



HAL
open science

Dosage des elements mineraux dans les vegetaux par fluorescence X. 2. Influence de la quantite de matiere

R. Guennelon

► **To cite this version:**

R. Guennelon. Dosage des elements mineraux dans les vegetaux par fluorescence X. 2. Influence de la quantite de matiere. *Annales Agronomiques*, 1966, 17 (6), pp.653-672. hal-02730945

HAL Id: hal-02730945

<https://hal.inrae.fr/hal-02730945>

Submitted on 2 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ANC37

Ann. agron., 1966, 17 (6), 653-672.

DOSAGE DES ÉLÉMENTS MINÉRAUX
DANS LES VÉGÉTAUX PAR FLUORESCENCE X

II. — INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRE

R. GUENNELON

avec la collaboration technique de Anne-Marie de COCKBORNE

*Station d'Agronomie,
Centre de Recherches agronomiques du Sud-Est, 84 - Montfavet*

DOSAGE DES ÉLÉMENTS MINÉRAUX DANS LES VÉGÉTAUX PAR FLUORESCENCE X

II. — INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRE

R. GUENNELON

avec la collaboration technique de Anne-Marie de COCKBORNE

*Station d'Agronomie,
Centre de Recherches agronomiques du Sud-Est, 84 - Montfavet*

SOMMAIRE

L'intensité d'une raie de fluorescence X est proportionnelle au nombre d'atomes excités par le rayonnement primaire, donc à l'épaisseur de l'échantillon. Toutefois, pour des échantillons très épais, on peut considérer que cette intensité atteint une limite très voisine de celle correspondant à un échantillon supposé d'épaisseur infinie. Lorsque la quantité de matière utilisable est limitée, il est utile de disposer d'une méthode de calcul permettant de prévoir et de diminuer éventuellement l'erreur commise en assimilant un échantillon d'épaisseur finie à un échantillon d'épaisseur très grande. L'addition d'un alourdisseur, utilisable pour tamponner les variations d'absorption des diverses matrices, peut aussi servir à se rapprocher de cette épaisseur infinie.

I. — INTRODUCTION

La validité d'un dosage par fluorescence X implique que les trajets des rayonnements d'excitation et de fluorescence s'effectuent, dans les échantillons à analyser et les étalons, de façon comparative, dès l'instant que l'échantillon présente une épaisseur non nulle.

Pour une épaisseur voisine de zéro, l'intensité du rayonnement à mesurer serait proportionnelle au nombre d'atomes de surface, donc à la concentration, si le dépôt mince est réparti d'une façon homogène et si le faisceau primaire est d'intensité cons-

tante, en direction. Cette propriété est d'ailleurs, à la base de techniques particulières de mesures (SALMON, 1960 ; GUNN, 1961).

Il importe, dans le cas général, que l'épaisseur de l'échantillon puisse être considérée comme infinie, pour que s'appliquent les formules classiques simples proposées par divers auteurs (SHERMAN, 1955, 1957 ; CLAISSE, 1956 ; GUINIER, 1961 ; CAEY-MAEX, 1962 ; etc.).

En effet, ces formules sont obtenues par l'intermédiaire d'une intégrale définie, calculée entre zéro et l'infini, en fonction de l'épaisseur. Si l'épaisseur « X » est finie, l'intégrale devient fonction de sa limite supérieure, et, à concentrations égales, le rayonnement de fluorescence dépend de l'épaisseur de la pastille-échantillon. Cette épaisseur infinie étant pratiquement inaccessible (car on est très souvent limité par la quantité de produit à analyser), on doit cependant chercher à s'en approcher, de manière à mesurer un rayonnement $E(x)$ aussi voisin que possible du rayonnement théorique $E(\infty)$. Diverses formules, parfois assez simplifiées, permettant de calculer la marge d'erreur acceptable, ont été déjà établies (TÖGEL, 1962). Elles ne traitent en général, que du cas de l'excitation monochromatique. Le but de cette étude est de rechercher les meilleures conditions d'épaisseur pour le dosage d'éléments de numéro atomique compris entre 24 et 50, présents en faible quantité dans les végétaux. Le matériel utilisé pouvant être des cendres additionnées de liant ou de la matière sèche végétale, ce type de matrice de coefficient d'absorption faible, rend nécessaire une telle recherche préliminaire. Le problème est relativement simplifié lorsqu'on schématise une cendre végétale par le carbonate de calcium, qui, dans la réalité, en forme la plus grande partie. Le remplacement de Ca par K, ne modifie pas sensiblement l'ordre de grandeur des résultats, comme on le verra ultérieurement (§ 4, C).

On remarquera enfin (ceci pour simplifier les calculs) que l'on envisage le dosage de quantités faibles d'éléments dont les raies analytiques sont plus courtes que la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption de l'élément le plus abondant et le plus absorbant de la matrice. On supposera encore, ce qui est légitime, que les éléments à doser n'interfèrent pas entre eux.

II. — DENSITÉ THÉORIQUE DE L'ÉCHANTILLON

Les formules de l'intensité du rayonnement font intervenir l'épaisseur et la densité de l'échantillon. Il est plus commode de les exprimer en fonction du poids de matière, grandeur plus facile à déterminer. Comme il s'agit de produits pulvérulents pressés, il faut s'assurer, au préalable, que les conditions d'élaboration permettent l'application d'une formule simple, liant le poids P, la surface S, le poids spécifique ρ et l'épaisseur x . :

$$\frac{P}{S} = x \cdot \rho \quad (\text{II, } a)$$

En particulier, dans le cas d'un mélange, il faut pouvoir admettre qu'il représente réellement une seule phase solide.

Si ρ_i , c_i , et v_i , sont les densités, les concentrations en poids et les volumes partiels des divers constituants, on a, en négligeant les vides :

$$V = \sum v_i = \sum \frac{Pc_i}{\rho_i}$$

$$\sum c_i = 1$$

$$\frac{P}{\rho} = \sum P \frac{C_i}{\rho_i}$$

et

$$\frac{1}{\rho} = \sum \frac{C_i}{\rho_i} \quad (\text{II, } b)$$

Pour vérifier la validité de cette formule, on a effectué des pastilles pressées à 2 t/cm² de mélanges d'ICs et de BO₃H₃ dont les densités théoriques respectives sont 4,52 et 1,435. Des échantillons de 4 g ont été pesés après pastillage, mesurés, et leur densité ρ , calculée. On a d'autre part, calculé la densité théorique par la formule (II, b).

TABLEAU I

Calcul de la densité théorique d'un mélange pressé

BO ₃ H ₃	1	15/16	7/8	3/4	5/8	1/2	3/8	1/4	0
ICs	0	1/16	1/8	1/4	3/8	1/2	5/8	3/4	1
P grammes	3,969	3,821	3,666	3,817	3,690	3,771	3,848	3,878	—
Épaisseur e mesurée.	0,44	0,41	0,37	0,35	0,30	0,275	0,25	0,215	—
ρ calculée	1,44	1,493	1,587	1,747	1,970	2,196	2,466	2,889	—
1/ ρ	0,695	0,670	0,630	0,573	0,507	0,456	0,405	0,346	—
1/ ρ théorique	0,697	0,668	0,636	0,578	0,518	0,459	0,399	0,340	0,221

Les divers résultats sont rassemblés dans le tableau I et justifient l'emploi de ces formules simples pour le calcul des caractéristiques des pastilles réalisées.

