4})$  est de 2,97 de l'ordre de grandeur de la valeur prévue.

#### IV.3.5) Rayonnement diffusé

La figure (4.6) rend compte de la proximité des raies de fluorescence  $L\beta_2$  du baryum et  $K\alpha$  du chrome diffusée de façon cohérente par l'échantillon. Leur comportement sera donc sensiblement identique et nous avons voulu mettre cette propriété à profit pour essayer d'atténuer les fluctuations de l'intensité de fluorescence.

Si on considère une excitation du baryum essentiellement monochromatique, l'intensité de fluorescence pour un spécimen donné est représentée par :

$$I_{nx} = \frac{K_{nx} C_A}{\mu_s(\lambda_0) + 1,6\mu_s(\lambda_{LA})}$$

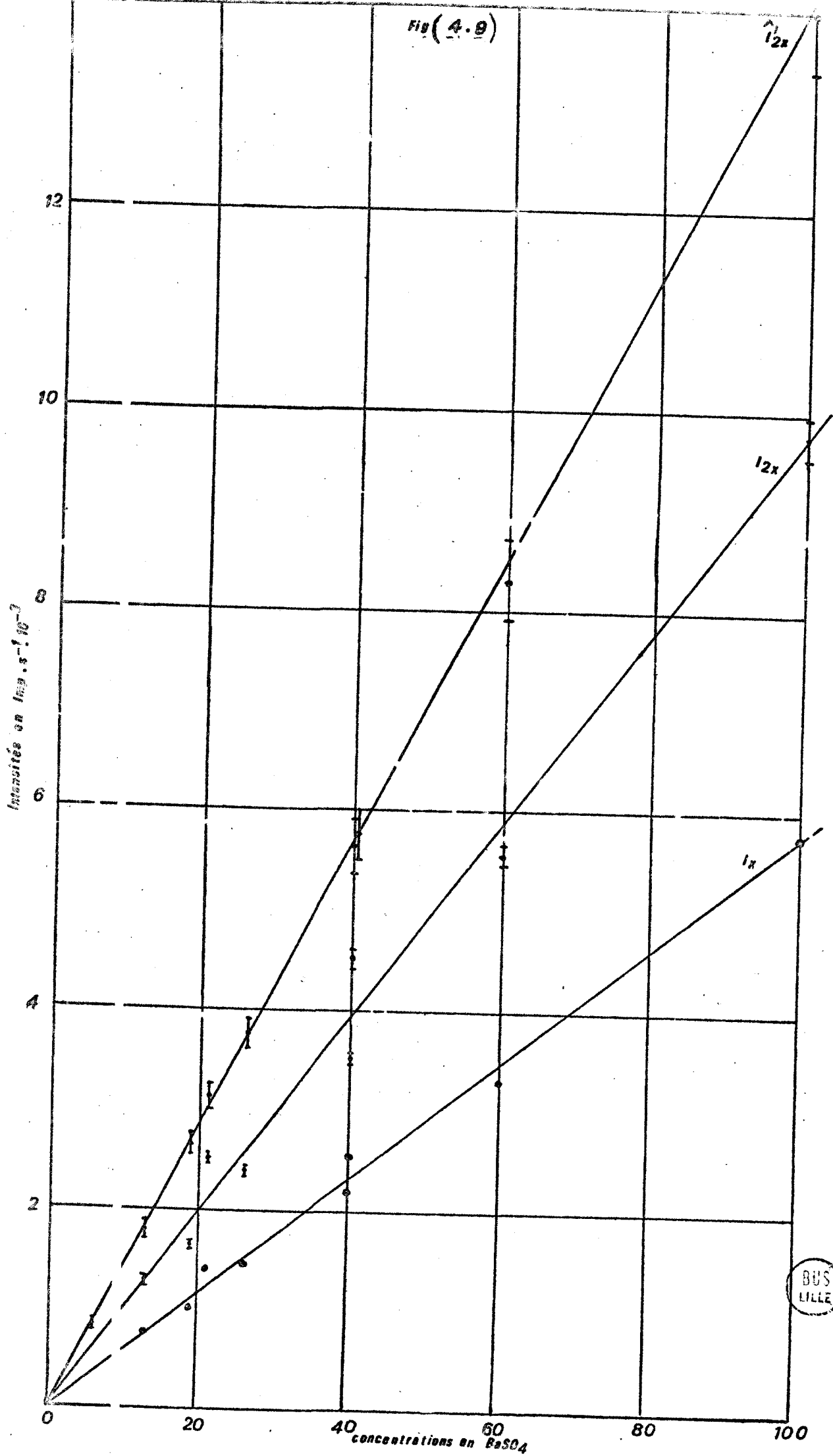
L'intensité diffusée par ce même spécimen est de la forme :

$$I_d = \frac{K_d F_s^2}{\mu_s(\lambda_0)}$$

Lorsqu'on fait le rapport de ces deux grandeurs on obtient donc :

$$R = \frac{I_{nx}}{I_d} = K'_{nx} C_A \left[ \frac{\mu_s(\lambda_0)}{\mu_s(\lambda_0) + 1,6\mu_s(\lambda_{LA})} \cdot \frac{1}{F_s^2} \right]$$

Fig (4.9)



BUS  
LILLE

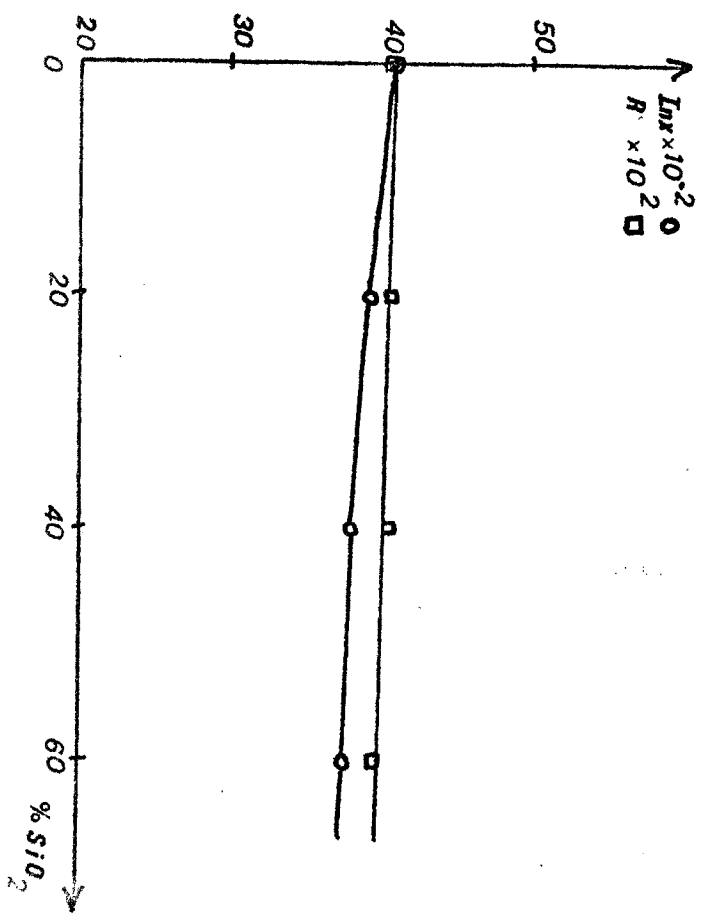
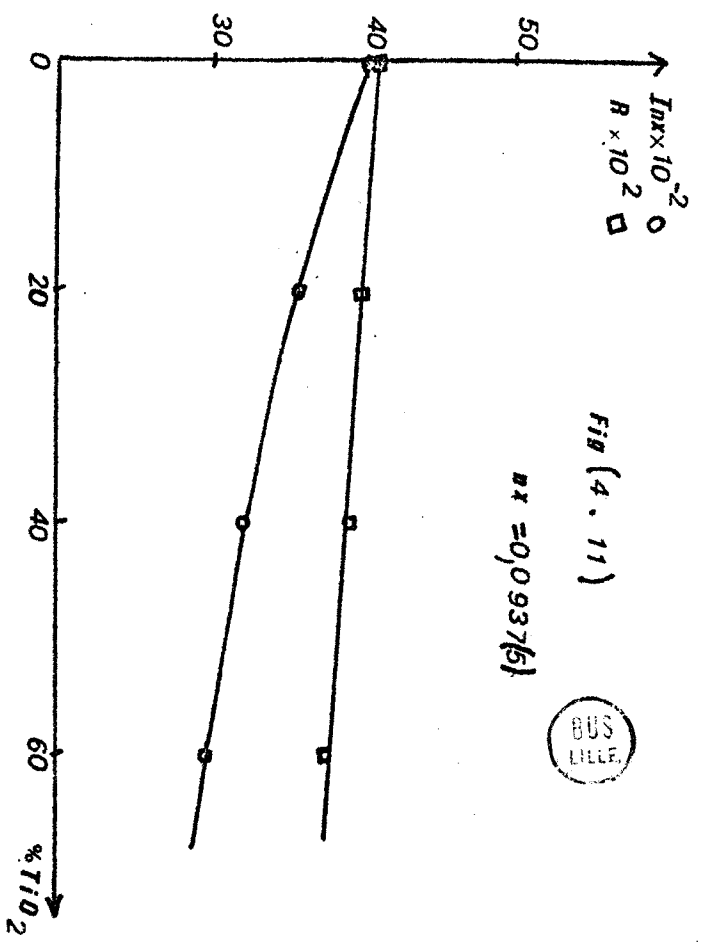
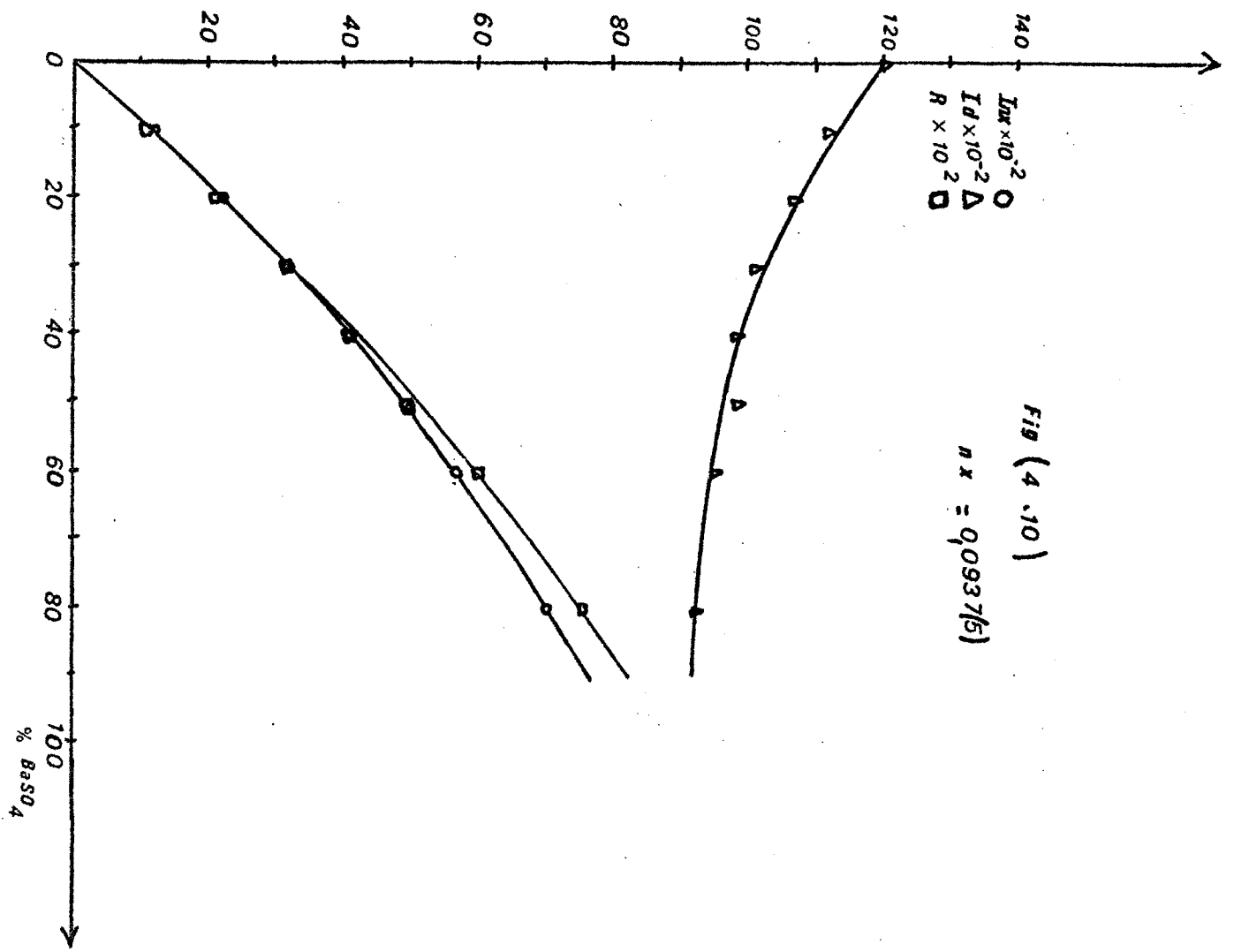
ce qui revient à remplacer  $\frac{I}{\mu_s(\lambda_0) + 1,6\mu_s(\lambda_{LA})}$  par une expression plus complexe constituée par le produit du rapport  $\frac{\mu_s(\lambda_0)}{\mu_s(\lambda_0) + 1,6\mu_s(\lambda_{LA})}$  et de l'inverse du facteur de diffusion  $F_s^2$ .

