

Méthodes d'analyse par fluorescence X au moyen des radioisotopes

Par P. MARTINELLI

Section des Applications des Radioéléments C.E.N., Saclay (France)

Summary

X-ray fluorescence analysis is carried out by exciting the inner energetic levels of the atoms (K , L levels) and measuring the intensities of the characteristic X-ray lines emitted by the elements to be analyzed.

Excitation is generally obtained by means of X-rays or accelerated electrons from generator tubes. These techniques are being developed intensely. But it is also possible to use radioactive sources emitting α , β^- or photons.

Interesting features of the use of radioactive sources are: stability of the exciting spectrum, small size, cheapness, availability of a large variety of spectrum shapes and sources. They are used in portable apparatuses and are particularly attractive for continuous control. However, because of their low intensity, it is not possible to analyze accurately the radiations emitted by the irradiated samples. It is necessary to use methods other than diffraction to determine the intensities of the K and L X-ray lines. So they are mainly used to determine the content of known elements in matrixes of relatively stable composition. They can also be applied to the solution of more complex problems.

Various techniques using radioactive sources have been proposed. A number of industrial applications is already made.

By their contribution to automatization, these radioactive techniques have a large interest for the near future.

Première partie

Notions générales sur l'analyse par fluorescence X

L'analyse par fluorescence X se fait en mesurant l'intensité des raies X caractéristiques des atomes. Les raies X sont fréquemment émises au moment des transi-

tions entre couches électroniques consécutives à la création de lacunes dans les couches profondes de l'atome, couches K et L en particulier.

I. Processus de l'émission des raies X

Les énergies de liaison des couches et sous-couches des atomes sont bien définies et dépendent de la charge électronique ou Z du noyau, donc de la nature de l'élément considéré.

Supposons qu'un électron ait été éjecté de la couche K d'un atome de fer par exemple. En un temps extrêmement court qui est inférieur à 10^{-8} sec, cette lacune sera comblée par un électron provenant de l'une des deux sous-couches L (dans plus de 80% des cas), ou provenant de l'une des sous-couches M , etc...

La transition est généralement accompagnée de l'émission d'un photon dont l'énergie est égale à la différence des énergies entre le niveau K et le niveau d'où provient l'électron qui a comblé la lacune. Les transitions entre couche L et couche K donnent lieu à l'émission de raies K_α qui, pour le fer sont à 6,40 keV; les transitions entre couche M et couche K donnent lieu à l'émission de raies K_β qui, pour le fer sont aux environs de 7,06 keV.

La probabilité pour qu'un réarrangement soit suivi de l'émission d'une raie XK est appelée «rendement de fluorescence» pour cette couche. Elle est de l'ordre de 0,3 pour les atomes de fer.

Si l'on considère les événements qui suivent la création d'une lacune sur la couche L , le processus est identique, et l'on a généralement émission d'un photon XL_α ou L_β etc...

Pour le fer, les raies L_α sont émises aux environs de 0,704 keV.

Pratiquement les énergies des raies principales sont en nombre restreint et, pour les divers éléments, ces raies ont des énergies distinctes. Ceci constitue un premier avantage de l'analyse par fluorescence X.

Il convient également de remarquer que l'analyse par fluorescence X s'intéresse à peu près exclusivement aux intensités des raies K ou L , c'est-à-dire aux lacunes créées dans les couches les plus profondes des atomes. Par conséquent l'énergie des raies utiles ne se trouve guère affectée par les liaisons chimiques de l'atome avec ses voisins immédiats, sauf évidemment en ce qui concerne les éléments les plus «légers» du tableau de MENDELÉEV.

II. La création de lacunes dans les couches K et L

Après ce court rappel du processus de l'émission des raies X, examinons comment sont créées les lacunes électroniques.

Habituellement deux procédés sont utilisés:

1°

L'irradiation de l'échantillon par des photons fournis par un tube à rayons X ou des sources isotopiques. Parmi les divers processus mis en jeu lors de l'interaction des photons avec la matière, l'effet photoélectrique aboutit à l'éjection hors de l'atome d'un électron d'une couche fortement liée (couche K , couche L). Il faut néanmoins que l'énergie des photons soit plus élevée que l'énergie de liaison de la couche intéressée. Pour le fer par exemple, seuls les photons d'énergie supérieure à 7,11 keV pourront exciter la couche K , et il faudra au moins 0,849 keV pour exciter l'une de ses sous-couches L .

La probabilité pour qu'un photon d'énergie connue soit absorbé dans un échantillon par effet photoélectrique sur l'une des couches K ou L d'un atome de l'élément à doser, dépend:

- a) de la teneur de l'élément considéré.
- b) de la section efficace d'absorption photoélectrique de la couche K ou L de cet élément pour ce photon.
- c) de la section efficace globale de l'échantillon pour les autres processus d'interaction du photon avec la matière. Si l'on connaît la composition chimique de la matrice qui contient l'élément à doser, et si l'on connaît la répartition énergétique des photons incidents sur l'échantillon, on pourra calculer théoriquement – en s'aidant de tables et de graphiques, – l'intensité du rayonnement XK ou L de cet élément émergeant à la surface d'un échantillon homogène irradié, en fonction de sa teneur.

2°

L'irradiation peut se faire à l'aide de particules chargées. Ces particules peuvent être des électrons accélérés (procédés dits à émission directe et microsonde), soit des particules α ou des protons accélérés, soit des sources isotopiques d'électrons ou de particules α .

Les électrons accélérés dans les tubes que l'on rencontre couramment sur le marché ont une énergie trop faible pour franchir une fenêtre de sortie étanche au vide, l'échantillon doit être placé, dans le tube accélérateur où il prend la place de l'anticathode.

Les particules β émises par les sources radioactives ont une énergie plus élevée; de sorte que l'on n'est pas nécessairement obligé de mettre l'échantillon dans le vide.