III. — CALCUL DE L'ÉPAISSEUR ADMISSIBLE D'UN ÉCHANTILLON

Dans tout ce qui suit, on supposera que l'échantillon est irradié et examiné sous le même angle θ , et que toute la surface reçoit le rayonnement d'excitation avec la même inclinaison. Cela est partiellement inexact, car le faisceau primaire a la symétrie d'un cône de révolution, et l'angle θ considéré est l'angle de la préparation avec cet axe (fig. 1). Il faudrait, en toute rigueur, calculer l'excitation primaire par une intégrale définie tenant compte de l'inclinaison entre θ_1 et θ_2 . Le fait de comparer, toutes conditions égales par ailleurs, le comportement de deux échantillons ne différant que par l'épaisseur, justifie l'approximation définie au début de ce paragraphe. On admettra de plus, que la matière ne contient pas (ou contient infiniment peu) d'élé-

ments dont les discontinuités d'absorption sont à des longueurs d'onde inférieures à celles des discontinuités des éléments à doser.

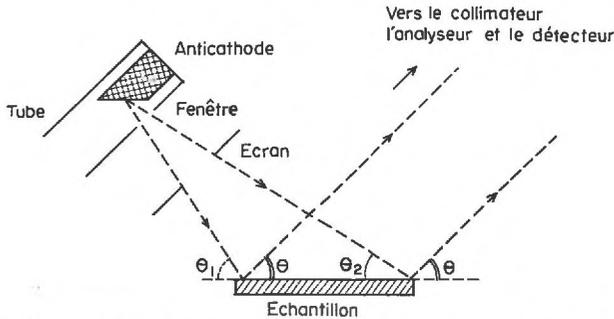


FIG. 1. — Représentation schématique des conditions d'excitation.

A. Symboles utilisés

On définira comme suit les divers paramètres :

- N : Nombre d'Avogadro.
- Z_p : Numéro atomique de l'élément à doser.
- $I(\lambda)$: Fonction représentative de l'intensité du rayonnement primaire en fonction de la longueur d'onde.
- λ_o, λ_K : Longueurs d'onde du seuil du rayonnement primaire et de la discontinuité K du coefficient d'absorption de l'élément Z_p en concentration.
- J. : Facteur d'ionisation de la couche K de Z_p .
- \mathcal{F} : Rendement de fluorescence de Z_p .
- $\mu_{1,i}(\lambda)$: Fonction en λ du coefficient d'absorption massique des éléments Z_i en particulier $\mu_{1,p}(\lambda)$ pour l'élément Z_p .
- $\mu_{2,i}$: Coefficient d'absorption des éléments Z_i pour la raie de fluorescence λ_p à mesurer.
- ρ_i : Concentration en poids.
- x, ρ, S et P : Épaisseur, densité, surface et poids de l'échantillon étudié.
- $E_\infty, E(x)$
et $E(P)$: Intensité du rayonnement de fluorescence d'une pastille d'épaisseur ou de poids infini, d'épaisseur x , de poids P .

B. Établissement des formules $E(x)$ et $E(P)$

Par un calcul simple, on a successivement :

— Intensité du rayonnement parvenant à la profondeur x .

$$i(\lambda) = I(\lambda) \cdot \exp \left\{ \frac{-\rho \cdot x}{\sin \theta} \sum_1^p \mu_{1,i}(\lambda) \cdot \rho_i \right\}$$

— Intensité absorbée dans la couche dx à la profondeur x par l'élément Z_p .

$$di_a = \frac{N}{2Z_p} \cdot \mu_{1,i}(\lambda) \cdot P_p \frac{P S}{\sin \theta} dx \quad \text{puisque } Z \neq \frac{\text{Poids atomique}}{2}$$

— Énergie réémise par l'élément Z_p .

$$de = \frac{J\mathcal{F}}{4\pi} di_a \quad \text{par unité d'angle solide}$$

— Énergie de fluorescence issue de la couche dx .

$$dE_{(x)} = de \cdot \exp \left\{ \frac{-P S}{\sin \theta} \sum_1^p \mu_{2,i} \cdot p_i \right\}$$

Par combinaison de ces quatre expressions, on obtient :

$$dE_{(x)} = K' \cdot I(\lambda) \cdot \mu_{1,i}(\lambda) \cdot \exp \left\{ \frac{-\rho x}{\sin \theta} \sum_1^p (\mu_{1,i}(\lambda) + \mu_{2,i}) \cdot p_i \right\} dx$$

K' étant un coefficient constant ne dépendant pas de l'épaisseur.

Si l'on pose :

$$\sigma(\lambda) = \sum_1^p (\mu_{1,i}(\lambda) + \mu_{2,i}) \cdot p_i \quad (\text{III, a})$$

il vient :

$$E_{(x)} = K \int_{\lambda_0}^{\lambda_k} \frac{I(\lambda) \cdot \mu_{1,p}(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \left[1 - \exp \left\{ \frac{-\rho x}{\sin \theta} \cdot \sigma(\lambda) \right\} \right] \quad (\text{III, b})$$

$$E_{\infty} = K \int_{\lambda_0}^{\lambda_k} \frac{I(\lambda) \cdot \mu_{1,p}(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \quad (\text{III, c})$$

En général, ce calcul s'effectue en supposant dès le départ que l'excitation est monochromatique (λc) et l'on obtient :

$$E_{(x)} = K \frac{I(\lambda c) \cdot \mu_{1,p}(\lambda c)}{\sigma(\lambda c)} \left(1 - \exp \left\{ \frac{-\rho x}{\sin \theta} \cdot \sigma(\lambda c) \right\} \right)$$

$$E_{\infty} = K \frac{I(\lambda c) \cdot \mu_{1,p}(\lambda c)}{\sigma(\lambda c)}$$

$$E_{(x)} = \exp \frac{-\rho x}{\sin \theta} \sigma(\lambda c)$$

Divers auteurs (TÖGEL, 1962), considérant que l'absorption de l'échantillon pour le rayonnement excitateur est petite par rapport à l'absorption de la raie de fluorescence, ne tiennent compte que de cette dernière. Cela n'est que partiellement valable ; en effet, l'excitation de $Zn K_{\alpha}$ par exemple, par une anode d'Or est due en grande partie à des raies L, de l'or, pratiquement aussi intensément absorbées que $Zn K_{\alpha}$ par la matrice d'éléments légers. C'est pourquoi le calcul a été effectué pour traiter le cas le plus général, sans hypothèse préalable sur la nature du rayonnement excitateur.

L'erreur commise en assimilant $E(x)$ à E_∞ se calcule en effectuant :

$$\varepsilon(x) = 1 - \frac{E(x)}{E_\infty} = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_k} d\lambda \cdot \frac{I(\lambda) \cdot \mu_{1,p}(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \exp\left\{\frac{-\rho x}{\sin \theta} \sigma(\lambda)\right\}}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_k} d\lambda \cdot \frac{I(\lambda) \cdot \mu_{1,p}(\lambda)}{\sigma(\lambda)}} \quad (\text{III, } d)$$

Par utilisation de la formule II, *a*, on passe de $\varepsilon(x)$ à $\varepsilon(P)$, la fonction exponentielle devenant :

$$g(P, \lambda) \equiv \exp\left\{\frac{-P}{S \cdot \sin \theta} \cdot \sigma(\lambda)\right\} \quad (\text{III, } e)$$

Dans le cas de l'excitation par un rayonnement polychromatique, de longueur d'onde λ_0 , la formule III, *d*, se réduit en fonction de P à :

$$\varepsilon(P) = g(P, \lambda_0) \quad (\text{III, } f)$$

Dans le cas d'un rayonnement polychromatique, l'erreur $\varepsilon(P)$ ne peut être calculée qu'en prenant pour P des valeurs arbitraires, (P_1, P_2, \dots, P_n) et en recherchant une valeur approchée du quotient des deux intégrales.