Le tableau (4.6) donne quelques valeurs du premier terme. On remarque qu'il varie moins que la somme  $\mu_s(\lambda_0) + 1,6\mu_s(\lambda_A)$  correspondante.  $F_s^2$  qui est fonction du nombre d'électrons participant à la diffusion n'est pas connu, néanmoins, on peut s'attendre à ce qu'il varie peu lorsqu'on ajoute de petites quantités de  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ou  $MgO$  à du fondant  $Na_2B_4O_7$ .

Comme précédemment, nous avons étudié les effets d'atténuation de la méthode sur des mélanges binaires  $BaSO_4 - Na_2B_4O_7$ . On obtient de cette façon les courbes de la figure (4.10) représentant les variations de  $I_{nx}$ ,  $I_d$  et du rapport  $I_{nx}/I_d$  en fonction de la concentration en  $BaSO_4$ . On se rend compte aisément que la correction n'est pas parfaite, la fonction  $R=f(C)$  n'étant pas linéaire.

On arrive à la même conclusion en examinant des mélanges  $BaSO_4 - TiO_2$  et  $BaSO_4 - SiO_2$  car bien que la figure (4.11) révèle une amélioration celle-ci reste cependant insuffisante.

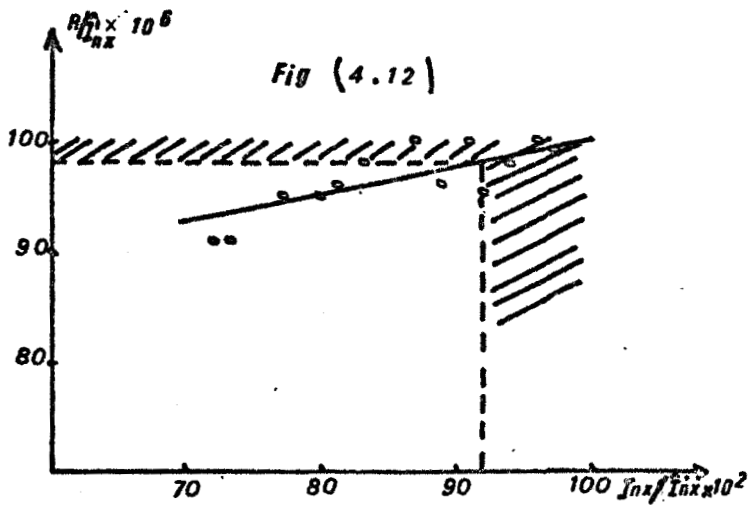
L'utilisation de la méthode de double mesure sur les mêmes échantillons et dans les mêmes conditions d'excitation permet d'obtenir une intensité rigoureusement corrigée  $\hat{I}'_{nx}$  ce qui conduit en considérant  $I_{nx}$  et  $R$  à 3 séries de valeurs. En effectuant les rapports  $\kappa_1 = I_{nx} / \hat{I}'_{nx}$  et  $\kappa_2 = R / \hat{I}'_{nx}$  on obtient les écarts de  $I_{nx}$  et  $R$  par rapport aux intensités corrigées. Les deux séries de résultats ainsi obtenus sont consignées dans le tableau (4.10). Ils montrent une corrélation significative entre  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  qui peuvent être considérés comme liés par la fonction  $\kappa_2 = 0,286 \kappa_1 + 72$ . Pratiquement cela signifie que pour  $\kappa_1 = 0,90$  soit un effet d'absorption de 10%,  $\kappa_2$  sera égal à 0,98 soit un écart par rapport à la valeur corrigée qui n'est plus que de 2%. (figure 4.12)



$\hat{i}_{nx}/\hat{i}'_{nx}$	$R/I_{nx} \times 10^4$	$I_{nx}/\hat{i}'_{nx}$	$R/I_{nx} \times 10^4$
0,72	0,91	0,89	0,96
0,77	0,95	0,80	0,95
0,81	0,96	0,73	0,91
0,83	0,98	0,97	0,99
0,87	1,00	0,94	0,98
0,91	1,00	0,92	0,95
0,96	1,00		

- TABLEAU 4-10 -

- FIG 4-12 -



IMPORTANCE DE LA  
CORRECTION DE L'EFFET D'ABSORP  
TION PAR UTILISATION DU RAPPORT  
INTENSITE DE FLOURESCENCE  $I_{nx}$   
INTENSITE DIFFUSEE

Connaissant l'expression de l'intensité de fluorescence  $I_{nx}$  et celle de  $\hat{i}'_{nx}$ ,

$$\hat{i}'_{nx} = \frac{K_{nx} C_A}{\mu_F(\lambda_0) + 1,6\mu_F(\lambda_A)}$$

on peut calculer  $nx$  tel que

$$I_{nx} = 0,9 \hat{i}'_{nx}$$

ce qui donne  $nx = 0,018$  valeur relativement faible lorsqu'on se réfère au pouvoir de correction de la double mesure.

Une des causes de l'inefficacité relative de la méthode peut être expliquée par les valeurs du rapport  $[\mu_S(\lambda_0) + 1,6 \mu_S(\lambda_A)]/\mu_S(\lambda_0)$  contenues dans le tableau (4.6) . Pour le sulfate de baryum la valeur obtenue diffère sensiblement des autres par le fait que la raie  $CrK\alpha$  est absorbée de la même façon que  $BaL\beta_2$  par Ti, Si, Al et Mg mais pas par le baryum lui même qui est transparent à ses propres radiations. D'autre part, nous avons supposé  $F_S^2$  constant ce qui n'est qu'une approximation qui compte tenu des dilutions utilisées ne se vérifie pas parfaitement. L'emploi de cette méthode serait donc mieux adapté. dans le cas de teneurs en baryum peu variables ou faibles.

On peut considérer en première approximation que les variations de la raie  $CrK\alpha$  sont représentatives de celles du fond situé sous la raie  $BaL\beta_2$ . Compte tenu des rapports pic/fond rencontrés dans les analyses précédentes le fond peut être considéré comme constant et mesuré sur un spécimen de  $Na_2B_4O_7$  pur par exemple. Dans le cas d'intensité plus faibles la propriété précédente peut être mise à profit.

#### IV.4) DETERMINATION DE $SiO_2$

Avec le silicium on aborde le cas des éléments légers d'où une baisse dans les sensibilités, mais en même temps, une atténuation de l'effet d'absorption.

Le tableau (4.11) donne la valeur de quelques coefficients d'absorption massique pour la longueur d'onde de la raie  $SiK\alpha$ .

Composés	$SiO_2$	$BaSO_4$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$MgO$	$Na_2B_4O_7$
$\mu(\lambda_{Si})$	661	1590	1166	2132	1987	1063

- TABLEAU 4 - 11 -

On remarque la forte absorption par le fondant qui se traduit par un facteur matriciel ( $\Psi$ ) faible, rendant le produit  $\Psi \cdot n \cdot x$  de

la formule

$$I_{nx} = \frac{Q_F \cdot n_x \cdot C_A}{1 + \varphi \cdot n_x}$$

négligeable devant 1.

#### IV.4.1) Conditions d'analyse

La raie  $SiK\alpha$  étant bien isolée, l'utilisation d'un collimateur à fentes larges est possible ce qui permet d'atténuer la dérive causée par la dilatation du cristal de pentaerhytritol.

- . raie d'analyse  $SiK\alpha$  d'ordre 1
- . Cristal analyseur PE  $2\theta$  max. 79,2 (+30)
- . Collimateur 480 $\mu$
- . Puissance d'excitation 55 kV - 40 mA

#### IV.4.2.) Effets d'absorption

La figure (4.13) tirée du tableau (4.12 - annexe 5 ) montre que  $\hat{I}'_{2x}$  et  $I_{2x} = f(C_{SiO_2})$  sont confondues ce qui vérifie que dans ce cas  $\varphi \cdot n_x$  est négligeable devant 1. (De même que pour les éléments à venir et cela pour ne pas rendre les figures illisibles seul l'intervalle d'erreur sur  $\hat{I}'_{nx}$  a été représenté sur la figure (4.13). Pour les intensités non corrigées, l'erreur relative est comme précédemment de 2% au niveau de confiance  $p=0,95$ ).