L'absorption des électrons dans la matière se fait essentiellement par ionisation et excitation des atomes et des molécules rencontrées, et par freinage dans le champ électrique des noyaux. Le premier processus peut aboutir à la création de lacunes sur les couches K , L , etc..., le second donne lieu à l'émission de photons dits de «Bremsstrahlung» qui constituent le fond continu des spectres de rayons X.

Les particules α et les protons ont une pénétration de quelques microns, elles peuvent également ioniser les couches K ou L avec un rendement d'autant meilleur que le numéro atomique de l'absorbé est plus faible; leur rayonnement de freinage est insignifiant aux énergies inférieures à 10 MeV.

III. Identification et mesure de l'intensité des raies X

Nous savons comment créer des lacunes électroniques sur les couches K ou L , nous savons que le réarrangement ultérieur de l'atome conduit à l'émission de raies XK , L , etc... caractéristiques de cet atome, et nous savons traiter ces phénomènes quantitativement. Il faut maintenant identifier les raies X et en mesurer l'intensité. La «finesse» et la précision de l'analyse dépendent de plusieurs facteurs: nature et intensité de la source de rayonnement primaire, rendement et pouvoir séparateur du système de sélection des raies X monoénergétiques, rendement et pouvoir séparateur des détecteurs de rayonnements, état physique et chimique de l'échantillon.

1°

L'intensité des raies X excitées dans un échantillon est proportionnelle – toutes autres choses égales – à l'intensité de la source excitatrice. Les tubes accélérateurs peuvent fournir des intensités considérables, cependant que les sources isotopiques pratiquement utilisables donnent de faibles intensités. Néanmoins la source radioactive occupe un volume faible, et son émission est stable dans le temps, tant du point de vue de la forme

du spectre que de celui de l'intensité, à la décroissance radioactive près. Son prix est généralement faible, et elle ne nécessite aucune source d'énergie.

2°

Les systèmes de sélection des raies X principaux sont:

La diffraction cristalline, la sélection des hauteurs d'impulsions fournies par un détecteur proportionnel, la filtration sélective par filtres simples ou «balancés», l'emploi de cibles convertisseuses.

La diffraction cristalline permet une discrimination angulaire des raies X d'énergie voisine; pour détecter une raie X d'énergie donnée, l'arrangement géométrique échantillon-cristal détecteur doit satisfaire à la relation de BRAGG. Le pouvoir séparateur de cet instrument est excellent, mais son rendement est faible quel que soit le détecteur. On l'emploie lorsque la source est un tube générateur. Les progrès réalisés dans le domaine des cristaux et des sources radioactives permettent d'espérer son emploi futur dans les procédés radioisotopiques.

La spectrométrie des hauteurs d'impulsions se fait à l'analyseur électronique mono ou multicanaux. La détection des raies X par effet photoélectrique dans un détecteur proportionnel se traduit par une impulsion électrique dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie des raies X. Cependant la dispersion aléatoire propre aux phénomènes rencontrés entre la phase détection et la phase impulsion cause un élargissement des pics photoélectriques; le pouvoir séparateur de ces instruments est limité. On utilise le compteur à scintillations, le compteur proportionnel, le semi-conducteur, ces détecteurs étant cités par ordre de pouvoir séparateur croissant et de caractère industriel décroissant. Cette spectrométrie dite «non dispersive» est utilisée principalement dans des appareils d'analyse équipés de sources radioactives.

On peut aussi mettre à profit la variation du pouvoir absorbant des éléments en fonction de l'énergie des photons, pour éliminer des raies indésirables. On utilise fréquemment les discontinuités de pouvoir absorbant ou sauts d'absorption *K* ou *L* caractéristiques du *Z* de l'absorbeur. Par ce moyen on peut aussi, en comparant les intensités transmises par deux filtres «équilibrés» (on dit encore «balancés»), mesurer seulement l'intensité des photons dont l'énergie est comprise entre les discontinuités d'absorption de ces deux filtres, et par conséquent «isoler» une raie. L'emploi de filtres trouve de nombreuses applications à des procédés de dosage très simples utilisant les sources radioactives.

Il permet d'utiliser également le compteur de GEIGER-MÜLLER comme détecteur. Il est théoriquement possible de sélectionner des raies X en faisant la spectrométrie des photoélectrons qu'ils arrachent à une feuille mince, ou en mesurant l'intensité des raies X excitées dans une cible de numéro atomique convenable. Ces moyens ne sont pas encore appliqués.

D'une manière générale, ces procédés non dispersifs se prêtent à la construction de systèmes compacts à rendement élevé; en pratique eux seuls ont été employés dans les appareils à radioisotopes. Le rendement de ces systèmes dépend fortement du détecteur, lequel doit être convenablement choisi.

3°

L'état physique et chimique de l'échantillon joue un rôle dans l'excitation des raies X de l'élément recherché, et dans l'absorption de ces raies X avant leur sortie de l'échantillon. Si les échantillons homogènes ne donnent pas trop d'ennuis, il n'en est pas de même pour ceux de granulométrie grossière ou de forte hétérogénéité chimique. La structure cristalline et la densité jouent également un rôle. La plupart des problèmes de dosage routiniers peuvent être résolus par une préparation des échantillons convenable et aussi reproductible que possible. Dans le cas où l'on n'est pas maître des paramètres gênants on peut souvent en atténuer l'effet par l'emploi de procédés un peu plus complexes.

Le rappel de toutes ces particularités de l'analyse par fluorescence X nous a permis de faire valoir certains aspects de l'utilisation des radioisotopes. Nous exposons succinctement les procédés nouveaux basés sur leur emploi; la richesse du sujet attestée par un nombre important de publications ne permettrait pas d'en faire ici une compilation tout à fait exhaustive.

Deuxième partie

Les méthodes radioisotopiques

Les procédés radioisotopiques se différencient entre eux d'après les caractéristiques suivantes:

- nature et énergie du rayonnement émis par la source,
- géométrie employée,
- type de détecteur,
- procédé de sélection utilisé, traitement des impulsions et interprétation des résultats obtenus,
- montages de laboratoire ou appareils industriels (portatifs, «on-stream», pour laboratoires de contrôle),
- dosage d'un seul ou de plusieurs éléments à la fois.

