

# MICROSCOPE ANALYTIQUE AUX RAYONS X

## Micro-analyses élémentaires et imagerie chimique 2D

Les analyses de micro-analyses et imagerie chimique 2D (cartographie élémentaire) sont réalisées par micro-spectroscopie de fluorescence X (micro-XRF). Elles sont non destructives, semi-quantitatives ou quantitatives (après calibration) et s'appliquent à tous types d'échantillon : échantillons liquides, solides, hydratés (ex. tissus biologiques) de taille variée. La micro-spectroscopie de fluorescence X propose des performances complémentaires de celles de l'ICP-MS couplée à une ablation laser et de celles du MEB-EDX, deux équipements disponibles au CEREGE.

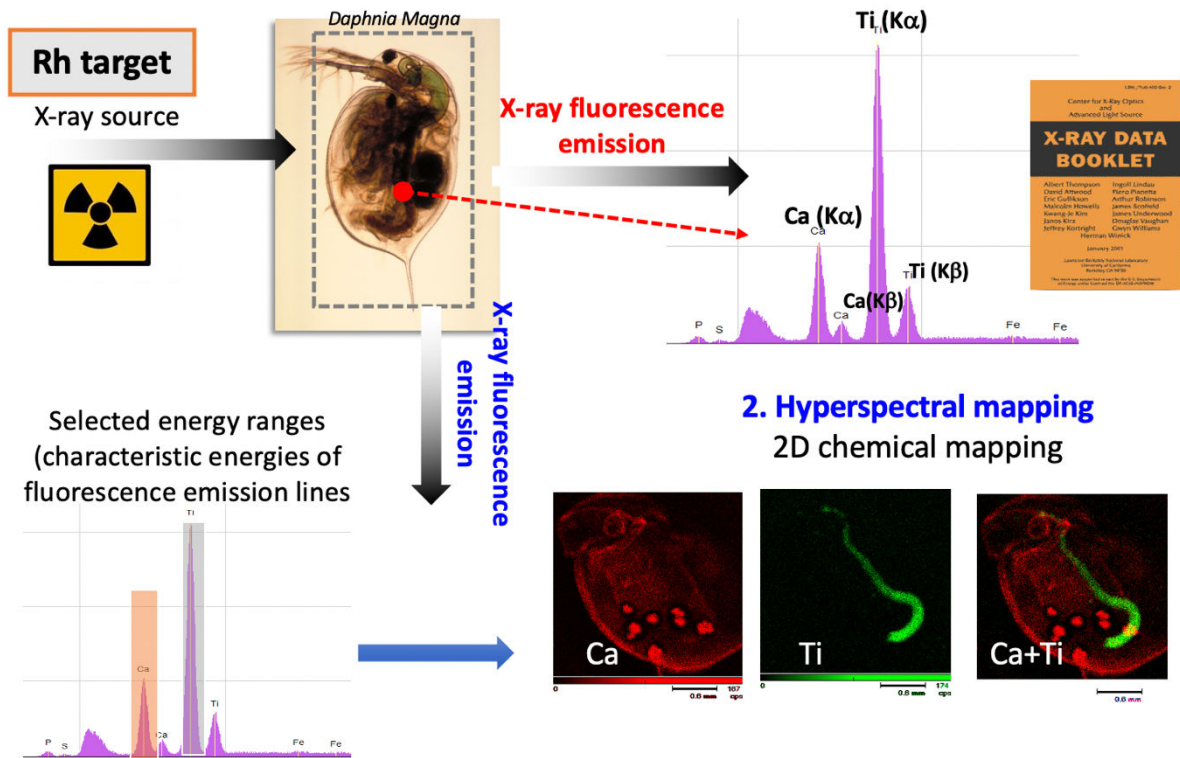
Le microscope analytique aux rayons X, **XGT-7000 Horiba**, permet de réaliser des micro-analyses chimiques (analyse ponctuelle avec une taille de spot de 10 ou 100  $\mu\text{m}$ ) et de l'imagerie chimique 2D (cartographie en mode hyperspectral) avec une résolution spatiale de 10 ou 100  $\mu\text{m}$ .