Les pentes trouvées pour  $I_{2x}$  et  $\hat{I}'_{2x} = f(C_{SiO_2})$  sont respectivement de 64,50 et 63,81 valeurs qui ne sont pas statistiquement différentes compte tenu des erreurs commises.

La figure (4.14) montre que si  $BaSO_4$  et  $Al_2O_3$  provoquent des effets d'absorption ceux-ci sont nettement moins marqués que dans le cas des éléments précédemment envisagés.

#### IV.4.3) Mélanges synthétiques

(figure 4.15) tableau (4.14 - annexe 6 )



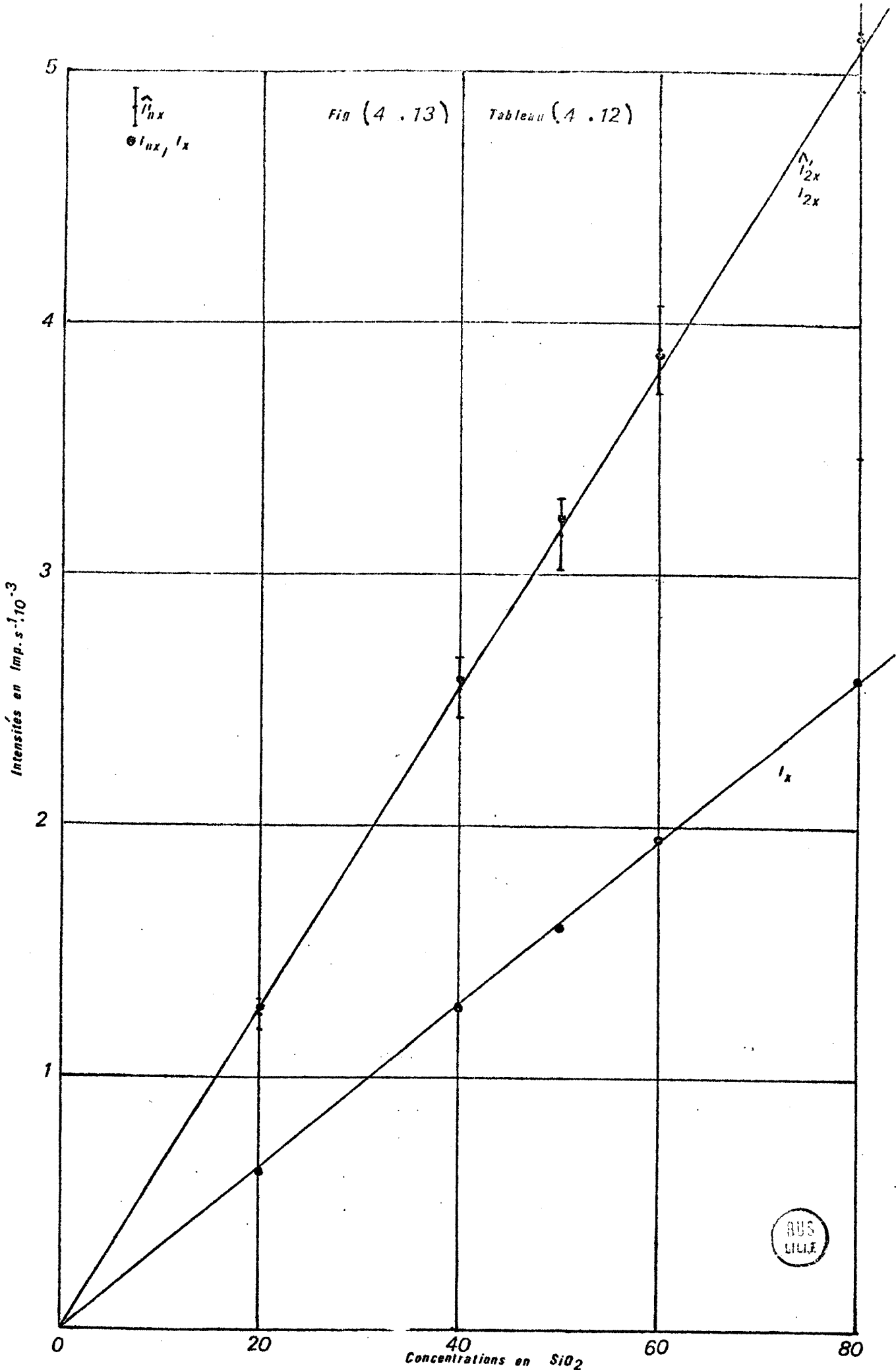
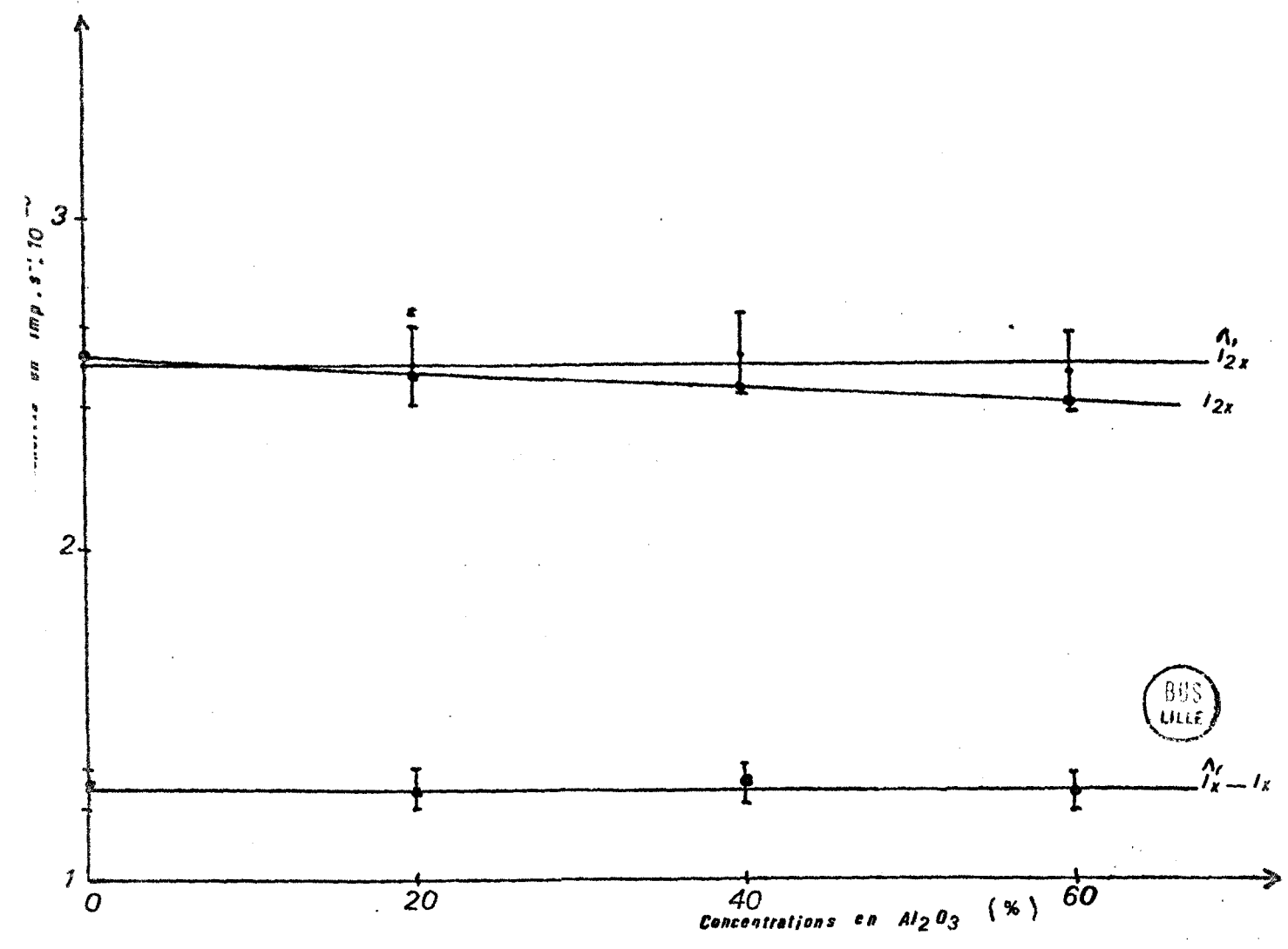
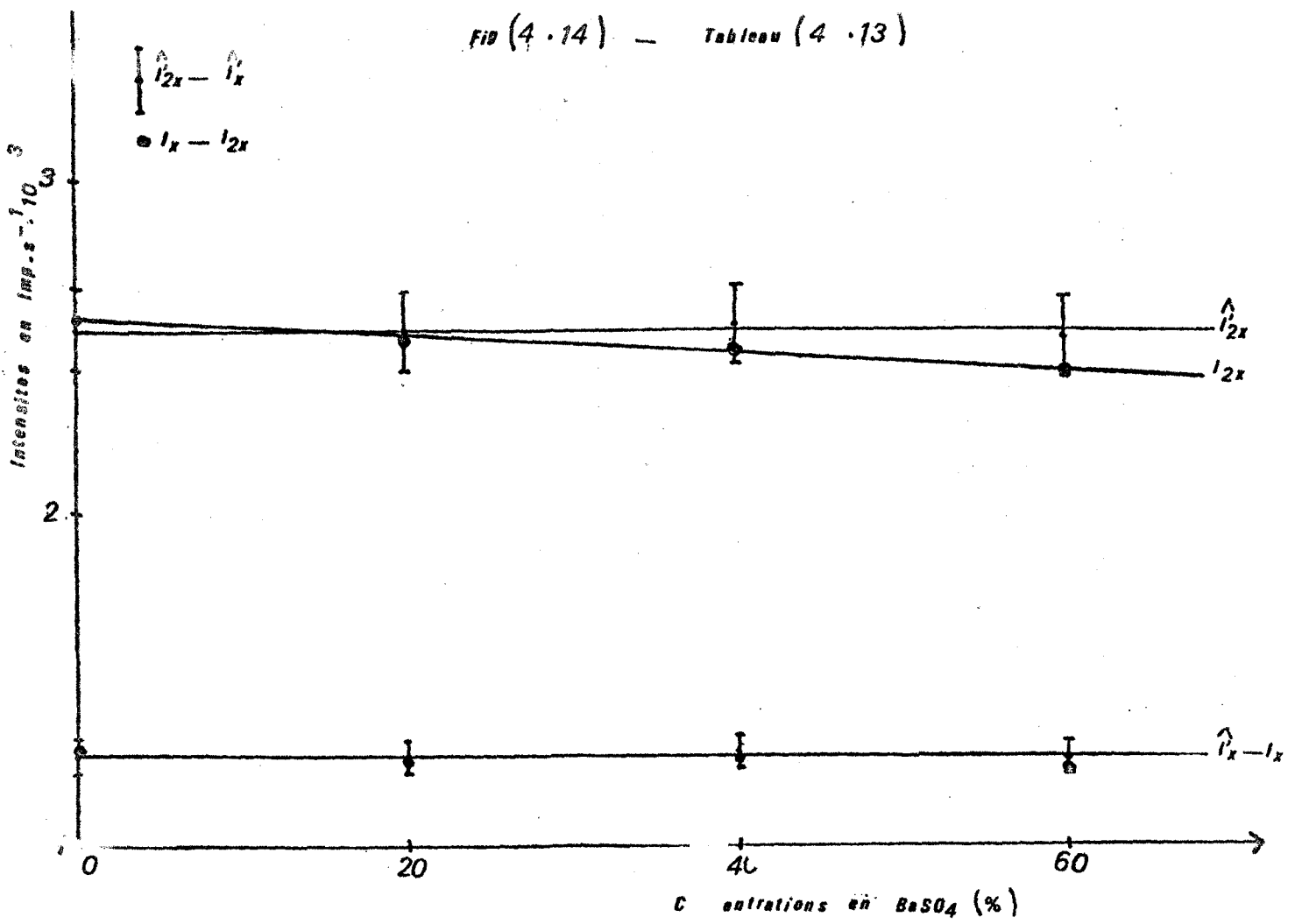