Nous les classerons d'abord d'après la géométrie employée, tant il est vrai que la faible intensité des sources radioactives oblige à l'emploi de géométries particulières très compactes, cependant que l'avenir permettra de tirer un meilleur parti des systèmes actuels à «mauvaise» géométrie.

I. Appareils à géométrie (source-échantillon-détecteur) compacte

Le schéma le plus simple et dont le rendement est le meilleur est représenté à la figure 1. La source radio-

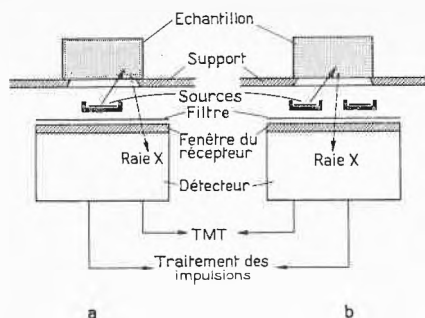


Fig. 1. Schéma de principe des systèmes à géométrie compacte

active est située au centre (fig. 1a) ou sur les bords (fig. 1b) de la fenêtre d'entrée du détecteur. Un écran généralement en métal lourd protège le détecteur du rayonnement direct. Celui-ci ne reçoit donc que les raies X et le rayonnement diffusé, renvoyé par l'échantillon et son support. Des filtres de rayonnements peuvent être placés entre la source et le détecteur. Les distances optimales source-échantillon et échantillon-détecteur sont définies expérimentalement. Elles correspondent à un maximum d'intensité des raies et à des conditions de bonne stabilité vis-à-vis des variations dans la position de l'échantillon. La distance échantillon-

Tableau 1. Principales sources radioactives utilisées en analyse par fluorescence X

Radioisotope	Période	Nature du rayonnement émis	Energie (keV)	Observations
<i>A. Emetteurs d'X et γ mous</i>				
^{55}Fe	2,7 ans	Raies X du Mn	5,7 keV	
^{109}Cd	470 jours	Raies X du Cd γ (faible)	22 keV 87,5 keV	
^{241}Am	470 ans	Raies XK du Np γ γ	17,7 keV 26,4 keV 59,6 keV	Les sources à usage à industriel émettent seulement le 59,6 keV
^{153}Gd	236 jours	Raies XK de Eu γ γ	41,5 keV 98 keV 103 keV	
^{170}Tm	127 jours	Rayonnement de freinage γ	jusqu'à 1 MeV 84 keV	
^{155}Eu	1,7 an	Rayonnement de freinage Raies XK de Gd γ γ γ	jusqu'à 0,8 MeV (faible) 43 keV 87 keV 105 keV durs (faible)	
^{145}Sm	1,0 an	Raies XK de Pm	38,6 keV	
^{57}Co	270 jours	γ γ γ	14,0 keV 122 keV 136 keV	
<i>B. Emetteurs de γ durs</i>				
^{192}Ir	74,5 jours	γ γ γ autre γ	autour de 308 keV autour de 468 keV 600 keV (négl.)	
^{137}Cs	30 ans	Raies XK de Ba γ	32,2 keV 662 keV	
<i>C. Emetteurs β^- purs</i>				
^3H	12,3 ans	β^-	18 keV max.	Adsorbé sur Ti, Zr, Se, Er le tritium, fournit des sources de rayonnement de freinage
^{147}Pm	2,6 ans	β^-	230 keV max.	En source massive ou mélangé à des oxydes ou des métaux (Al, Ag) est utilisé comme source de photons mous
$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	28 ans	β^-	610 keV max. 2240 keV max.	En source massive ou mélangé à des oxydes, ou pris en sandwich entre deux cibles, est utilisé comme source de photons mous

Note. Pratiquement toutes les sources peuvent être utilisées en analyse par fluorescence X. Les possibilités de leur emploi dépendent beaucoup de l'arrangement géométrique et de la réponse spectrale du détecteur.

détecteur est généralement inférieure à 15 mm, ce qui assure une efficacité (géométrique) de comptage maximum. L'ensemble est dans presque tous les cas léger et maniable, il peut être monté facilement, et la faible activité des sources nécessaires rend négligeable le danger d'irradiation externe. L'équipement électronique type comporte :

- une haute tension,
- une chaîne d'amplification,
- un sélecteur d'amplitude,
- des organes de sortie qui peuvent être, soit une échelle de comptage, soit un intégrateur suivi d'un enregistreur potentiométrique ou d'un millivoltmètre.

L'emploi de filtres balancés permet de supprimer le sélecteur.

Les sources utilisées (tableau 1) sont, soit des émetteurs de photons de faible énergie tels que ${}^3\text{H}/\text{Ti}$, ${}^3\text{H}/\text{Zr}$, ${}^{147}\text{Pm} + \text{Al}$, ${}^{55}\text{Fe}$, ${}^{109}\text{Cd}$, ${}^{241}\text{Am}$, ${}^{185}\text{W}$, ${}^{153}\text{Gd}$... pour ne citer que les principaux, soit des émetteurs de rayons α tels que le ${}^{210}\text{Po}$, soit plus rarement des émetteurs de particules β tels que ${}^{147}\text{Pm}$ ou ${}^{90}\text{Sr} + {}^{90}\text{Y}$. Il faut ajouter les sources de raies XK secondaires constituées d'un émetteur de photons comme l'Américium 241 par exemple, et de cibles interchangeableables dont on utilise le rayonnement¹. Cette géométrie compacte a été principalement étudiée et développée au Centre de Wantage^{2,3,4}. Elle a fait l'objet d'études et de perfectionnements dans de nombreux pays. Nous décrivons brièvement les divers systèmes qui l'utilisent.