Si l'on connaît une fonction représentant $I(\lambda)$, on peut, pour une matrice donnée, appliquer, dans le domaine $\{\lambda_0, \lambda_k\}$, une méthode d'intégration numérique. On utilise alors les tables pour obtenir, en fonction de λ , les coefficients d'absorption massiques $\mu_{1,i}$ et $\mu_{1,p}$.

Si :

$$\varphi(\lambda) \equiv \frac{I(\lambda) \cdot \mu_{1,p}(\lambda)}{\sigma(\lambda)},$$

on aura, en remarquant que $I(\lambda_0) = 0$, pour un poids P_i arbitraire :

$$\varepsilon(P_i) = \frac{\sum_{j=1}^{j=k-1} \varphi(\lambda_j) \cdot g(P_i, \lambda_j) + \frac{\varphi(\lambda_k) \cdot g(P_i, \lambda_k)}{2}}{\sum_{j=1}^{j=k-1} \varphi(\lambda_j) + \frac{\varphi(\lambda_k)}{2}} \quad (\text{III, } g)$$

Les longueurs d'onde λ_j de λ_0 à λ_k sont choisies pour présenter entre elles un intervalle constant.

On notera que si $I(\lambda)$ comporte un coefficient constant, celui-ci disparaît, la fonction figurant dans chaque terme du numérateur et du dénominateur de III, *g*.

Il est donc nécessaire de choisir pour $I(\lambda)$ une représentation suffisamment exacte de l'intensité du fond continu excitateur.

C. Intensité du rayonnement excitateur

La fonction $I(\lambda)$ utilisée doit rendre compte de la répartition énergétique du rayonnement émis par le tube à rayons X, en fonction de la longueur d'onde.

Cette fonction n'est définie que pour $\lambda > \lambda_0$ tel que :

$$\lambda_0 = \frac{ch}{e(V - V')} \quad (\text{III, } h)$$

où c , h et e sont respectivement la vitesse de la lumière, la constante de Planck et la charge de l'électron. eV et cV' sont les énergies de l'électron avant et après collision sur l'anticathode, $V - V'$ représentant le potentiel du filament par rapport à cette anticathode (COMPTON et ALLISON, 1934).

L'énergie émise par l'impact d'un électron, comprise entre les fréquences ν et $\nu + d\nu$ a pour valeur (KRAMERS, 1934) :

$$I_{\nu} \cdot d\nu = \frac{8 \pi \cdot e^2 \cdot h}{3 \sqrt{3} l \cdot mc^3} \cdot Z (\nu_0 - \nu) d\nu \quad (\text{III, } i)$$

dans laquelle m est la masse de l'électron et l une constante numérique voisine de 6. On a d'autre part :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ et } d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} \cdot d\lambda \quad (\text{III, } j)$$

L'énergie émise par le tube reste la même qu'on l'exprime en fonction de λ ou de ν , au signe près, puisque ν et λ varient en sens inverse ; donc :

$$I_{\nu} \cdot d\nu = -I(\lambda) \cdot d\lambda \quad (\text{III, } k)$$

D'après III, i , III, g et III, k :

$$\begin{aligned} I_{\nu} \cdot d\nu &= K (\nu_0 - \nu) d\nu \\ I(\lambda) \cdot d\lambda &= -K (\nu_0 - \nu) d\nu \\ I(\lambda) \cdot d\lambda &= K \left(\frac{C}{\lambda_0} - \frac{C}{\lambda} \right) \cdot \frac{C}{\lambda^2} \cdot d\lambda \end{aligned}$$

$$\text{et :} \quad I(\lambda) = K' \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{\lambda_0}{\lambda^3} \right) \quad (\text{III, } l)$$

Cette formule approchée représente bien une fonction s'annulant pour λ_0 , passant par un maximum $\lambda_M = \frac{3 \lambda_0}{2}$ et débutant par une tangente redressée verticalement et inversement proportionnelle à λ_0 . On pourra donc prendre la fonction

$$I(\lambda) = \frac{1}{\lambda^2} - \frac{\lambda_0}{\lambda^3} \quad (\text{III, } m)$$

pour le calcul de $\varepsilon(P_i)$ selon l'expression III, g . La valeur de λ_0 découle de la formule III, h , que l'on peut écrire en explicitant les constantes

$$\lambda_0 = \frac{12394}{V \text{ volt}} \quad (\text{III, } n)$$

La formule $I(\lambda)$ proposée n'est évidemment qu'une approximation, dont les écarts avec une formule réelle, sont pondérés par les valeurs expérimentales utilisées pour le calcul de $\mu_{1p}(\lambda)$ et $\sigma(\lambda)$.

On remarquera que, dans la pratique, les longueurs d'onde les plus grandes étant les plus absorbées, le problème de l'épaisseur de l'échantillon, dans le cadre de la présente étude, est surtout critique pour les faibles longueurs d'onde. C'est donc dans la région initiale de la courbe $I(\lambda)$ que la représentation doit être la plus exacte ; c'est là aussi qu'est concentrée la plus grande partie de l'énergie émise par le tube.

Or, dans cette zone, la formule proposée s'appuie sur les points d'abscisses λ_0 et λ_M , et est certainement plus exacte que dans la région asymptote à l'axe des longueurs d'onde (fig. 2).

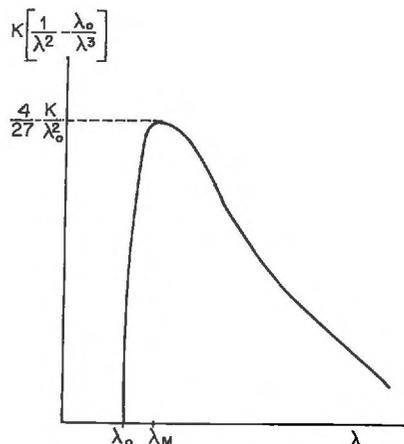


FIG. 2. — Représentation de la fonction $I(\lambda)$

D. Simplification de la formule générale

On a vu (§ III, b) que si le rayonnement excitateur était monochromatique, λ_e , on pouvait écrire :

$$\varepsilon(P) = \exp \left\{ \frac{-P}{S \sin \theta} \cdot \sigma(\lambda_e) \right\} \quad (\text{III, } \sigma)$$

qui permet de calculer l'erreur pour diverses valeurs de P.

On peut envisager une autre simplification, lorsque la discontinuité d'absorption de l'élément à doser est située entre le maximum du rayonnement continu (λ_M) et la longueur d'onde la plus énergétique λ_0 . Il faut aussi que l'absorption globale de la matrice puisse être considérée comme variant peu entre deux valeurs μ_0 et μ_K dont on prendra la moyenne $\mu_m = \frac{\mu_0 + \mu_K}{2}$ (fig. 3).