Fig (4.14) - Tableau (4.13)



BUS LILLE

intensité en Imp. s<sup>-1</sup>. 10<sup>-3</sup>

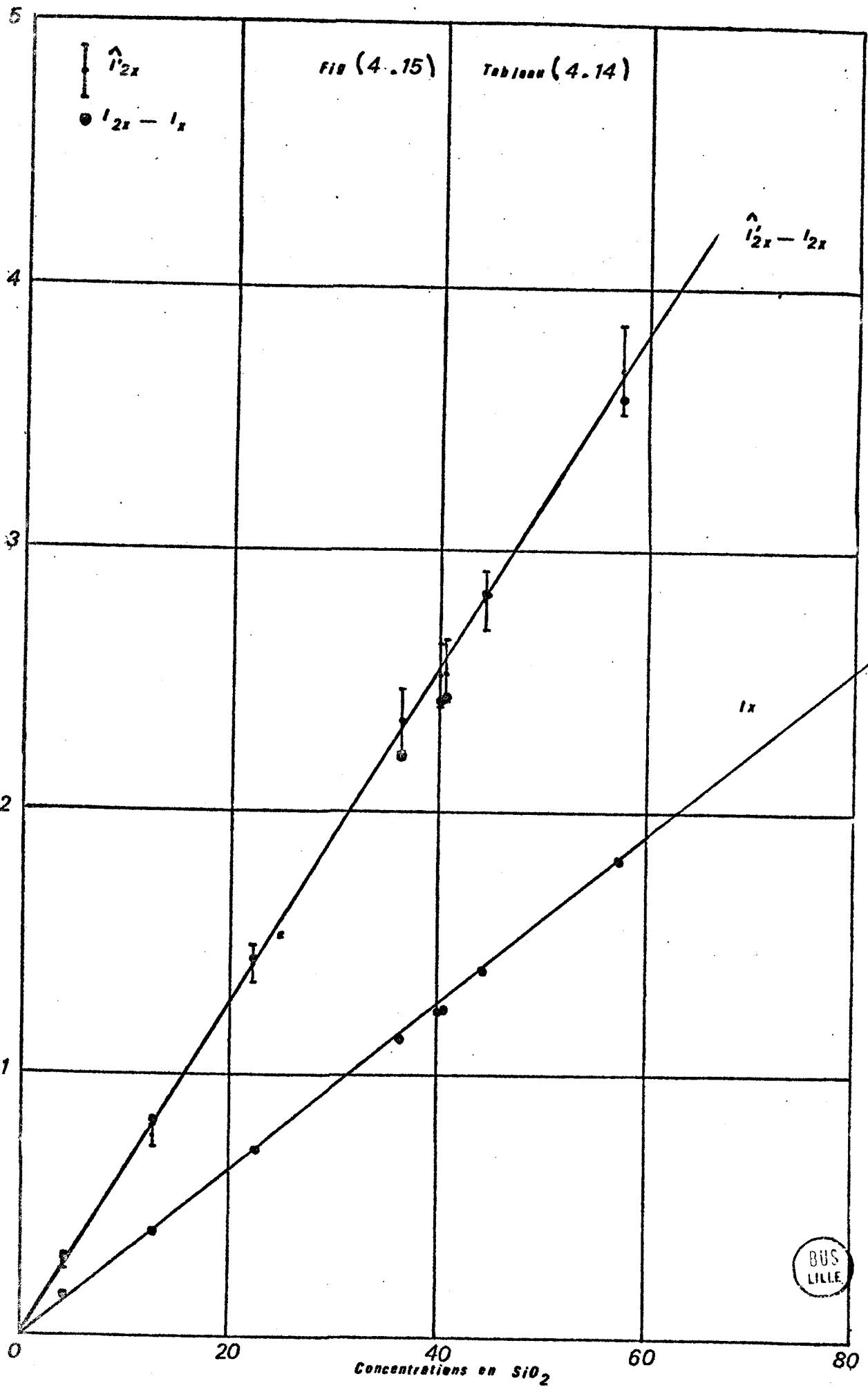


FIG (4.15)

Tableau (4.14)



Bien que les pentes des droites  $I_{2x}$  et  $\hat{I}'_{2x} = f(C_{SiO_2})$  puissent être considérées comme égales les écart types obtenus pour  $I_{2x}/C$  (3,71) et  $I_x/C$  (1,14) restent supérieurs aux valeurs attendues (respectivement 0,64 et 0,32). Pour  $\hat{I}'_{2x}/C$  le coefficient de variation enregistré (2,7%) est peu différent de la valeur théorique (2,25%). La méthode de double mesure garde donc toute son efficacité. Cependant cet exemple peut prêter à discussion, quant à l'opportunité de son utilisation. On peut en effet considérer l'ensemble des mélanges synthétiques envisagés comme légèrement plus défavorables que la réalité.

#### IV.5) DETERMINATION DE $Al_2O_3$

L'analyse de l'aluminium pose de nombreux problèmes qui sont la conséquence d'une intensité de fluorescence faible et d'une séparation médiocre de la raie d'analyse avec les raies  $TiK\alpha$  et surtout  $BaL\alpha$  d'ordre 3. (fig. 4.16).

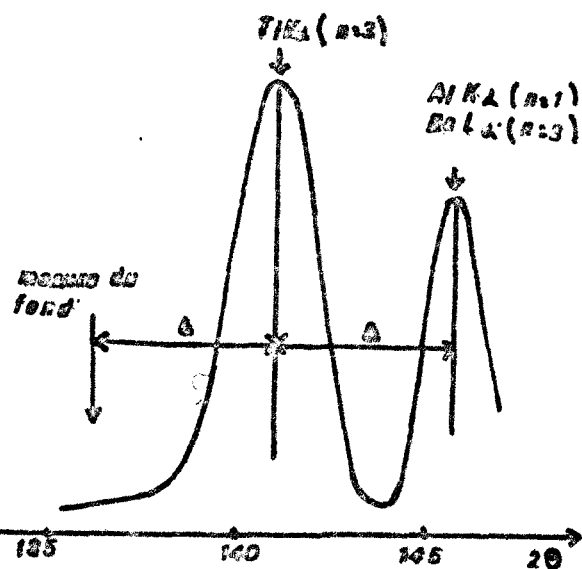


FIG. 4. 16

**POSITION DES RAIES**

$TiK\alpha$	(n=3)
$AlK\alpha$	(n=1)
$BaL\alpha$	(n=3)

**RELATIVE A L'UTILISATION  
D'UN CRISTAL DE PE**

Nos conditions opératoires sont les suivantes :

- . Raie d'analyse  $AlK\alpha$  d'ordre 1
- . Puissance d'excitation 55 kV - 40 mA
- . Cristal analyseur PE

- .  $2\theta$  max : 115,1 (+30)
- . Collimateur  $480\mu$  (l'utilisation de fentes plus étroites est impossible sur le pW 1540 dans le domaine angulaire étudié).

La figure (4.16) donne une idée de la mauvaise résolution apportée par le cristal de PE pourtant l'un des plus efficaces pour la longueur d'onde étudiée.

De plus comme nous l'avons vu dans le chapitre I la résolution des raies  $AlK\alpha$  et  $BaL\alpha$  ( $n = 3$ ) n'est pas complète malgré l'utilisation de la discrimination d'énergies ceci à cause de l'existence d'un pic de fuite pour la radiation du baryum.

Après ces deux remarques, il apparaît donc qu'une stratégie des mesures compensant les interférences est indispensable. Ainsi pour nous affranchir au maximum, de l'influence du titane on mesure le fond à  $2\theta = 141,2 - \Delta$  ; 141,2 étant l'angle de diffraction de la raie  $TiK\alpha$  ( $n=3$ ),  $\Delta$  la différence angulaire entre cette dernière et la raie  $AlK\alpha$ . De plus, il faut considérer l'intensité mesurée comme la somme de 3 contributions.