1°

Systèmes utilisant un compteur proportionnel

Le compteur proportionnel présente l'avantage d'avoir un meilleur pouvoir de résolution que le compteur à scintillations, et son emploi est plus pratique pour l'instant que celui des semi-conducteurs. On l'utilisera donc chaque fois que le pouvoir de résolution joue un rôle important dans la mesure, et plutôt pour la détection des raies X d'énergie nettement inférieure à 30 keV environ.

a) Pour le dosage des éléments de numéro atomique supérieur à 18

La mesure peut être faite dans l'air. Voici quelques résultats obtenus par M. J. F. CAMERON et M. J. R. RHODES en utilisant la technique des filtres balancés⁵:

- cuivre dans les alliages Cu-Sn à 0,3% près en 2 min
- cuivre dans les alliages Cu-Zn à 0,9% près en 1 min
- étain dans les alliages Sn-Pb à 0,25% près en 1 min
- tungstène dans les aciers au tungstène à 1% près en 20 sec
- cobalt dans les hydrocarbures à 0,01% près en 3 min
- uranium dans les solutions avec une sensibilité de 50 p.p.m.

J. R. RHODES et ses collaborateurs ont mis au point une méthode de dosage continu du zinc dans les boues de minerais de zinc. L'erreur est de 0,02% de zinc, pour les teneurs comprises entre 0,05% et 0,5% de zinc, de 0,1% de zinc pour les teneurs comprises entre 1,5% et 3,5% de zinc et de 1% de zinc pour les teneurs comprises entre 40% et 65% de zinc⁶.

Le même groupe a pu faire le dosage au laboratoire, du cuivre contenu dans les minerais de cuivre à 0,1% Cu près, pour les teneurs comprises entre 0 et 7% de cuivre; la précision donnée tient compte de variations de teneur en fer de l'échantillon, comprises entre 0 et 6%.

En France, on peut citer plusieurs exemples d'application de cette méthode: c'est ainsi que l'Institut de recherches de la Sidérurgie a mis au point un appareil automatique qui permet de doser simultanément le calcium et le fer dans les carottes de minerai de fer. La sensibilité atteinte est meilleure que 2% absolus (G. SEIBEL⁷).

Le dosage continu du calcium contenu dans le carbonate de chaux pulvérulent, a été mis au point et se trouve exploité par une société privée; la sensibilité est meilleure que $\pm 0,5\%$ Ca. L'appareil servira à contrôler l'alimentation des fours de cimenterie (R. ALEGRE et P. LEPICARD⁸).

Nous avons appliqué ce procédé à la détermination de la teneur en nickel de dépôts de fer-nickel, dont l'épaisseur moyenne est de 1.000 Å.

G. SEIBEL⁷, les polonais DZIUNIKOWSKI⁹ et J. NIEWODNICZANSKI¹⁰ ont préconisé l'emploi de nomogrammes pour déterminer les teneurs des éléments majeurs contenus dans les minerais.

¹ J. S. WATT, Gamma Excited X-Ray Sources, *I.J.A.R.I.* 15 (1964) 617-25.

² G. B. COOK, C. E. MELLISH et J. A. PAYNE, La production de rayons X fluorescents par des isotopes capteurs d'électrons et ses applications, *Communication n° P/285 de la 2^e Conférence internationale de l'emploi d'énergie atomique pour la paix, Genève 1958*.

³ J. F. CAMERON et J. R. RHODES, X-Ray Spectrometry with Radioactive Sources, *Nucleonics* 19 (1961) 53-7.

⁴ J. R. RHODES, Composition and Coating Thickness Testing Using Radioisotope Techniques, *Rapport A.E.R.E. R-4457* (1963).

⁵ J. F. CAMERON et T. FLORKOWSKI, Radioisotope Sources of Low Energy Electromagnetic Radiation and their Use in Analysis and Measurement of Coating Thickness, *Symposium on Low Energy X- and Gamma Sources and Applications, Chicago 1964*, p. 182-205.

⁶ J. R. RHODES, T. G. AHIER et D. O. POOLE, Analysis of Zinc and Copper Ores by Radioisotopes X-Ray Fluorescence, *Rapport A.E.R.E. R-4474* (1964).

⁷ G. SEIBEL et J. Y. LETRAHON, Analyse du fer et de la chaux dans les carottes de sondage de minerais de fer lorrain..., *I.J.A.R.I.* 14 (1963) 259-71.

⁸ R. ALEGRE, P. ANDRÉ, J. C. HILLENMAYER et E. LEPICARD, Dosage continu du calcium dans le cru de cimenterie à l'aide d'une source radioactive, *Ciments et Béton n° 605* (1966) 65-7.

⁹ B. DZIUNIKOWSKI, Nomographic Interpretation Method in the X-Ray Fluorescence Analysis of Three Component Samples, *Nukleonika IX* (1964) n° 10.

¹⁰ J. NIEWODNICZANSKI, Analysis of Copper Ores in Mine Conditions by X-Ray Fluorescence Induced by Isotope Sources, *Symposium on Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Varsovie 1965, Communication n° SM-68/10, Ed. I.A.E.A. 1966*.

Parmi les appareils portatifs, on peut citer l'exemple de l'analyseur mis au point aux laboratoires d'Argonne (U.S.A.) par J.O. KARTTUNEN. Cet appareil dont le poids n'excède pas 5 kg permet de tracer un spectre sur enregistreur et de mesurer l'intensité d'un ou de plusieurs pics. Il a été utilisé en particulier pour le dosage du calcium et du fer dans les ciments, et pour l'analyse des alliages Cr-Ni-Mo¹¹.

b) Pour le dosage des éléments de numéro atomique inférieur à 18

On est amenés à utiliser des compteurs proportionnels à circulation de gaz munis de fenêtres d'entrée très minces en mylar ou en béryllium. L'espace compris entre le compteur et l'échantillon doit être vide d'air, ou rempli avec un gaz peu absorbant tel que l'hydrogène ou l'hélium.

Les études faites par G. SEIBEL et Y. LE TRAHON¹², V. W. KÜHN¹³, T. C. MARTIN¹⁴, G. BRUNNER¹⁵ et BURCKHARDT¹⁶, ont montré que l'on pouvait doser les éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 11 (Sodium).