La fonction :

$$g(P, \lambda) \equiv \exp \left\{ \frac{-P}{S \sin \theta} \left(\mu_m + \sum \mu_{2,i} \cdot p_i \right) \right\}$$

ne varie qu'en fonction de P et peut s'écrire :

$$g(P, \lambda) \equiv g(P, \sigma_m)$$

La fonction $\varepsilon(P)$ se réduit alors à :

$$\varepsilon(P) \equiv g(P, \sigma_m) \equiv \left\{ \frac{-P}{S \sin \theta} \cdot \sigma_m \right\} \quad (\text{III, } \rho)$$

Dans certains cas, en faisant varier la tension du tube dont λ_0 et λ_m , on peut amener λ_K entre ces deux valeurs et utiliser ainsi cette formule simplifiée.

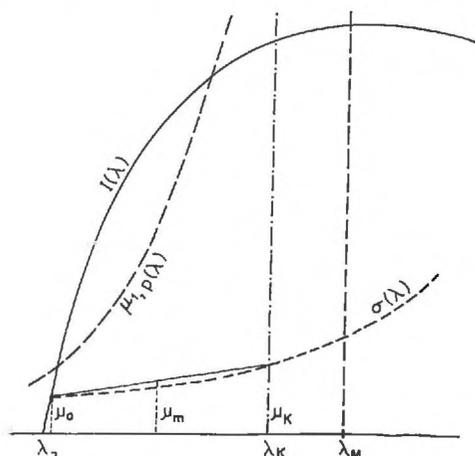


FIG. 3. — Positions de $I(\lambda)$, $\mu_1, \rho(\lambda)$ et $\sigma(\lambda)$ lorsque $\lambda_0 < \lambda_K < \lambda_M$

IV. — APPLICATIONS

La formule générale se prête assez facilement à un calcul numérique valable pour une tension d'excitation déterminée. On prendra un exemple extrême, représenté par le dosage d'un élément lourd effectué sur sa raie K_α très énergétique.

A. Dosage du Cadmium

On cherche à se placer dans les conditions les meilleures pour mesurer de faibles quantités de Cd, en présence de 500 mg de carbonate de calcium (figurant des cendres végétales) intimement mélangés à 250 mg d'acide borique. Les résultats obtenus pour cet élément, permettront de résoudre le problème pour une des raies les plus énergétiques que l'on puisse mesurer pour un système dispersif tel que LiF ; en particulier, les résultats sont voisins de ceux que l'on peut attendre avec Ag, Sn et Sb dans une matrice similaire.

On prendra comme condition de calcul, une alimentation de 40 kV — 38 mA, ce qui représente une tension réelle de 37 kV et donne pour λ_0 la valeur : 0,334 Å. On exprimera le poids en fonction de fractions simples de $\frac{P}{S \cdot \sin \theta}$ pour simplifier le calcul de la partie exponentielle, un poids de 4,35 g correspondant à $\frac{P}{S \cdot \sin \theta} = 1$ dans les conditions expérimentales utilisées.

On établit ensuite le tableau de calcul de la formule (III, g) pour des longueurs d'onde d'intervalle constant 0,020 Å. L'exemple du dosage du Cadmium est ainsi présenté dans les tableaux 2 et 3.

TABLEAU 2

Calcul des valeurs numériques de $\Sigma \Phi(\lambda_j)$ et $\Sigma[\Phi(\lambda_j) \times g(P_i, \lambda_j)]$

	λ	λ_0	${}_1\lambda$	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_K	$\frac{[\lambda_K]}{2}$	$\Sigma_0^5 + \frac{[\lambda_K]}{2}$
1		0,334	0,354	0,374	0,394	0,414	0,434	0,454		
2	$\Sigma \mu_{1,i}(\lambda) \cdot (p_i)$	0,820	0,960	1,100	1,220	1,400	1,600	1,790		
3	$\mu_{2,i} \cdot p_i$	2,750	2,750	2,750	2,750	2,750	2,750	2,750		
4	$\sigma(\lambda)$	3,570	3,710	3,850	3,970	4,150	4,350	4,545		
5	$\lambda - \lambda_0$	0	0,020	0,040	0,060	0,080	0,100	0,120		
6	$I_{(\lambda)} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda^3}$	0	0,451	0,764	0,981	1,127	1,223	1,282		
7	$\mu_{1,p}(\lambda)$	22,3	25,8	29,7	34,0	38,6	44,0	52,0		
8	$\varphi(\lambda)$	0	3,136	5,894	8,449	10,482	12,371	14,667	7,333	47,666
9	$\frac{p}{S \cdot \sin \theta} \cdot \sigma(\lambda)$	1	3,570	3,710	3,850	3,970	4,150	4,350	4,545	
10	<i>idem</i>	1/2	1,785	1,855	1,925	1,985	2,075	2,175	2,272	
11	<i>idem</i>	1/3	1,190	1,236	1,283	1,323	1,383	1,450	1,515	

12	<i>idem</i>	1/4	0,892	0,927	0,962	0,992	1,037	1,087	1,138		
13	<i>idem</i>	1/6	0,595	0,618	0,642	0,662	0,692	0,725	0,757		
14	<i>idem</i>	1/8	0,447	0,463	0,481	0,496	0,519	0,543	0,568		
15	$\exp \left\{ \frac{-p \cdot (\lambda)}{S \cdot \sin \theta} \right\}$	1	0,028 1	0,024 5	0,021 3	0,018 9	0,015 7	0,012 9	0,010 6		
16	<i>idem</i>	1/2	0,167 5	0,156 3	0,145 7	0,137 2	0,125 3	0,113 7	0,103 3		
17	<i>idem</i>	1/3	0,304 2	0,289 6	0,277 8	0,267 0	0,251 0	0,234 6	0,219 2		
18	<i>idem</i>	1/4	0,409 0	0,395 0	0,382 5	0,371 0	0,354 0	0,337 0	0,320 0		
19	<i>idem</i>	1/6	0,551 0	0,539 0	0,527 0	0,515 0	0,500 0	0,484 0	0,468 0		
20	<i>idem</i>	1/8	0,642 0	0,629 5	0,618 0	0,609 0	0,595 0	0,580 0	0,567 0		
21	$\sum [\varphi (\lambda) \times g (\lambda)]$	1	0	0,076 8	0,125 4	0,159 5	0,157 6	0,159 7		0,077 7	0,756 7
22	<i>idem</i>	1/2	0	0,490 2	0,858 8	1,159 2	1,313 4	1,406 6		0,757 6	5,985 6
23	<i>idem</i>	1/3	0	0,908 2	1,637 4	2,255 9	2,631 0	2,902 2		1,607 5	11,942 1
24	<i>idem</i>	1/4	0	1,238 7	2,254 4	3,134 6	3,710 6	4,169 0		2,346 7	16,854 1
25	<i>idem</i>	1/6	0	1,690 3	3,106 1	4,351 2	5,241 0	5,987 5		3,432 1	23,808 3
26	<i>idem</i>	1/8	0	1,974 1	3,642 5	5,145 4	6,236 8	7,175 2		4,158 1	28,332 1

Le tableau 2 permet de calculer les fonctions $\varphi(\lambda_j)$ et $g(P_i, \lambda_j)$ (lignes 8 et 15 à 20), puis le produit $\varphi(\lambda_j) \cdot g(P_i, \lambda_j)$ ainsi que $[\sum \varphi(\lambda_j)]$ et $[\sum (\varphi(\lambda_j) \cdot g(P_i, \lambda_j))]$ (dernière colonne du tabl. 2).