$$I_T = I_{Al_2O_3} + I_{BaSO_4} + I_{TiO_2}$$

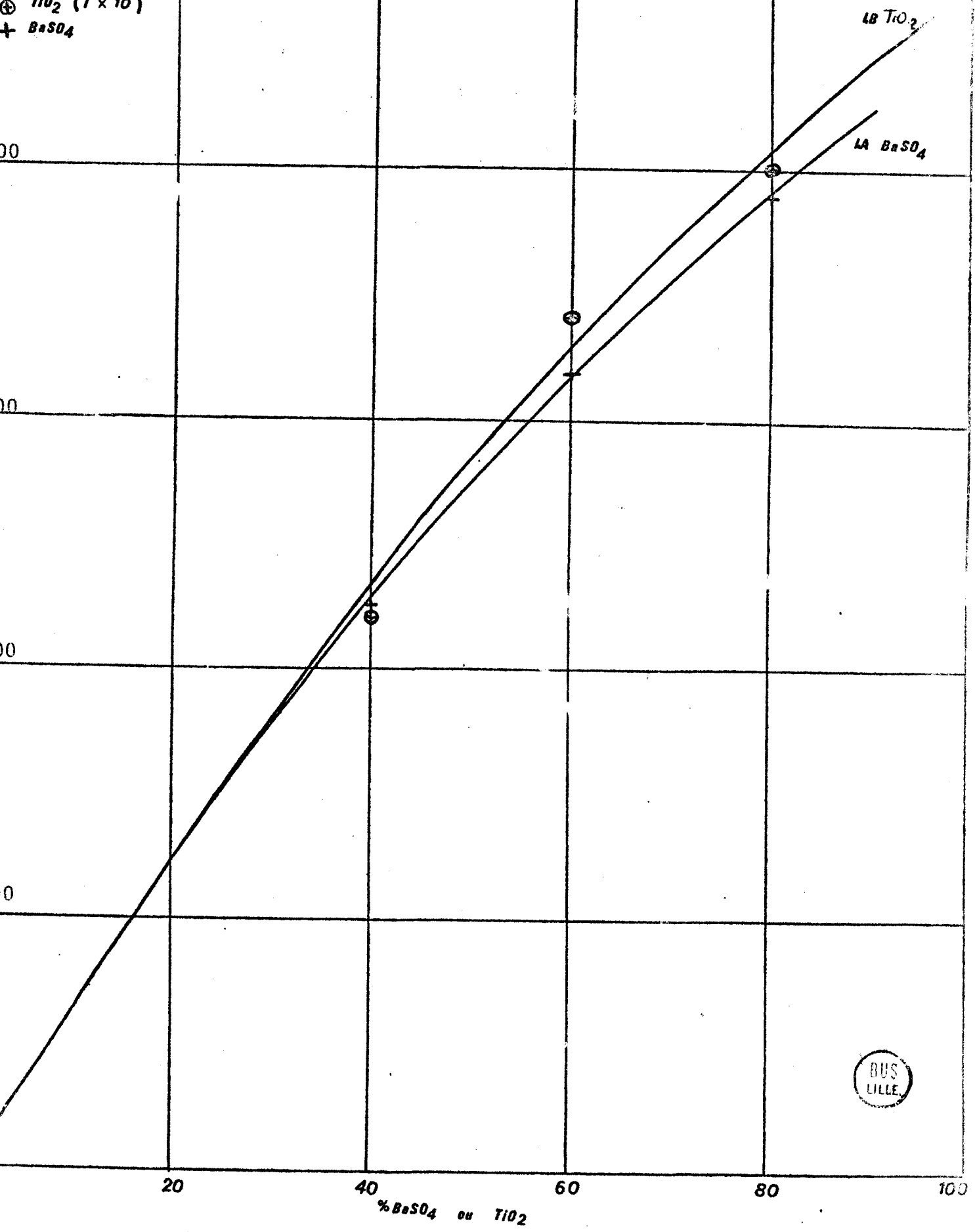
La figure (4.17) donne l'importance des contributions de  $BaSO_4$  et  $TiO_2$  en fonction de leur teneur dans les échantillons.

Mis à part ces difficultés expérimentales, on retrouve un cas analogue à celui du silicium c'est à dire une forte atténuation des effets d'absorption. Pour des mélanges  $Al_2O_3 - Na_2B_4O_7$  (figure 4.18) tableau (4.15 - annexe 7)  $I_{2x}$  et  $I_{2x} = f(C_{Al_2O_3})$  sont pratiquement confondues avec pour pentes respectives 61,18 et 60,90.

échelle { x1 pour BaSO<sub>4</sub>  
          x10 pour TiO<sub>2</sub>

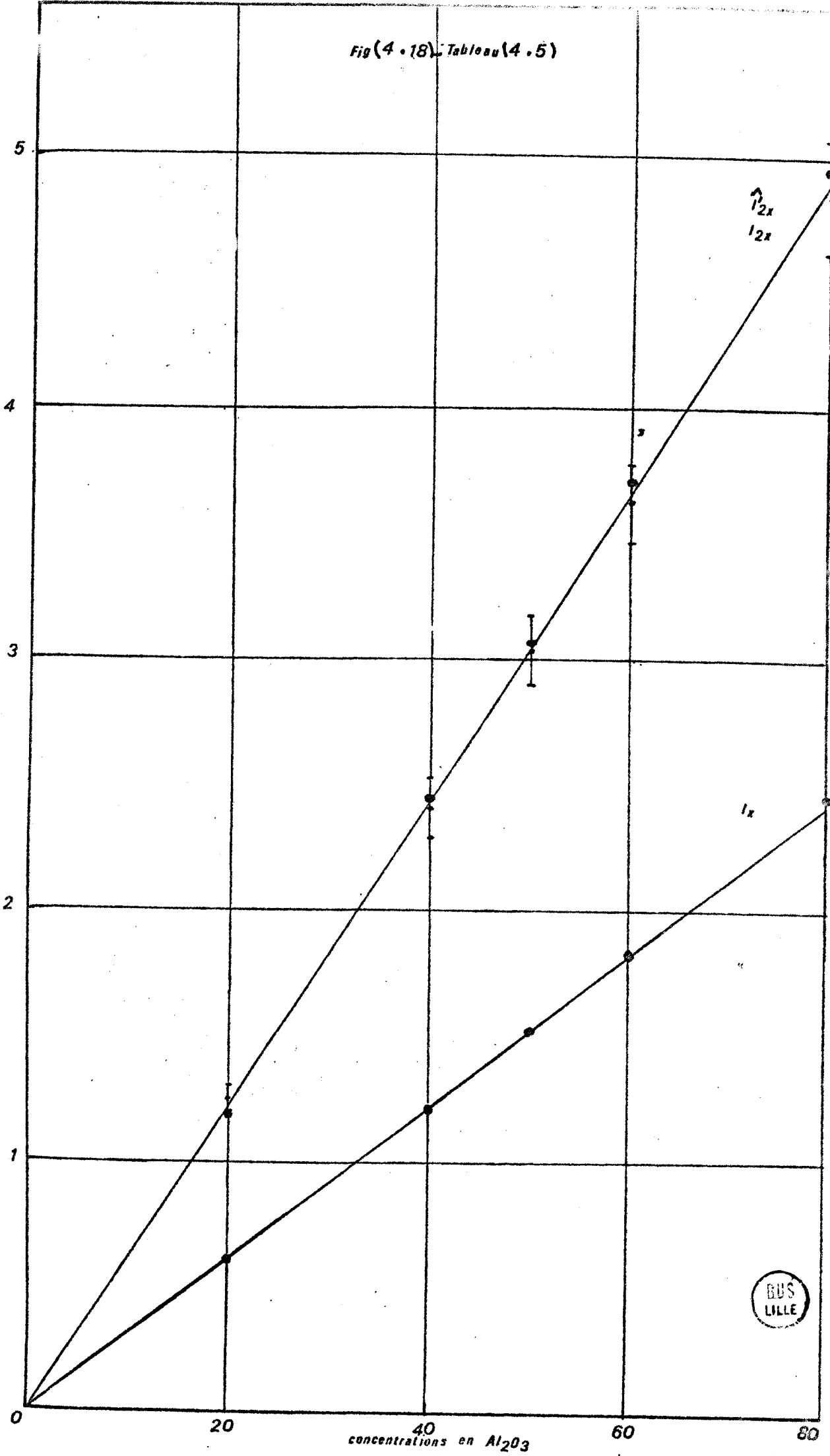
Fig (4.17)

⊕ TiO<sub>2</sub> (1 x 10<sup>1</sup>)  
+ BaSO<sub>4</sub>



Fig(4.18) Tableau(4.5)

intensité en Imp. s<sup>-1</sup>.10<sup>-3</sup>



De même pour l'analyse de mélanges synthétiques les pentes de  $I_{2x}$  et  $\hat{I}'_{2x} = f(C_{Al_2O_3})$ , figure (4.19) tableau 4.16 - annexe 8 ) (59,83 et 60,16) peuvent être considérées comme égales. Les écarts types obtenus pour la simple et la double mesure sont du même ordre de grandeur et l'utilisation d'une dilution est suffisante (nous n'avons pas considéré pour ces dernières valeurs la contribution du mélange VII car la teneur en  $Al_2O_3$  est inférieure au minimum dosable ce qui fait que l'information obtenue n'a pas le même poids que les autres).

#### IV.6) DETERMINATION DE MgO

##### Conditions expérimentales

- . raie d'analyse  $MgK\alpha$  d'ordre 1
- . puissance d'excitation 55 kV - 40 mA
- . cristal analyseur ADP  $2\theta$  max = 106,58  $2\theta$  fond = 102,00
- . collimateur 480 $\mu$

La faible sensibilité pour le magnésium exige des temps d'analyse d'autant plus longs que le fond doit être mesuré pour chaque échantillon à cause de la fluorescence du cristal analyseur.

L'examen des droites  $I_{2x}$  et  $\hat{I}'_{2x} = f(C_{MgO})$  figure (4.20) tableau 4.17 - annexe 9 ) correspondant aux mélanges binaires  $MgO - Na_2B_4O_7$  montre que la pente de  $I_{2x}$  est supérieure à celle de  $\hat{I}'_{2x}$ . Ce qui est la conséquence d'un facteur matriciel négatif. Nous avons en effet :

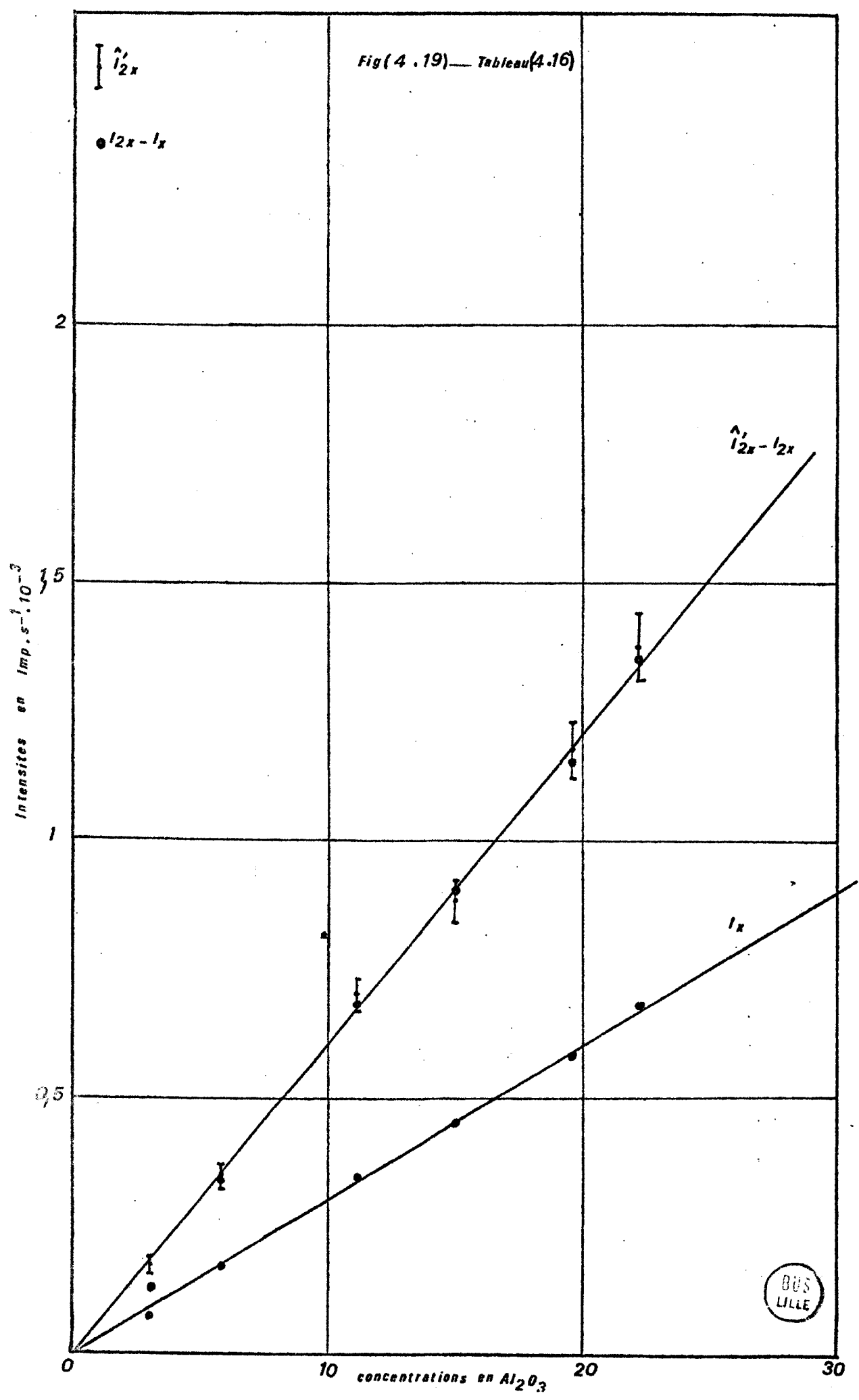
$$\rho = \frac{\mu_E(\lambda_0) + 1,6 \mu_E(\lambda_A)}{\mu_F(\lambda_0) + 1,6 \mu_F(\lambda_A)} - 1$$