M. STOEPLER et L. WIESNER ont montré que l'on pouvait analyser les gaz. On détecte la présence de SO₂ dans l'air au delà de 0,2% en volume d'après l'intensité des raies XK du soufre¹⁷.

Enfin, un appareil commercial a été mis au point au Japon par H. IMAMURA, K. UCHIDA et H. TOMINAGA¹⁸ pour le dosage simultané de l'aluminium, du silicium, du calcium et du fer dans les crues de cimenterie. L'excitation est faite au moyen de deux sources X de ³H/Zr et de deux sources α de ²¹⁰Po. Deux compteurs munis de filtres différents, et un ensemble électronique constitué de plusieurs voies de sélection et d'organes de calcul permettent d'obtenir la teneur de ces quatre éléments.

¹¹ J.O. KARTTUNEN et D.J. HENDERSON, An Improved Portable X-Ray Instrument Using Radioisotope Excitation Source, *Anal. Chem.* 37 (1965) 307-9.

¹² J.Y. LE TRAHON et G. SEIBEL, Mesure d'intensité de rayonnement X d'énergie voisine en spectrométrie non dispersive. Application à l'analyse de mélanges silico-alumine-magnésie, *I.J.A.R.I.* 14 (1963) 365-9.

¹³ V.W. KÜHN, Bremsstrahlen-Fluoreszenzanalyse, *Kerntechn., Isotopentechn. u. Chem.* 6 (1964) 239-44.

¹⁴ T.C. MARTIN et K.R. BLAKE, A Study of Fluorescent Excitation Using Isotopic X-Ray Emission, *Rapport ORO-627, Texas Nucl. Corp.* (1965).

¹⁵ G. BRUNNER et F. LEUTERITZ, Röntgenfluoreszenzapparatur für Einzelproben und Durchflussmessungen im Gebiet leichter Elemente, *Isotopenpraxis* 2 (1966) 58-63.

¹⁶ C. BURCKHARDT, A. GRÜTTER et H. STOESEL, Determination of Sulfur in Petroleum by X-Ray Analysis, *Nature* 196 (1965) n° 4857, p. 825-6.

¹⁷ M. STOEPLER, L. WIESNER et V.W. KÜHN, Continuous Gas Analyses by Means of X-Ray Fluorescence, *Symposium on Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Varsovie 1965, Communication SM-68/8, Ed. I.A.E.A.* 1966.

¹⁸ H. IMAMURA, K. UCHIDA et H. TOMINAGA, Fluorescent X-Ray Analyzer with Radioactive Sources for Mishing Control of Cement Ray Materials, *Radioisotopes Jap.* 14 (1965) 285-92.

¹⁹ A. ROBERT et P. MARTINELLI, Méthode radioactive d'analyse par fluorescence X des éléments légers, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg 1964, Communication SM-55/76, Ed. I.A.E.A.* 1965.

2°

Système utilisant un compteur proportionnel sans fenêtre

Etudié au Centre de Saclay par A. ROBERT¹⁹. Ce système est destiné à l'analyse des éléments de la 2^e et de la 3^e période du tableau de MENDELÉIEV (fig. 2).

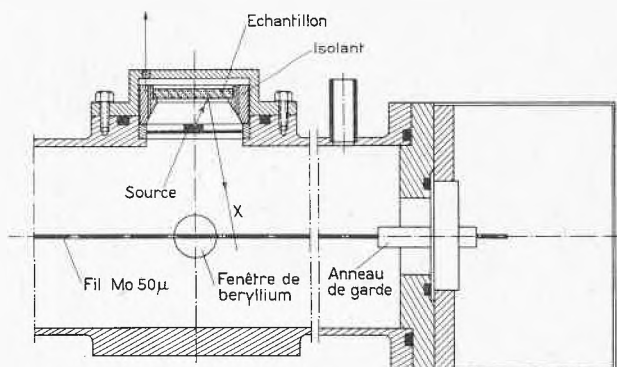


Fig. 2. Tête de mesure expérimentale pour l'analyse par fluorescence X à l'aide d'un compteur sans fenêtre

L'ensemble source-échantillon est placé dans l'atmosphère d'un compteur proportionnel à circulation de gaz. Le réglage de la pression du gaz permet de réaliser un rendement maximum du compteur pour la raie X de l'élément que l'on veut doser. Une contre-tension sert à éliminer les inconvénients dus à l'ionisation du gaz situé dans l'espace entre la source et l'échantillon. Avec une source de polonium 210 inférieure à 1 mCi et une cible de graphite, A. ROBERT a pu obtenir une intensité de 10.000 chocs/sec sous le pic du carbone; cette source convient pour les éléments de $Z = 6$ à $Z = 17$. Des sources de ⁵⁵Fe peuvent être utilisées pour exciter les raies XK des éléments dont le numéro atomique est égal ou supérieur à 11. On étudie l'application de ce système à plusieurs problèmes de dosage industriel.

3°

Systèmes utilisant un compteur à scintillations

Le compteur à scintillations a l'avantage d'être plus robuste que le compteur proportionnel, d'avoir un rendement stable, un pouvoir de résolution qui ne se détériore pratiquement pas dans le temps, et de fournir des impulsions beaucoup plus fortes que le compteur proportionnel. Il permet en outre de détecter les raies XK des éléments de numéro atomique élevé avec un rendement voisin de 100%.

Son pouvoir de résolution est relativement mauvais, surtout pour les raies X des éléments de faible numéro atomique. On l'emploie cependant avec succès pour la détection des raies X d'énergie supérieure à 4 keV grâce à l'utilisation de filtres de rayonnement; pour la détection des énergies supérieures à 20 keV environ on peut utiliser aussi la spectrométrie des hauteurs d'impulsions.

En géométrie compacte, son emploi a surtout été popularisé par J.F. CAMERON, J.R. RHODES, K.G. CARR-BRION, A.G. DARNLEY et S.H. BOWIE. Des appareils ont été construits qui permettent d'analyser les divers constituants des aciers et des bronzes²⁰.