Le tableau 3 donne la valeur numérique de la formule (III, g) pour les valeurs de $\frac{P}{S \cdot \sin \theta}$ utilisées et la valeur de l'erreur $\varepsilon(P)$ qui en découle. On peut ainsi tracer la courbe (1) de la figure 4, en fonction de P.

TABLEAU 3
Calcul de la fonction $\varepsilon(P)$

$\frac{P}{S \cdot \sin \theta}$	$\frac{\sum [\varphi(\lambda_j) \times g(P_i, \lambda_j)]}{\sum \varphi(\lambda_j)}$	$\varepsilon \%$
1	0,015 9	1,60
1/2	0,125 5	12,55
1/3	0,250 5	25,05
1/4	0,353 6	35,35
1/6	0,499 5	49,95
1/8	0,594 4	59,45

On peut utiliser également la formule simplifiée (III, o) en admettant que l'excitation est monochromatique et les courbes 2 et 3 représentant la fonction $\varepsilon(P)$ pour deux valeurs moyennes de λ (0,394 et 0,414 Å).

Si d'autre part, on réalise des échantillons de compositions identiques à celles des modèles utilisés pour le calcul, on trouve pour $\varepsilon(P)$ les points expérimentaux de la figure 4. On observe ainsi que l'on peut prévoir une très forte erreur sur la mesure de Cd K_{α} dans la matrice considérée dès que le poids utilisé descend au-dessous de 4,5 g.

B. Dosage du Molybdène

Certains expérimentateurs mesurent Mo K_{α} sur des poudres végétales non calcinées, c'est-à-dire dans une matrice dont la composition moyenne peut être assimilée à un mélange de 1 partie de CO_3Ca pour 9 parties de cellulose.

On a calculé pour une excitation de 40 kV avec un tube d'Au, la courbe $\varepsilon(P)$ de 0,547 à 4,350 grammes de mélange $\left(\frac{P}{S \cdot \sin \theta} = \frac{1}{8}, \frac{1}{6}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \text{ et } 1\right)$.

La formule (III, g) est calculée de 0,25 à 0,60 Å, les longueurs d'onde croissant de 0,05 Å et la figure 5 représente la variation de cette fonction. On remarque que l'erreur dépasse 10 p. 100 dès que le poids de matière utilisée tombe au dessous de 5 g pour des pastilles de 6,25 cm² de surface.

C. Dosage du Cuivre

Le cuivre est également dosé parfois dans les mêmes conditions, sur de la matière végétale sèche et non sur des cendres ; dans le cas d'une excitation par le tube d'Au, les raies AuL_{α} et $\text{AuL}_{\beta_{1,2}}$, contribuent notablement à la fluorescence de l'élément

en question. Il est assez difficile de répartir l'erreur en fonction de l'influence du rayonnement continu, et des diverses raies caractéristiques. Ce calcul nécessiterait la connaissance des intensités totales relatives de ces radiations. Il est plus facile de calculer les diverses courbes $\epsilon(P)$ en supposant l'intervention séparée de chacune des radiations dans la fluorescence du Cu.

La courbe réelle est intermédiaire entre les courbes extrêmes ainsi tracées. La figure 6 représente ces diverses courbes pour une excitation de 40 kV. On peut en

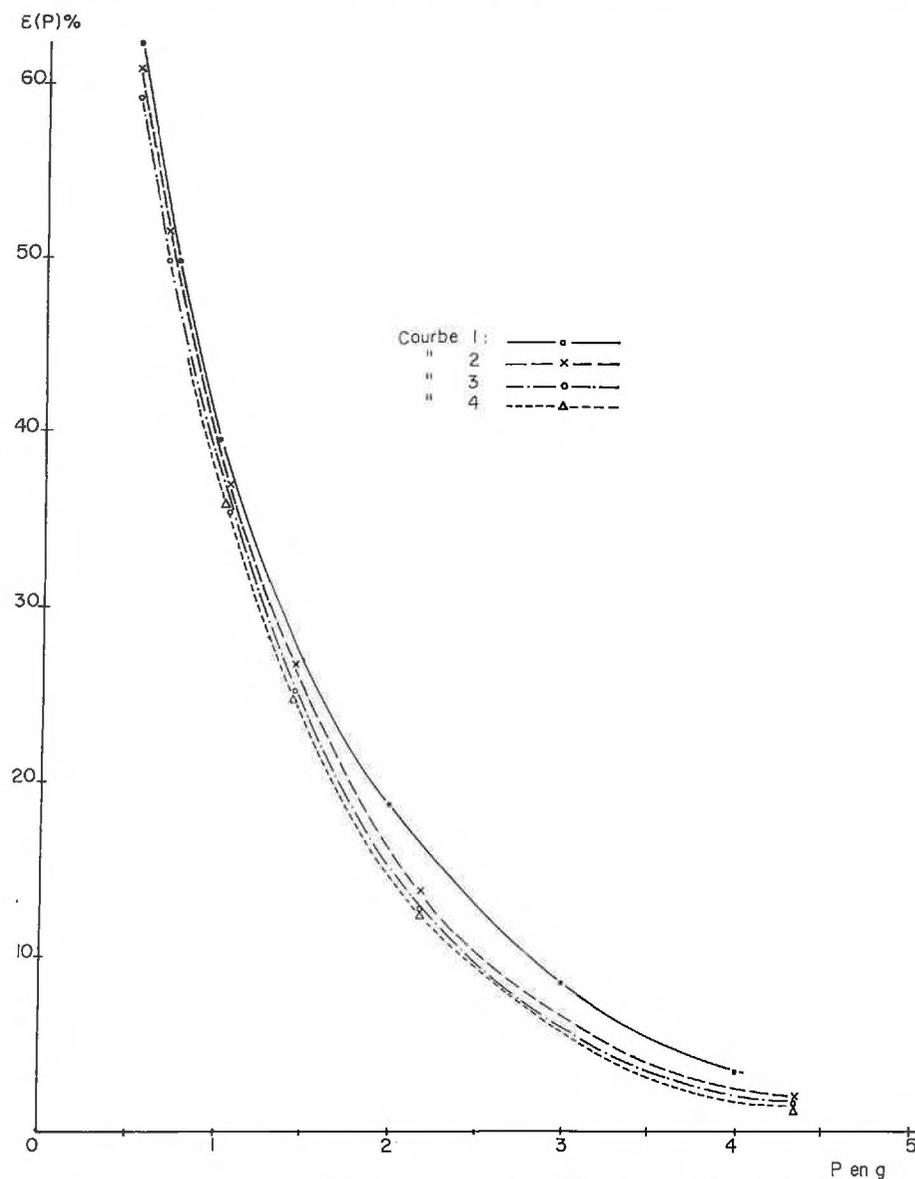


FIG. 4. — Erreur sur la mesure de Cd $K\alpha$ en fonction du poids de l'échantillon