or les valeurs de  $\mu_F(\lambda_0) + 1,6 \mu_F(\lambda_A)$  étant élevées le rapport des coefficients d'absorption se trouve être inférieur à 1.

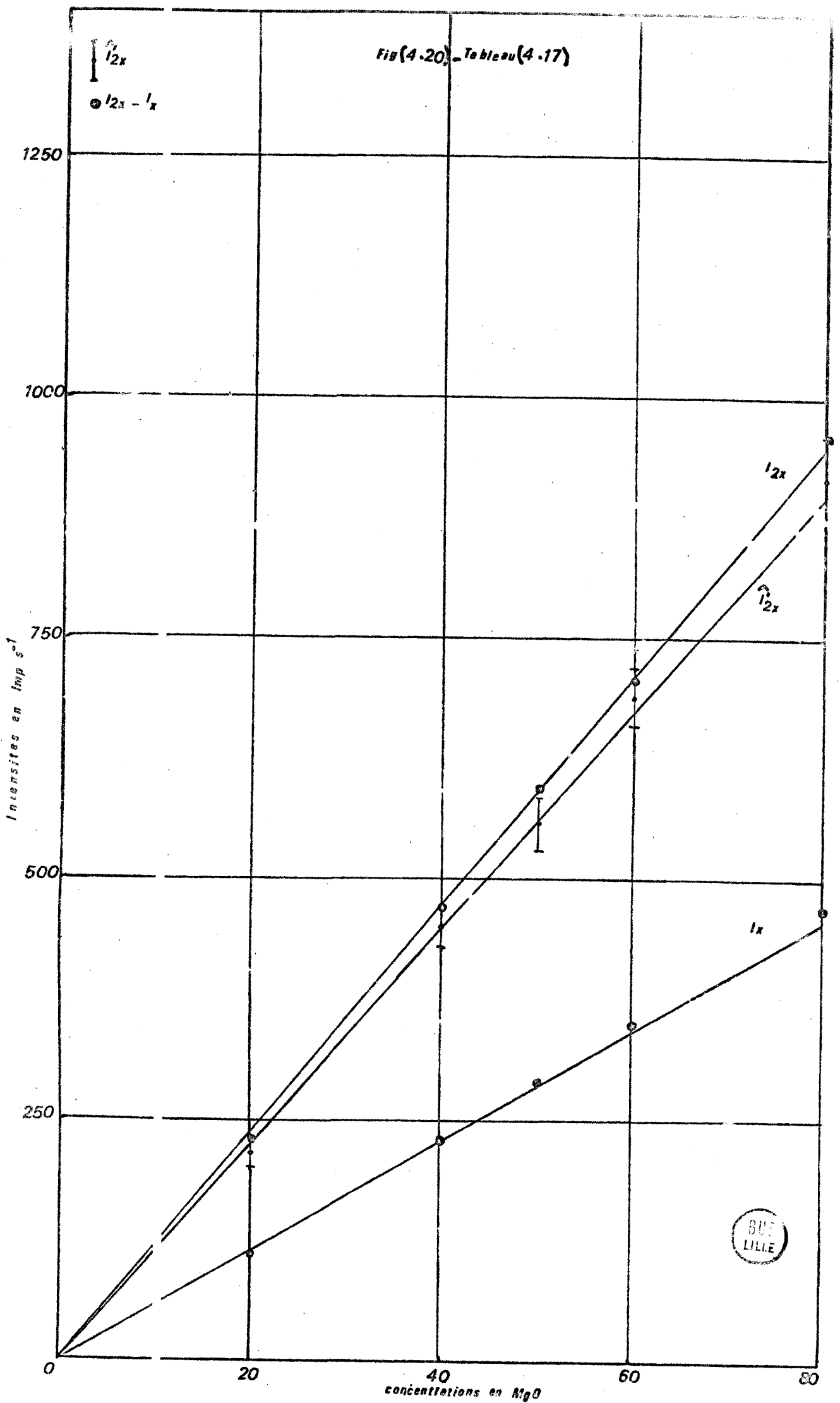
L'analyse des mélanges synthétiques montre que cette tendance est respectée figure (4.21) tableau (4.18 - annexe 10) les écart-



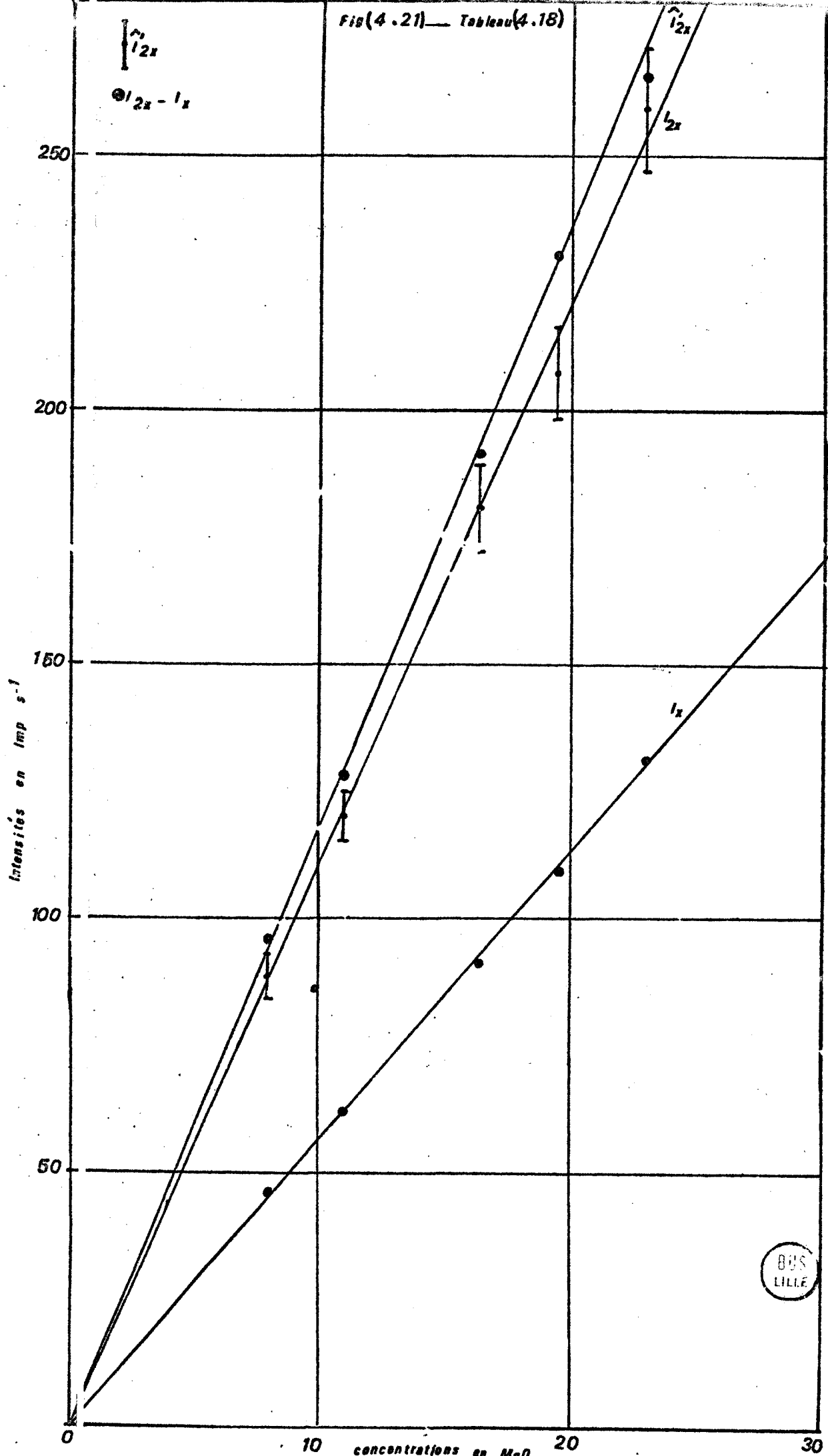
Fig( 4 .19) — Tableau(4.16)



Fig(4.20) - Tableau(4.17)



Fig(4.21) — Tableau(4.18)



BUS  
LILLE

types sur les pentes des droites obtenues par simple et double mesure sont équivalents ce qui rend l'emploi de cette dernière méthode superflu. On peut dans ce cas tout comme pour  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utiliser dans le cas d'une simple dilution des standards constitués des mélanges binaires  $X + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (X étant  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$  suivant l'élément analyse).

#### IV.7 ) CONCLUSION

Au terme de ce travail il apparaît que la méthode de double mesure s'est montrée efficace pour tous les éléments étudiés. Dans tous les cas on obtient des fluctuations qui compte tenu du nombre de déterminations ont des valeurs peu différentes de la prévision théorique soit 2,25% (erreur sur la pente des droites).

Elle se révèle être un bon instrument pour définir les limites de validité de la méthode de simple mesure donc l'opportunité de sa propre utilisation. Pour cela, il est nécessaire de connaître les gammes de variation des échantillons que l'on aura à analyser, afin d'effectuer les essais sur un ensemble de mélanges représentatifs de la population totale.