Une méthode a été mise au point pour doser les cendres dans le charbon²¹. Des brevets ont été pris pour le dosage de l'argent sur les films photosensibles.

Cette même géométrie employée avec des sources indirectes d'Américium 241 à cible convertisseuse leur a permis de doser l'étain dans les minerais²². Il a été démontré qu'avec de telles jauges on peut faire des dosages d'éléments contenus dans les pulpes de minerais en circulation, comme la baryte dans les boues par exemple²³.

Des appareils portatifs sont utilisés couramment pour doser l'étain en place dans ses minerais²⁴.

4°

Systèmes utilisant les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont restés longtemps inutilisés en fluorescence X à cause de leur bruit de fond électronique élevé, et de la nécessité de les refroidir très fortement. Leur pouvoir de résolution théorique est environ trois fois meilleur que celui des compteurs proportionnels.

Tout récemment un appareil équipé d'un cristal de silicium diffusé au lithium a été proposé sur le marché américain. Il permet la détection d'énergies aussi basses que 3 keV. Son pouvoir de résolution devient très intéressant vers 20 keV. Nous avons pu constater qu'il sépare parfaitement les raies K_{α} des raies K_{β} du césium. Cet appareil présente l'inconvénient de nécessiter un refroidissement par l'azote liquide et un vide poussé. Mais il représente très certainement une solution d'avenir^{24a}.

5°

Systèmes utilisant des compteurs de GEIGER

Les compteurs de GEIGER à remplissage d'un mélange gaz rare-méthane présentent l'avantage de simplifier

²⁰ J.R. RHODES, T.W. PACKER et I.S. BOYCE, Rapid Analysis of Copper Alloys and Steels Using a Radioisotope Portable Analyser, *Symposium on Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Varsovie 1965*, Communication SM-68/7, Ed. I.A.E.A. 1966.

²¹ J.R. RHODES, Ore and Coal Analysis Using Radioisotope Techniques, *Symposium on Low Energy X and γ Sources and Applications, Chicago 1964*, Rapport ORNL-11 C-5/UC23, p. 206-21.

²² J.R. RHODES, T.G. AHIER et I.S. BOYCE, Determination of Tin in Tin Ores by Radioisotope X-Ray Fluorescence, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg 1964*, Communication SM-55/20, Ed. I.A.E.A. 1965.

²³ K.G. CARR-BRION et D.A. JENKINSON, An X-Ray Fluorescence Slurry Presenter which is Insensitive to Solid Concentration, *J. Sci. Instr.* 42 (1965) 817-8.

²⁴ S.H. U. BOWIE, A.G. DARNLEY et J.R. RHODES, Portable Radioisotope X-Ray Fluorescence Analyser, *Bull. Inst. Min. Metallurg.* 74 (1965) 947-8.

^{24a} H.R. BOWMAN, E.K. HYDE, S.G. THOMPSON et R.C. JARED, Application of High Resolution Semi-Conductor Detection in X-Ray Emission Spectroscopy, *Scienc 151* (1966) n° 3710, p. 562-8.

considérablement le matériel. Il est indispensable d'utiliser la séparation des raies par filtres préférentiels ou balancés. L'effet de paroi des rayonnements parasites tend à augmenter l'erreur due aux fluctuations statistiques, mais n'affecte pas le contraste de la mesure. Les taux de comptage ne doivent pas dépasser 1000 chocs/sec environ.

On peut citer le dosage du fer dans ses minerais à $\pm 1\%$ près, et le dosage du tungstène dans les aciers à $\pm 1\%$ près (N.N. SHUMILOVSKII²⁵).

Un appareil de terrain a été construit par B. DZIUNIKOWSKI et T. FLORKOWSKI²⁶ et appliqué au dosage du fer et du cuivre dans leurs minerais.

II. Appareils à géométrie «non compacte»

On se trouve conduit à utiliser ce genre de géométrie.

- Lorsque l'on utilise des sources dont les rayonnements nécessitent un blindage efficace du détecteur.
- Lorsque les moyens mis en place pour éliminer les rayonnements parasites diffusés par l'échantillon éloignent celui-ci du détecteur. Elle permet d'opérer dans des conditions géométriques mieux définies et se prête plus facilement aux calculs théoriques. Le rendement activité-source X/détectés est bien plus mauvais que pour les appareils du type précédent.

Cette «mauvaise» géométrie peut cependant être mise à profit. En particulier elle se prête mieux à la construction de systèmes à doubles détecteurs et elle permet une meilleure élimination des raies X caractéristiques des filtres utilisés. Les sources utilisées ne sont pas nécessairement plus chères et plus dangereuses que les sources du type précédent.

Un autre avantage de ces systèmes est de permettre d'effectuer les dosages des éléments de Z élevés en excitant leurs raies XK.

1°

Appareils à source et/ou détecteur collimatés utilisant des émetteurs X ou γ

Ces appareils utilisent presque tous un compteur à scintillations. Parmi les travaux effectués, nous citerons:

- Le dispositif utilisé par L. REIFFEL pour étudier l'analyse par fluorescence X au moyen de sources de ^{147}Pm ²⁷.

²⁵ N.N. SHUMILOVSKII *et al.*, Utilisation des radioisotopes dans l'analyse par fluorescence pour le contrôle automatique des produits de l'enrichissement des minerais, Traduction CEA R-1719 TR; paru dans *Tweet Metall. Izvest. Vyssh. Ucheln. Zaved SSSR* 3 (1961) 140-7.

²⁶ T. FLORKOWSKI, B. DZIUNIKOWSKI, A. KOSIARA et M. WASSILIEWSKA, Analysis of Iron, Zinc, and Copper Ores in the Field and Laboratory by X-Ray Fluorescence Excited by $^3\text{H}/\text{Zr}$ Bremsstrahlung, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg 1964*, Communication SM 55/95, Ed. I.A.E.A. 1965.

²⁷ L. REIFFEL, Measurement and Control Methods Using Radiation, *Communication n° P/827 de la 2^e Conférence internationale de l'emploi d'énergie atomique pour la paix, Genève 1958*.