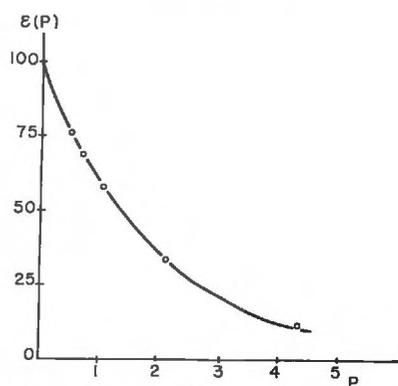


FIG. 5. — Erreur sur la mesure de $Mo K\alpha$ en fonction du poids de l'échantillon

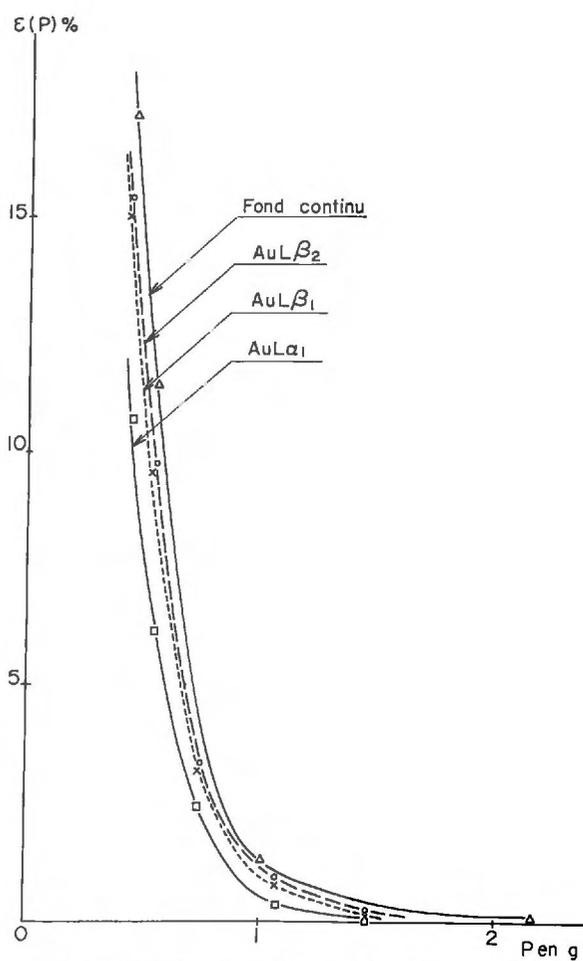


FIG. 6. — Erreur sur la mesure de $Cu K\alpha$ en fonction du poids de l'échantillon pour divers types d'excitation

déduire que la quantité de matière végétale sèche à utiliser, doit être de l'ordre de 2 g pour que l'erreur soit négligeable.

On peut remarquer toutefois, que même pour des quantités plus faibles (c'est-à-dire des erreurs plus grandes par rapport à une pastille d'épaisseur « infinie »), on pourrait obtenir des résultats exacts dans la mesure où tous les échantillons et les standards présenteraient strictement la même valeur de $\frac{P}{S \cdot \sin \theta}$ et seraient, pour un poids déterminé, rigoureusement comparables. Mais si l'on se situe dans la zone très redressée de la courbe, de faibles différences d'épaisseur entraînent de fortes variations de la fonction $\epsilon(P)$ et pour des poids de matière sèche inférieurs à 1 gramme, le dosage de Cu devient sujet à caution. Il en serait de même pour Zn, Se et Sr. Par contre, pour Fe et Mn dont les radiations sont moins énergétiques, la profondeur infinie peut être considérée comme largement atteinte à partir de 1 gramme de matière sèche pour une surface de 6,25 cm², les échantillons étant pressés à 2 t/cm². On a cependant intérêt, dans la mesure du possible, à augmenter cette quantité à 2 g pour se placer dans la zone horizontale de la courbe.

V. — INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR SUR LES RAIES DE DIFFUSION

On a proposé d'utiliser, comme étalon compensateur des variations d'absorption de l'échantillon, la diffusion du fond continu de l'anticathode, ou la diffusion de certaines raies caractéristiques. Ceci implique que ces divers rayonnements ne soient pas perturbés ou modifiés par la géométrie de la pastille et particulièrement par son épaisseur. On doit donc étudier la variation de la diffusion pour une matrice donnée, par rapport à une pastille d'épaisseur « infinie ».

Soit un échantillon irradié et observé sous des angles égaux θ , soumis à un rayonnement homogène, cylindrique, dont on considère une raie diffusée λ_0 d'intensité I_0 .

Le coefficient massique d'absorption de l'échantillon est :

$$\mu_0 = \sum_1^p \mu_{0,i} \cdot \rho_i \quad (V, a)$$

à la profondeur x , parvient une intensité unitaire :

$$i_0 = I_0 \exp \left\{ \frac{-\mu_0 \cdot \rho \cdot x}{\sin \theta} \right\} \quad (V, b)$$

Dans la couche dx , existe un nombre d'atomes dont les facteurs de diffusion varient et qui attribue à des échantillons homogènes et comparables, un facteur de diffusion moyen $\bar{\eta}$. Cette couche diffuse, toutes choses égales d'ailleurs, une intensité totale proportionnelle à $S dx$.

$$di_{diff.} = \bar{\eta} \cdot I_0 \cdot S \cdot \exp \left\{ \frac{-\mu_0 \cdot \rho \cdot x}{\sin \theta} \right\} \cdot dx \quad (V, c)$$

Lorsqu'une partie de ce rayonnement peut subir une diffusion incohérente, l'intensité se partage selon un rapport constant pour une composition déterminée et chaque fraction émanant de la couche dx est ensuite absorbée dans son trajet de retour ; on a dès lors :

$$di_{diff} = \alpha \cdot \bar{\eta} \cdot I_0 \cdot S \cdot \exp \left\{ -\frac{2 \mu_0 \cdot \rho \cdot x}{\sin \theta} \right\} \cdot dx$$

$$\text{ou : } di_{diff} = \beta \cdot \bar{\eta} \cdot I_0 \cdot S \cdot \exp \left\{ -\frac{(\mu_0 + \mu'_0) \cdot \rho \cdot x}{\sin \theta} \right\} \cdot dx \quad (\text{V, } d)$$

selon que la diffusion se fait sans ou avec changement de longueur d'onde. L'une ou l'autre des expressions (V, d) s'intègre ensuite de 0 à x , puis de 0 à ∞ et l'on obtient :

$$\varepsilon [P] = \exp \left\{ -\frac{(\mu_0 + \mu'_0) \cdot P}{S \cdot \sin \theta} \right\} \quad (\text{V, } e)$$

On peut écrire :

$$\log \varepsilon (P) = -(\mu_0 + \mu'_0) \frac{P}{S \cdot \sin \theta} \quad (\text{V, } f)$$

On obtient ainsi en fonction de $\frac{P}{S \cdot \sin \theta}$ des droites dont l'inclinaison dépend de $\mu_0 + \mu'_0$.

On a représenté sur la figure 7, la relation :

$$\log_{10} (\varepsilon (P)_{c_0}) = 2 - 0,43429 (\mu_0 + \mu'_0) \frac{P}{S \cdot \sin \theta} \quad (\text{V, } g)$$

pour diverses valeurs de $\mu_0 + \mu'_0 \neq 2 \mu_0$.