Une méthode simple mesure peut se révéler efficace dans 2 cas précis :

- quand dans la formule donnant l'intensité de fluorescence

$$I_{nx} = \frac{Q_F \cdot nx \cdot C_A}{1 + \varphi_{nx}}$$

le produit  $\varphi_{nx}$  est négligeable devant 1.  $I_{nx}$  et  $\hat{I}'_{nx} = f(C)$  sont alors confondues comme pour  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- quand  $\varphi_{nx}$  qui n'est pas négligeable devant 1 (ce qui rend  $I_{nx}$  différente de  $\hat{I}'_{nx}$ ) peut par contre être considéré comme cons-

tant. C'est le cas de  $TiO_2$  -  $BaSO_4$  et  $MgO$  ( $\varphi$  négatif).

L'emploi de la double mesure apparait comme opportun pour  $BaSO_4$  et  $TiO_2$ , car étant donné la variété des échantillons  $\varphi$  ne reste pas suffisamment constant pour justifier l'emploi d'une simple dilution.

Le cas de  $SiO_2$  est un cas intermédiaire où sauf circonstances défavorables la simple mesure s'avère suffisante.

Pour  $Al_2O_3$  et  $MgO$ , l'utilisation de la double mesure est inutile.

Il est évident que cette conclusion n'est valable que pour l'exemple choisi. Si on emploie un fondant plus léger ( $Li_2B_4O_7$ ) par exemple les effets d'absorption seront plus marqués, rendant la double mesure indispensable pour l'analyse de  $SiO_2$ . De même, si l'on arrive à diminuer les erreurs sur la double mesure, et nous en avons analysé les divers facteurs; son utilisation sera à recommander dans un nombre de cas beaucoup plus grand.

## **.. conclusion ..**

L'objet de ce travail était l'application de la double mesure à l'analyse des éléments Ba, Ti, Si, Al et Mg dans des mélanges où leurs teneurs étaient autant que possible représentatives des variations rencontrées dans les pigments de peintures blanches.

L'efficacité de l'intensité corrigée pour s'affranchir des effets d'absorption ne se dément pas quel que soit l'élément analysé, à condition de bien définir l'erreur commise sur cette grandeur. Pour cela nous avons considéré deux contributions essentielles; les fluctuations des mesures d'intensités et celles dues à la préparation des solutions solides. Ces erreurs étant indépendantes on en déduit que la précision de l'intensité corrigée  $I'_{nx}$  augmente avec le rapport de dilution  $n$ . Dans notre cas particulier  $n=2$ , ce qui entraîne des fluctuations pra-

tiquement deux fois plus grandes que celles obtenues avec une simple mesure (étant entendu que celle-ci n'élimine pas les effets inter-éléments). Au préalable nous avons montré l'influence négligeable de la polychromaticité et des effets de renforcement, conséquence de l'utilisation du tube chrome et du faible rendement de fluorescence des éléments légers. Il a été vu en outre que bien que le facteur matriciel change avec la longueur d'onde  $\lambda$  intensités corrigées et pseudo-corrigées étaient peu différentes ce qui pouvait s'expliquer à l'aide d'une fonction  $H(\lambda)$  où les variations de  $\phi$  étaient atténuées par les dilutions.

L'examen des résultats expérimentaux montre que l'emploi de la double mesure pour l'analyse du baryum et du titane est justifiée car les effets d'absorption restent supérieurs aux erreurs de mesure. La conclusion est différente pour l'aluminium et le magnésium et l'utilisation de la simple mesure est suffisante. Le silicium étant l'élément intermédiaire on devra adopter l'une ou l'autre méthode suivant la nature de l'échantillon dosé. Enfin la méthode de double mesure permet de définir la gamme de concentrations dans laquelle la méthode de simple dilution est fiable.

**~ annexe ~**



- ANNEXE 1 -

Concentration $TiO_2$	Origine	$I_{2x}$	$I_x$	$\hat{i}'_{2x}$	$\hat{i}'_{2x}/C$
100	-	9565	5550	13222	132,22
80	+ 20 % fondant	8563	4680	10320	129,00
60	+ 40 % fondant	6715	3580	7670	127,83
50	+ 50 % fondant	5633	3034	6576	131,52
40	+ 60 % fondant	4693	2430	5039	125,98
20	+ 80 % fondant	2443	1270	2645	132,25
Ecart type					2,60
Valeur moyenne					129,80
Ecart type sur la moyenne					1,06

- TABLEAU 4 - 3 -

% $TiO_2$	Origine	$I_{2x}$	$I_x$	$\hat{i}'_{2x}$
40,00	+ 60% fondant	4693	2452	5133
40,00	+ 20% $BaSO_4$ + 40% fondant	4370	2373	5191
40,00	+ 40% $BaSO_4$ + 20% fondant	4100	2256	5019
40,00	+ 60% $BaSO_4$	3833	2205	5190
40,00	+ 20% $SiO_2$ + 40% fondant	4528	2405	5128
40,00	+ 40% $SiO_2$ + 20% fondant	4437	2340	4956
40,00	+ 60% $SiO_2$	4278	2336	5146



- TABLEAU 4 - 4 -

- ANNEXE 2 -

Concentrations en $TiO_2$	Origine	$I_{2x}$	$I_{2x}/C$	$I_x$	$I_x/C$	$\hat{I}'_{2x}$	$\hat{I}'_{2x}/C$
12,16	mélange I	1332	109,54	720	59,21	1565	128,67
25,62	mélange II	2750	107,34	1525	59,52	3423	133,61
39,16	mélange III	4158	106,18	2317	59,17	5233	133,63
54,25	mélange IV	5554	102,38	3102	57,18	7026	129,51
71,14	mélange VI	7513	105,61	4118	57,89	9114	128,12
74,87	mélange VII	7660	102,31	4302	57,46	9813	131,07
40,00	$TiO_2$ 40% + $BaSO_4$ 60%	3833	95,83	2205	55,12	5190	129,75
40,00	$TiO_2$ 40% + $SiO_2$ 60%	4278	106,95	2336	58,40	5146	128,58
100,00	$TiO_2$ 100%	9565	95,65	5550	55,50	13222	132,22
Ecart type			4,97		1,56		2,15
Valeur moyenne			103,53		57,72		130,57
Ecart type sur la moyenne			1,66		0,53		0,72

ANNEXE 3

Concentrations en $BaSO_4$	Origine	$I_{2x}$	$I_x$	$\hat{I}'_{2x}$	$\hat{I}'_{2x}/C$
100		9752	5746	13988	139,88
80	+20% $Na_2B_4O_7$	8340	4844	11556	144,45
60	+40% $Na_2B_4O_7$	6611	3751	8672	144,54
50	+50% $Na_2B_4O_7$	5772	3204	7154	143,08
40	+60% $Na_2B_4O_7$	4824	2582	5556	138,90
20	+80% $Na_2B_4O_7$	2612	1356	2821	141,05
Ecart type					2,39
Valeur moyenne					141,98
Ecart type sur la moyenne					0,98

- TABLEAU 4 - 7 -

% $BaSO_4$	Origine	$I_{2x}$	$I_x$	$\hat{I}'_{2x}$
40,00	+60% fondant	4840	2620	5710
40,00	+20% $TiO_2$ +40% fondant	4293	2471	5824
40,00	+40% $TiO_2$ +20% fondant	3858	2296	5673
40,00	+60% $TiO_2$	3500	2180	5800
40,00	+20% $SiO_2$ +40% fondant	4675	2597	5844
40,00	+40% $SiO_2$ +20% fondant	4544	2556	5846
40,00	+60% $SiO_2$	4487	2506	5677



- TABLEAU 4 - 8 -

ANNEXE 4

Concentrations en BaSO <sub>4</sub>	Origine	I <sub>2x</sub>	I <sub>2x</sub> /C	I <sub>x</sub>	I <sub>x</sub> /C	Î <sub>2x</sub>	Î <sub>2x</sub> /C
12,77	mélange III	1285	100,63	745	58,34	1776	139,04
26,42	mélange IV	2377	84,97	1456	55,11	3758	142,23
21,21	mélange V	2508	118,25	1392	65,63	3131	147,60
5,91	mélange VI	520	87,99	319	53,48	827	139,93
18,89	mélange VII	1639	86,77	1011	53,52	2639	139,69
40,00	mélange VIII	3527	88,18	2167	54,18	5620	140,49
60,00	mélange IX	5556	92,60	3289	54,82	8280	137,99
100,00		9752	97,52	5746	57,46	13988	139,88
40,00	+60% SiO <sub>2</sub>	4493	112,18	2524	63,10	5759	143,98
Ecart type			11,33		4,33		2,97
Moyenne			97,12		57,35		141,20
Ecart type sur la moyenne			3,78		1,44		0,99

- TABLEAU 4 - 9 -



ANNEXE 5

Concentrations en $\text{SiO}_2$	Origine	$I_{2x}$	$I_{2x}/C$	$I_x$	$I_x/C$	$\hat{I}'_{2x}$	$\hat{I}'_{2x}/C$
80,00	+20% fondant	5157	64,46	2579	32,24	5159	64,49
60,00	+40% fondant	3884	64,73	1946	32,43	3900	65,00
50,00	+50% fondant	3234	64,68	1598	31,96	3159	63,18
40,00	+60% fondant	2580	64,50	1283	32,08	2552	63,80
20,00	+80% fondant	1282	64,10	634	31,70	1252	62,60
Ecart type			0,25		0,28		0,97
moyenne			64,50		32,08		63,81
Ecart type sur la moyenne			0,10		0,12		0,43

- TABLEAU 4 - 12 -

% $\text{SiO}_2$	Origine	$I_{2x}$	$I_x$	$\hat{I}'_{2x}$
40,00	+60% fondant	2579	1282	2548
40,00	+20% $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 40% fondant	2520	1268	2550
40,00	+40% $\text{Al}_2\text{O}_3$ +20% fondant	2477	1264	2582
40,00	+60% $\text{Al}_2\text{O}_3$	2428	1237	2521
40,00	+20% $\text{BaSO}_4$ +40% fondant	2520	1264	2536
40,00	+40% $\text{BaSO}_4$ +20% fondant	2478	1259	2559
40,00	+60% $\text{BaSO}_4$	2420	1235	2523



- TABLEAU 4 - 13 -

ANNEXE 6

% SiO <sub>2</sub>	Origine	I <sub>2x</sub>	I <sub>2x</sub> /C	I <sub>x</sub>	I <sub>x</sub> /C	$\hat{I}'_{2x}$	$\hat{I}'_{2x}/C$
	mélange I	3575	62,41	1816	31,70	3691	64,44
	mélange II	2807	63,46	1400	31,65	2793	63,15
	mélange III	1418	64,19	707	32,01	1410	63,83
	mélange V	2204	60,70	1137	31,31	2349	64,64
	mélange VI	819	65,05	394	31,29	759	60,30
	mélange VII	302	71,73	145	34,44	279	66,32
40,00	+ 60% BaSO <sub>4</sub>	2420	60,50	1235	30,88	2523	63,08
40,00	+ 60% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2428	60,70	1237	30,93	2521	63,03
Ecart type			3,71		1,14		1,73
moyenne			63,59		31,78		63,61
Ecart type sur la moyenne			1,3		0,40		0,61