- Divers dosages mettant en jeu des sources collimatées : terres rares dans leurs minerais (K. I. NARBUTT²⁸, W dans les aciers, Ba dans les minerais (L. GORSKI²⁹), Argent des films photographiques (J. J. EZOP³⁰), Uranium dans les solutions (S. FORBERG³¹).
- Le système utilisé par J. A. HOPE et J. S. WATT³² comporte une source constituée de Gadolinium 153 et de cibles convertisseuses interchangeables. Le détecteur est, comme dans les cas précédents, un compteur à scintillations. C'est ainsi qu'ils ont pu doser le cadmium contenu dans le zinc à mieux que 0,01% près, et l'antimoine dans le plomb à 0,013% près.
- Enfin V. W. KÜHN a étudié un système à source de T/Zr et à compteur proportionnel pour analyser les éléments légers³³.

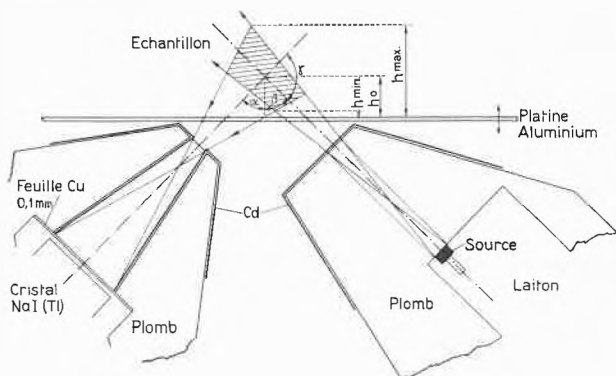


Fig. 3. Tête de mesure d'un analyseur γ -X (schéma)

Pour le dosage des éléments lourds tels que le tungstène, le plomb ou l'uranium contenus dans des matrices dont les caractéristiques physiques et chimiques sont très variables, les systèmes collimatés permettent de baser la mesure sur l'intensité des raies K de ces éléments. On peut, comme S. FORBERG³¹ exciter la fluorescence à l'aide de sources dont les photons ont une énergie à peine supérieure au potentiel minimum de la couche K. Il se trouve que les sources disponibles ont non seulement une durée de vie de quelques mois seulement, mais aussi que

leur prix est élevé et leur fabrication peu courante. On peut aussi utiliser des sources de photons plus durs telles que ¹³⁷Cs et ¹⁹²Ir. Avec celles-ci on détecte des raies XK nettement séparées du rayonnement COMPTON principal diffusé par l'échantillon. La mesure de l'intensité du rayonnement COMPTON permet en outre d'apporter une correction qui minimise l'effet de matrice. Nous avons appliqué ce principe au dosage du plomb dans les pulpes de minerais³⁴. Le schéma de tête de mesure représenté à la figure 3 nous donne un exemple de système collimaté. L'erreur faite sur la mesure était de $\pm 0,1\%$ environ pour des teneurs comprises entre 0 et 5% Pb dans le minerai. Une étude comparative des différents procédés de dosage des métaux lourds a été faite à Saclay par S. ENOMOTO. Elle montre qu'en fait chaque procédé possède un domaine d'application particulier, selon la matrice considérée.

Remarquons que l'utilisation du rayonnement COMPTON diffusé a été faite également à l'aide d'un système compact dans le cas du dosage du baryum dans les boues cité plus haut.

En effet, la teneur est obtenue en faisant le rapport des intensités observées à travers deux filtres balancés.

2°

Appareils β -X

L'excitation de la fluorescence X par particules β^- ³⁵ a fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux parmi lesquels nous citerons L. REIFFEL³⁶, I. FILOSOFO³⁷, L. E. PREUSS³⁸, S. ENOMOTO^{39, 40} et L. LEONTIADIS⁴¹.

La figure 4 montre le schéma d'une jauge que nous avons réalisée à Saclay. Elle comporte une source de ⁹⁰(Sr + Y), un aimant permanent pour éliminer les particules β^- rétrodiffusées par l'échantillon, et un compteur proportionnel. Elle convient pour la mesure des

²⁸ K. I. NARBUTT, R. L. BARINSKY et I. S. SMIRNOVA, Analyse spectro-radiographique avec une source nucléaire de radiation primaire, *Doklad. Akad. Nauk. SSSR* 130 (1960) 291, Traduction CEA R-1221.
²⁹ L. GORSKI et A. LUBECKI, Two Radiometric Methods for Rapid Tungsten Determination in Tool Steel, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg 1964*, Communication SM 55/94, Ed. I.A.E.A. 1965.
³⁰ J. J. EZOP et T. G. STINCHCOMB, Study: Design, and Applications of Beta-Excited X-Ray Sources, *Symposium on Low Energy X- and Gamma Sources, Chicago 1964*, Rapport ORNL-11 C-5/UC-23, p. 4-37.
³¹ S. FORBERG et A. ROMANODERUVO, Analysis of Uranium Solutions by Scintillation Detection of X-Ray Fluorescence Excited by ⁵⁷Co 122 keV X-Rays, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Communication SM-55/63*, Ed. I.A.E.A. 1965.
³² J. A. HOPE et J. S. WATT, Alloy Analysis and Coating Weight Determination Using γ -Ray Excited X-Ray Sources, *I.J.A.R.I.* 16 (1965) 9-14.
³³ V. W. KÜHN, Zur Röntgenfluoreszenzspektroskopie mit radioaktiven Isotopen, *Nukleonik* 4 (1962) 30-3.