Les droites en pointillés A, A', B, B' ont été établies dans le cas des raies Au L_{β_1} et Mo K_{α} provenant de deux tubes générateurs, et diffusés par des matrices CO_3Ca (2) — BO_3H_3 (1) (droites A et A') et CO_3Ca (1) — cellulose (0) (droites B et B'), figurant respectivement des échantillons de cendres végétales additionnées de liant et des échantillons de matières végétales sèches.

La droite (D) (ordonnées P à droite de la figure) permet de passer du poids P de la pastille au rapport $\frac{P}{S \cdot \sin \theta}$ qui dépend de la géométrie des échantillons et de l'appareil utilisé. On voit, par exemple, qu'en utilisant le rayonnement Mo K_{α} , d'un tube de molybdène comme étalon, il faut disposer de plus de 1,650 g de mélange (soit 1,100 g de cendres pour avoir une erreur inférieure à 1 p. 100). Dans le même cas, l'utilisation d'une raie Au L_{β_1} permet de n'utiliser que 0,5 g de mélange, soit moins de 0,330 g de cendres. L'utilisation de Mo K_{α} pour des matières végétales sèches sera prohibitive quant à la quantité à utiliser pour obtenir une bonne précision sur la raie étalon.

VI. — CONCLUSIONS

Le dosage des oligo-éléments dans les végétaux et particulièrement dans les cendres végétales, présente une bonne précision dans la mesure où l'on respecte le critère d'épaisseur infinie pour la pastille échantillon. L'étude ci-dessus permet de

prévoir le pourcentage d'erreur commise sur la mesure d'une raie de fluorescence lorsqu'on s'éloigne de cette condition ; ceci peut être rendu obligatoire si l'on ne dispose que de quantités limitées de matière. Pour les éléments de numéro atomique inférieur à celui de Zn, une erreur inférieure à 1 p. 100 est obtenue même si l'on ne dispose que de 200 mg de cendres que l'on mélange à 100 mg d'acide borique. Pour le Strontium, il est nécessaire pour obtenir une même précision de disposer de près de 1 g de cendres.

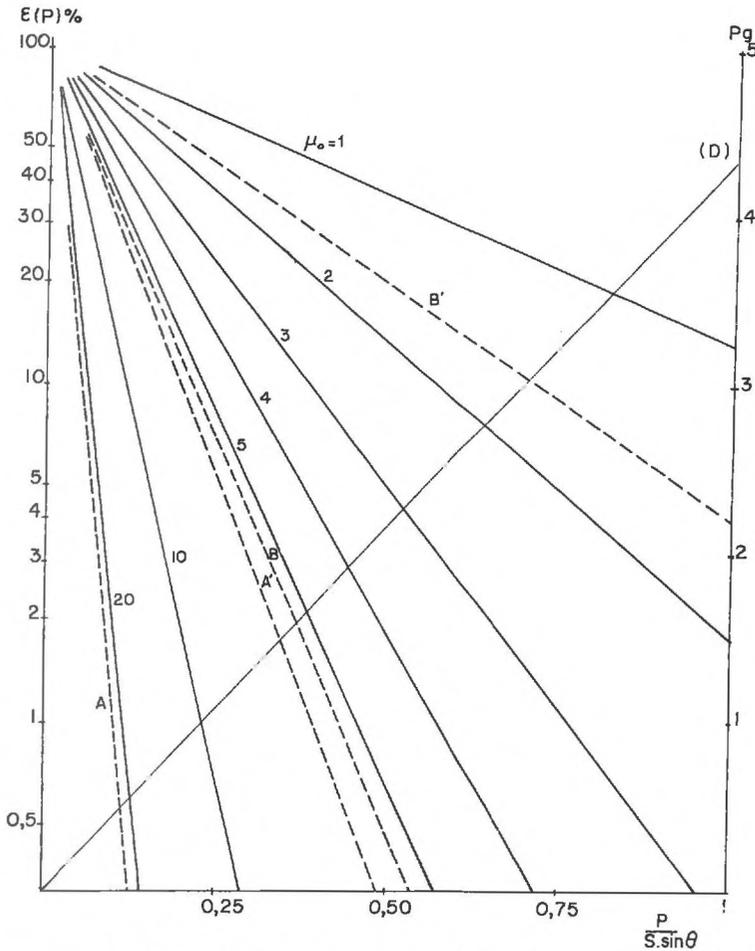


FIG. 7. — Erreur sur la mesure d'une raie excitatrice diffusée en fonction du poids de l'échantillon

Comme l'utilisation de très faibles quantités de matières pose le problème de la réalisation correcte de la pastille, il est évidemment préférable de ne pas rechercher les conditions de limite inférieure. C'est ainsi que pour les éléments de Se à Mn, on peut préconiser le mélange de 2 parties de cendres à 1 partie de liant.

Pour les dosages sur la matière végétale sèche, seules les raies K de Fe et Mn sont mesurables sans grand risque d'erreur, sur moins de 2 g de matériel.

De même, l'utilisation d'une raie de diffusion comme étalon compensateur de l'absorption de l'échantillon, doit tenir compte de ce critère d'épaisseur infinie.

Dans la pratique, on calcine les végétaux de façon ménagée (entre 450° et 500°), et on mélange soigneusement 2 parties de cendres pour une partie de BO_3H_3 . On pèse 750 mg de ce mélange que l'on dépose au fond du moule à pastiller. On égalise, on tasse à la main avec un mandrin en aluminium, on dépose ensuite 1 à 2 g d'acide borique et l'on presse à raison de 2 t/cm². Les standards sont fabriqués de la même façon à partir d'acide borique contenant les éléments en quantités connues et de carbonate de calcium spectrographiquement pur.

Une publication ultérieure sera consacrée à une méthode de correction des variations de matrice, par calcul et à l'exposé des résultats obtenus.

Reçu pour publication en juillet 1966.

SUMMARY

DETERMINATION OF THE MINERAL ELEMENTS IN PLANTS THROUGH X-RAY FLUORESCENCE.

II. — INFLUENCE OF THE AMOUNT OF PLANT-MATTER

The determination, through X-ray fluorescence, of the mineral elements which are present in small quantities in plants, certainly offers some advantages over the usual chemical determination methods (reproducibility, rapidity, simpleness etc.). However, it generally requires an important quantity of plant matter, as it should if possible, be carried out on ash pellets of relatively large size. If the plant matter is scarce, it is necessary to know the lower thickness limit of the sample which can be compatible with an intensity measurement as close as possible to the theoretical intensity produced by an ideal pellet with a supposedly infinite thickness. This problem is dealt with in the general case of an excitation by a continuous polychromatic radiation and its solution results in a defined integral for which a solution is given by a numerical calculus.

An example on the determination of Cd in a matrix similar to a mineral ash is calculated on the base of this general formula; in certain cases, this formula can be simplified, and the determination of Mo and Cu in matrices similar to dry vegetal substances is studied from the standpoint of the quantity of sample which should be used.

This same problem of pellet-thickness is applied to the measurement of a diffusion ray of the anticathode, when such a radiation is used as a reference to compensate the absorption variations caused by differences in the chemical composition of the samples. This study leads to the following practical conclusions:

1. In the case of the determination of elements having an atomic number higher than 34, the measuring of the ray-intensities K is not compatible with the use of dry matter as a constituent of the sample to be presented to the apparatus.