ANNEXE 7

Concentration en $Al_2O_3$	Origine	$I_{2x}$	$I_{2x}/C$	$I_x$	$I_x/C$	$\hat{I}_{2x}$	$\hat{I}_{2x}/C$
80,00	+ 20% fondant	4950	61,88	2449	30,61	4846	60,58
60,00	+ 40% fondant	3705	61,75	1833	30,55	3628	60,47
50,00	+ 50% fondant	3067	61,34	1526	30,52	3037	60,74
40,00	+ 60% fondant	2449	61,23	1214	30,35	2406	60,15
20,00	+ 80% fondant	1194	59,70	611	30,55	1251	62,55
Ecart type			0,87		0,10		0,95
Pente moyenne			61,18		30,52		60,90
Ecart type sur la moyenne			0,39		0,04		0,42

- TABLEAU 4 - 15 -



ANNEXE 8

Concentration en $Al_2O_3$	Origine	$I_{2x}$	$I_{2x}/C$	$I_x$	$I_x/C$	$\hat{I}'_{2x}$	$\hat{I}'_{2x}/C$
11,15	mélange I	681	61,08	344	30,85	698	62,60
22,22	mélange II	1350	60,76	681	30,65	1376	61,93
15,03	mélange III	904	60,15	447	29,74	882	58,68
3,02	mélange IV	131	43,38	75	24,83	176	58,28
19,61	mélange V	1148	58,54	580	29,58	1173	59,82
5,85	mélange VI	343	58,63	173	29,57	349	59,66
0,99 *	mélange VII	33	33,33	8	8	10,56	10,66
Ecart type			1,19		0,62		1,74
pente moyenne			59,83		30,08		60,16
Ecart type sur la moyenne			0,53		0,28		0,71

\* Comptage 10 mn - valeur inférieure au minimum dosable : non utilisée pour le calcul de l'écart type.





A N N E X E 9

Concentration en MgO	Origine	$I_{2x}$	$I_{2x}/C$	$I_x$	$I_x/C$	$\hat{i}'_{2x}$	$\hat{i}'_{2x}/C$
80,00	+20% fondant	960	12,00	469	5,86	917	11,46
60,00	+40% fondant	707	11,78	349	5,82	689	11,48
50,00	+50% fondant	596	11,92	288	5,76	557	11,14
40,00	+60% fondant	469	11,73	230	5,75	451	11,28
20,00	+80% fondant	230	11,50	111	5,55	214,5	10,73
Ecart type			0,19		0,12		0,31
Pente moyenne			11,79		5,75		11,22
Ecart type sur la moyenne			0,09		0,05		0,14

- TABLEAU 4 - 17 -



ANNEXE 10

Concentration en MgO	Origine	$I_{2x}$	$I_{2x}/C$	$I_x$	$I_x/C$	$\hat{I}_{2x}$	$\hat{I}_{2x}/C$
19,41	mélange I	230	11,85	109	5,62	207	10,66
7,93	mélange II	96	12,11	46	5,80	88,5	11,16
10,95	mélange III	128	11,69	62	5,66	120	10,96
16,31	mélange IV	191	11,71	93	5,70	181	11,10
22,87	mélange V	265	11,59	131	5,73	259	11,32
Ecart type			0,20		0,07		0,25
pente moyenne			11,79		5,70		11,04
Ecart type sur la moyenne			0,09		0,03		0,11

- TABLEAU 4 - 18 -



## .. bibliographie ..

- (1) E.P. BERTIN -  
Principles and practice of X ray spectrometric analysis Plenum Press - New-York (1970) p. 61
- (2) H.A. KRAMERS  
Phil. Mag. (6), 46 , 833 (1923)
- (3) H. KULEMKAMPFF  
Ann. Physik, 69 , 548 (1922)
- (4) S.T. STEPHENSON et F.D. MASON  
Phys. Rev. 75 , 1711 (1949)
- (5) J.V. GILFRICH et L.S. BIRKS  
Anal. Chem. 40 , 1077 (1968)
- (6) L.S. BIRKS  
X ray spectrochemical Analysis. Interscience Publishers (1969) . Appendice 1 p. 121
- (7) A. GUINIER  
Theorie et technique de la radiocristallographie.  
Dunod (1964)
- (8) E. GILLAM et H.T. HEAL  
Brit. J. Appl. Phys. 3, 353 (1952)

- (9) J.SHERMAN  
Spectrochim.Acta. 7 , 283 (1965)
- (10) M.RENAUD  
Compte Rendu 256 , 3086, 3837 (1963) , 257 , 3379  
(1963)
- (11) T.SHIRAIWA - N.FUJINO  
Japon. J.Appl.Phys. 5 , 886 (1966)
- (12) R.TERTIAN  
Thèse Paris (1972)
- (13) M.QUINTIN - A.MARTIN - F.VIDOT  
Compte Rendu colloque RX siemens - Monaco (1973)  
p. 333
- (14) R.TERTIAN et R. GEMINASCA  
X ray Spectrometry 1 , 83 (1972)
- (15) J.SHERMAN  
Advan. X ray. anal. 1 , 231 (1958)
- (16) R.TERTIAN  
Spectrochim. Acta 23 B . 305 (1968)
- (17) G.W. SNEDECOR  
Statistical methods  
Ames, Iowa State, University Press (1967)
- (18) LG. PARRAT  
Probability and experimental errors in Science  
New York London J.Wiley and Sons. (1961)
- (19) A.ROSENGARD  
Probabilités et statistique en recherche scientifi-  
que. Dunod (1972)
- (20) C.E.A  
Méthodes statistiques en chimie analytique  
Dunod Paris (1969)
- (21) R.PLESCH  
Z.Anal.Chem. 261 , 97 (1972)
- (22) MACK - SPIELBERG  
Spectrochim. Acta. 12 169.78 (1968)
- (23) R.GWOZDZ  
X Ray Spectrometry Vol 3 (1974) p. 2 à 14
- (24) Revue de statistique appliquée (1959) vol VII n°4 p. III . 8

- (25) A. ROSENGARD  
Probabilités et statistique en recherche Scientifi-  
que - Dunod (1972) p. 92
- (26) Ib p. 196
- (27) Ib p. 206 à 213
- (28) MACK et SPIELBERG  
Spectrochim. Acta 12 (1968) p. 169-78.

# T A B L E      D E S      M A T I E R E S

INTRODUCTION .....	1
<u>AVANT PROPOS</u>	
FLUORESCENCE X - RAPPELS THEORIQUES	
0.1 ) GENERALITES .....	4
0.2 ) REPARTITION SPECTRALE D'UN TUBE .....	6
0.3 ) ABSORPTION DES RAYONS X .....	11
0.4 ) EXPRESSION DE L'INTENSITE DE FLUORESCENCE.....	11
0.4.1) <i>Cas où l'élément à doser possède le numéro atomique le plus élevé.....</i>	12
0.4.2) <i>Cas où l'élément à doser ne possède pas le numéro atomique le plus élevé .....</i>	14
0.5 ) DIFFUSION PAR L'ECHANTILLON .....	16
<u>CHAPITRE I</u>	
ASPECTS EXPERIMENTAUX	
I.1 ) PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	19
I.2 ) CONDITIONS INSTRUMENTALES.....	21
I.2.1) <i>Excitation.....</i>	21
I.2.2) <i>Système dispersif (cristaux-collimateurs).</i>	21
I.2.3) <i>Détection - discrimination d'énergie (pic de fuite).....</i>	23
I.2.4) <i>Mesure du fond.....</i>	25
<u>CHAPITRE II</u>	
METHODE DE DOUBLE MESURE	
II.1 ) GENERALITES .....	27
II.2 ) EXPOSE DE LA THEORIE DANS LE CAS D'UN RAYONNEMENT MONOCHROMATIQUE.....	30

II.3 )	EXCITATION POLYCHROMATIQUE.....	33
II.4 )	METHODE DE DOUBLE CONCENTRATION.....	34
II.5 )	CONDITIONS DE VALIDITE DE LA DOUBLE MESURE DANS LE CAS D'UNE EXCITATION POLYCHROMATIQUE - INFLU- ENCE DE LA DILUTION.....	36
II.6 )	DISCUSSION DE LA VALIDITE DE LA METHODE DE DOUBLE MESURE DANS LE CAS DES ELEMENTS LEGERS.....	39

### CHAPITRE III

#### ERREURS DE MESURE

III.1)	CONSIDERATIONS D'ORDRE GENERAL SUR LES ERREURS...	46
III.2)	APPLICATION A LA FLUORESCENCE X.....	51
	III.2.1) Préparation des échantillons.....	52
	III.2.2) Erreurs de mesure.....	54
	III.2.3) Erreurs de méthode.....	59
III.3)	CALCUL DE L'ERREUR FINALE. ASSOCIATION DES ERREURS DE PREPARATION ET DE MESURE.....	59
	III.3.1) Intensité proportionnelle à la concen- tration $I_x = Q'kx C_A$ .....	60
	a) Erreur sur la détermination de la pente d'une droite d'étalonnage.....	60
	b) Détermination d'une concentration inconnue.....	61
	III.3.2) Méthode de double mesure.....	62

### CHAPITRE IV

#### APPLICATIONS

IV.1 )	GENERALITES.....	65
IV.2 )	DETERMINATION DE $TiO_2$ .....	69
	IV.2.1) Conditions expérimentales.....	71
	IV.2.2) Mélanges binaires $TiO_2 - Na_2B_4O_7$ .....	71
	IV.2.3) Absorption par $BaSO_4$ et $SiO_2$ .....	72
	IV.2.4) Mélanges synthétiques.....	73
IV.3)	DETERMINATION DE $BaSO_4$ .....	75
	IV.3.1) Conditions d'analyse.....	76
	IV.3.2) Mélanges binaires $BaSO_4 - Na_2B_4O_7$ .....	77

IV.3.3)	Absorption par $TiO_2$ et $SiO_2$ .....	77
IV.3.4)	Mélanges synthétiques.....	78
IV.3.5)	Rayonnement diffusé.....	78
IV.4)	DETERMINATION DE $SiO_2$ .....	81
IV.4.1)	Conditions d'analyse.....	82
IV.4.2)	Effets d'absorption.....	82
IV.5)	DETERMINATION DE $Al_2O_3$ .....	83
IV.6)	DETERMINATION DE $MgO$ .....	85
IV.7)	CONCLUSION.....	86
	CONCLUSION.....	88

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