³⁴ P. MARTINELLI et P. BLANQUET, Application des sources de rayons gamma au dosage des éléments lourds par fluorescence X, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg 1964*, Communication SM-55/77, Ed. I.A.E.A. 1965.
³⁵ P. LEVÊQUE et P. MARTINELLI, Etudes et applications industrielles du rayonnement de freinage externe des β^- de l'Yttrium 90, *Communication n° P/383 de la 1^{re} Conférence internationale de l'emploi d'énergie atomique pour la paix, Genève 1955*.
³⁶ L. REIFFEL, β^- Excited Low Energy X-Ray Sources, *Nucleonics* 1955 (Mars), p. 22-4.
³⁷ I. FILOSOFO, Isotopic Sources of Secondary Radiation, *Rapport ARF-1122-27 (1961) U.S.A.*
³⁸ L. E. PREUSS, H. COLLINS et J. KAHN, X-Ray Absorptiometry with Beta Stimulated X-Ray Sources and Progress Report on Compilation of Beta Excited Spectra, *Symposium on Low Energy X- and Gamma Sources, Chicago 1964*, Rapport ORNL-11 C-5/UC-23, p. 51-71.
³⁹ S. ENOMOTO et C. MORI, Analyse spectroscopique des rayons X fluorescents obtenus par l'emploi d'une source β^- , *J. Appl. Physics Jap.* 30 (1961), 569-77, Traduction CEA n° X 461.
⁴⁰ S. ENOMOTO et T. TANEMURA, X-Ray Spectroanalysis Using a Prometheum 147 Beta Source, *Symposium on Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Varsovie 1965*, Communication SM-68/5, Ed. I.A.E.A. 1966.
⁴¹ I. LEONTIADIS, Réalisation d'une jauge à fluorescence β -X pour l'analyse chimique, *Rapport CEA R-2970 (1966)*.

épaisseurs de revêtements⁴². Pour le contrôle analytique, ses performances sont au moins équivalentes à celles que l'on obtient à l'aide des systèmes compacts à sources de tritium et l'on envisage d'améliorer les qualités de cet instrument.

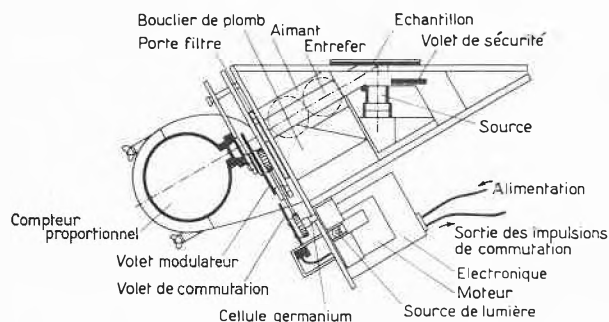


Fig. 4. Dessin d'un dispositif utilisé pour l'analyse β -X

L'excitation β -X offre les avantages principaux suivants:

- diminution de l'effet de matrice sur le rayonnement exciteur,
- pouvoir ionisant intense ce qui permet l'emploi de géométries non compactes avec tous leurs avantages,
- possibilité de têtes de mesure à détecteurs multiples,
- excitation des raies XK de $Z = 19$ à $Z = 92$ avec une même source, et même peut être au-dessous de $Z = 19$.

En contre-partie, les rayonnements parasites sont parfois gênants, mais après tout, puisqu'ils sont présents, pourquoi ne pas en tirer parti?

III. Perspectives

Nous n'avons cité que des exemples d'application de la fluorescence X radioactive.

⁴² P. MARTINELLI et G. SEIBEL, Nouveaux développements de l'analyse et de la mesure des épaisseurs par excitation des raies de fluorescence au moyen de particules β , Rapport CEA n° 1786 (1960).

En fait, cette technique permet de doser pratiquement tous les éléments de numéro atomique supérieur à 5, pour des teneurs supérieures à 1%. Les sensibilités limites et les erreurs pour les faibles teneurs sont fréquemment de l'ordre de 1⁰/100. Dans un assez grand nombre de cas favorables, des limites de détection de 50 p.p.m. ont été atteintes. Des appareils commerciaux ont fait leur apparition, et diverses applications à des contrôles industriels continus sont en cours de développement.

Le dosage simultané de plusieurs éléments a fait l'objet d'un nombre restreint d'applications. Ce problème se pose cependant fréquemment. L'amélioration de la fiabilité des systèmes à sélection d'amplitude, jointe à la vulgarisation du traitement digital des informations, permettent d'envisager des solutions viables de ce problème.

Pour le contrôle analytique continu ou séquentiel de fabrications pilotées par calculateurs, les têtes de jauges radioactives pourront être réduites – ou presque – à la source, au détecteur et à leurs accessoires électromécaniques; le calculateur se chargera d'extraire et d'exploiter les informations contenues dans les signaux électriques fournis par la jauge.

De nouveaux perfectionnements visant à accroître la sélectivité et la stabilité des mesures, peuvent être apportés par l'étude de méthodes de zéro, et l'utilisation de la diffraction par les cristaux. Il est probable que l'emploi de têtes de jauges multiples, et l'utilisation combinée d'autres méthodes radioactives, contribueront à accroître les possibilités de ce genre de matériel. Il convient par ailleurs de noter que l'on pourra parfois utiliser la même jauge pour un contrôle de variables différentes observées séquentiellement: teneurs, densité, épaisseurs de revêtements par exemple.

Enfin de nouvelles perspectives sont ouvertes pour le «logging» – ou diagraphie par fluorescence X radioactive – et pour la solution des problèmes océanographiques d'analyse in situ.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Anwendung der Hammett-Gleichung auf die Acidität von 3-Brom-1,2,4-triazolen*

Summary

Ionization constants of a set of 5-substituted 3-bromo-1,2,4-triazoles have been determined by potentiometric titration. The pK_a values follow a Hammett equation with $\rho = 7,3$.

In einer früheren Mitteilung¹ haben wir gezeigt, daß sich die von uns potentiometrisch bestimmten pK_a -

Werte 3-monosubstituierter 1,2,4-Triazole und 1,2,4-Triazolium-Ionen bei Verwendung der σ_m -Konstanten in Form von Hammett-Beziehungen mit ρ -Werten von

* XII. Mitteilung über 1,2,4-Triazole; eingegangen am 17. Februar 1967. XI. Mitteilung: *l.c.*¹

¹ C.-F. KRÖGER und W. FREIBERG, *Z. Chem.* 5 (1965) 381.