2. In the case of the determination of these same elements on ashes mixed in the proportion of 2 : 1 to a binding agent, the quantity of ash to use should be higher than 0,500 g.

3. In the case of the determination of elements included between $Z = 25$ (Mn) and $Z = 34$ (Se), one can accept the use of a mixture of 0,5 g ashes and 0,25 g of a light binding agent such as boric acid or cellulose.

If there is only a small amount of material at ones disposal, it is of course possible to increase the fictitious thickness by adding CO_3Ca so as to make a weight equal to 500 mg of ash.

ZUSAMMENFASSUNG

BESTIMMUNG DER MINERALISCHEN ELEMENTEN IN DEN PFLANZEN DURCH RÖNTGENFLUORESZENZ

II. — EINFLUSS DER STOFFMENGE

Die Bestimmung durch Röntgenfluoreszenz der in niedriger Menge in den Pflanzen enthaltenen mineralischen Elementen bietet unbestreitbare Vorteile über die gewöhnlichen chemischen Bestimmungsmethoden (Reproduzierbarkeit, Schnelligkeit, Einfachheit). Diese Methode verlangt allerdings

meistens eine grosse Stoffmenge, da vorzugweise auf Aschentabletten von ziemlich grossem Umfang ausgeführt werden soll. Wenn das Pflanzenmaterial nicht reichlich vorhanden ist, wird es nötig, die niedrigste Probedicken grenze zu kennen, welche mit einer, der Intensität einer Idealtablette von unendlich angenommene Dicke möglichst nahe Intensitätsmass vereinbar ist. Dieses Problem wird im allgemeinen Falle einer Erregung durch ständige, polychromatische Strahlung behandelt; seine Lösung führt zu einer bestimmten Integrale für welche eine Lösung durch numerische Rechnung gegeben wird.

Es wird ein Beispiel über die Cd-Bestimmung in einer Matrize, die einer mineralischen Asche ähmlich ist, auf der Basis dieser allgemeinen Formel berechnet. In bestimmten Fälle vereinfacht sich diese Formel, und die Mo- und Cu-Bestimmung in trocken Pflanzenstoffe ähnlichen Matrizen werden vom Standpunkte der zu verwendenden Probenmenge untersucht.

Dasselbe Problem der Tablettendicke wird für die Messung eines Diffusionstrahls der Antikathode angewendet, wenn eine Solche Strahlung als Referenzmassstab verwendet wird, um die Absorptionsvariationen, die auf Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Proben Zurückzuführen sind, auszugleichen. Diese Untersuchung führt auf folgende praktischen Folgerungen:

— Im Falle der Bestimmung von Elementen mit einer Atomzahl über 34 ist die Messung der Strahlintensitäten K_d mit der Anwendung von Trockensubstanz als Bestandteil der Proben, die dem Apparat vorgehalten werden, nicht vereinbar.

— Im Falle der Bestimmung derselben Elementen auf Aschen, die im Verhältnis von 2 : 1 mit einem Bindemittel vermischt wurden, muss die zu verwendende Menge mehr als 0,500 g betragen.

— Im Falle der Bestimmung von Elementen, die zwischen $Z = 25$ (Mn) und $Z = 34$ (Se) enthalten sind, kann man die Anwendung einer Mischung von 0,5 g Aschen mit 0,25 g eines leichten Bindemittels wie Borsäure oder Zellulose zulassen.

Wenn nur wenig Materiel zur Verdübung steht, kann man selbstverständlich die fiktive Dicke vergrössern, indem man CO_2Ca dazugibt, um ein Gewicht gleich 500 mg Aschen wiederherzustellen.

РЕЗЮМЕ

Дозаж минеральных элементов в растениях при помощи флуоресценции X.

(II) Влияние количества материала.

P. ГЕНЭЛОН.

Дозаж минеральных элементов, находящихся в растениях в небольших количествах, при помощи флуоресценции X, представляет несомненные преимущества по сравнению с нормальными химическими анализами (легкость репродукции, быстрота, простота). Он требует, однако, в большинстве случаев, больших количеств материала ибо производится на

таблетках зола довольно крупных размеров. В случае, когда имеется мало растительного материала, нужно принимать во внимание низший предел плотности пробы соответствующий цифре интенсивности находящейся в наиболее близком соседстве с теоритической интенсивностью идеальной таблетки, предполагаемая плотность которой равна бесконечности. Автор рассматривает эту задачу взятую в ее общем случае возбуждения при помощи постоянного полихроматического излучения, решение которой, приводит к определенному интегралу, решение которого получается при помощи числового расчета.

Один из примеров расчета дозажа Кадмия в матрице аналогичной минеральной золе приводится при помощи этой общей формулы. В некоторых случаях она упрощается и анализы Молибдена и Меди в матрицах подобных сухому растительному материалу изучается с точки зрения количества необходимого для пробы.

То-же решение задачи плотности таблетки применяется в случае измерения луча рассеяния антикатада, когда такого рода измерение

служит в качестве образца для сравнения, чтобы возместить изменения поглощения вызванные различиями в химическом составе проб. Это изучение проводит к следующим практическим выводам :

— В случае дозажа элементов атомный вес которых превышает 34, измерение интенсивности лучей $K\alpha$ не соответствует с применением сухой материи в качестве составного элемента пробы подающейся к аппарату.

— В случае дозажа тех-же элементов смешанных в соотношении 2 : 1 в золе со связывающим веществом, необходимо чтобы количество употребленной в опыте золе превышало 0,500 гр.

— В случае дозажа элементов находящихся между $Z = 25$ (Mn) и $Z = 34$ (Se), можно допустить применение смеси 0,5 гр. золе с 0,25 гр. легкого связывающего вещества, как например борная кислота, или клетчатка.

В случае, когда в распоряжении имеются лишь небольшие количества материала, можно конечно увеличить его фиктивную плотность при помощи прибавления извести (CO_3Ca), чтобы достичь веса равноценного 500 миллиграммам золе.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CAEYMAEX L., 1962. Relation existant entre l'intensité des rayons X émis par un échantillon et la composition de la matrice. *Colloque de Madrid. Publ. Phillips*, 1, 59-67.
- CLAISSE F., 1956. *Analyse quantitative précise par fluorescence des rayons X*. Publ. 327, Ministère des Mines, Québec, Canada.
- COMPTON A. H., ALLISON S. K., 1934. *X-Rays in Theory and Experiment*. 2th edit., Van Nostrand, Inc. N. Y.
- GUINIER A., 1961. Possibilités et limitations de l'analyse par spectrographie X. *Revue Universelle des Mines*, 14, 143-150.
- GUNN E. L., 1961. X-Ray fluorescence intensity of elements evaporated from solution on to thin films. *Anal. Chem.*, 33, 921-927.
- KRAMERS, in COMPTON, ALLISON, 1934. Publ. cit.
- SHERMAN J., 1955. The theoretical derivation of fluorescent X-Ray, Intensities from mixtures. *Spectrochim. Acta*, 7, 283-306.
- SHERMAN J., 1957. A theoretical derivation of the composition of mixable specimens from fluorescent X-Ray intensities. *Adv. in X-Ray analysis*, vol. 1, 1957, p. 231-252, Plenum Press, Inc. N. Y.
- TÖGEL K., 1962. Bases de la technique de préparation en analyse par fluorescence X. *Siemens-Zeitschrift*, 8, 597-603.