Taille maximale de l'échantillon analysé (P\*L\*H) = 100x100x30 mm<sup>3</sup>

Taille maximale de la carte = 512 x 512 px<sup>2</sup>, soit 5x5 cm<sup>2</sup> pour une taille de pixel de 100  $\mu\text{m}$ .

## 1. Point elemental analysis

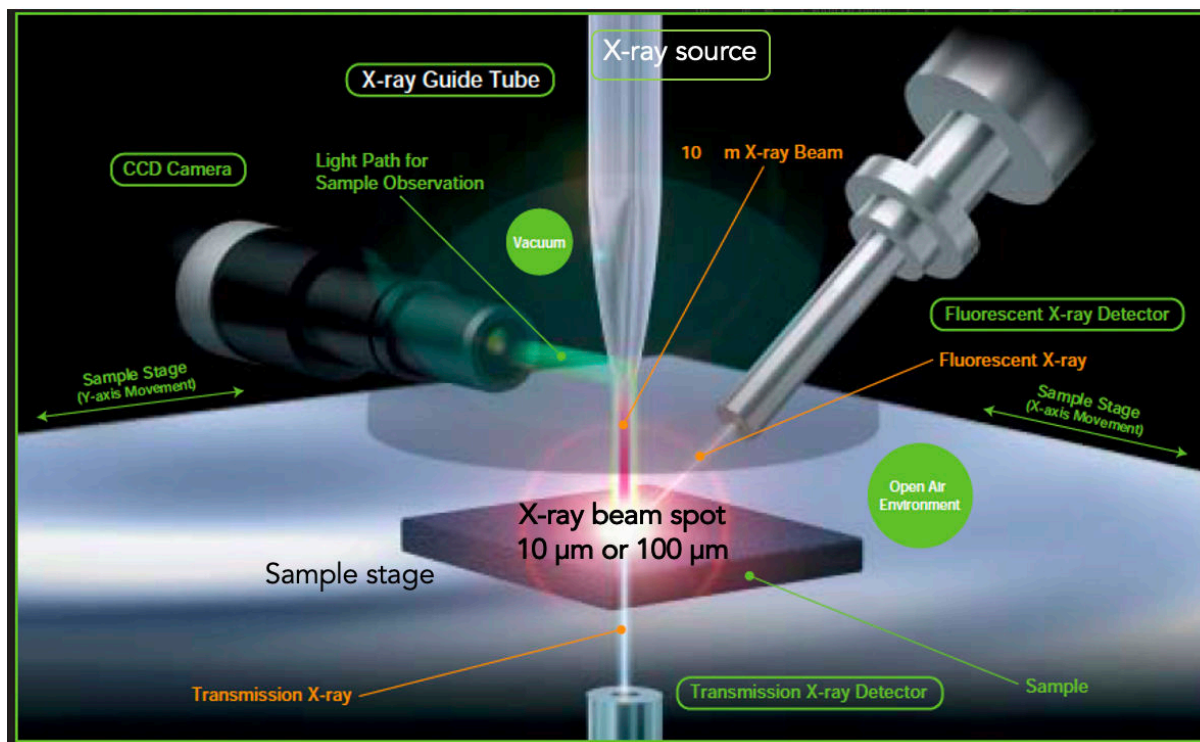
Single point or multi-points  
Semi-quantitative analysis



Exemple : Détection et localisation de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans le tube digestif d'une daphnie. Cartographie de la daphnie entière et analyse ponctuelle au niveau du tube digestif. L'image bicolore combine la distribution spatiale du Ca (en rouge) et du Ti (en vert). Taille du pixel = 10  $\mu\text{m}$

## Principe de fonctionnement et performances de l'appareil

Le schéma ci-dessous présente le principe de fonctionnement de l'XGT-7000. Pour plus de précisions sur les caractéristiques techniques de l'XGT-7000, rendez-vous sur le site du [constructeur HORIBA](#).



Le faisceau de rayons X incident (faisceau RX) vient "exciter" les atomes présents dans l'échantillon analysé, générant un spectre d'émission de fluorescence X. Les électrons constituant le cortège électronique des atomes libres sont situés sur des niveaux d'énergies bien définis. Sous l'influence d'un événement extérieur (i.e. rayons X), les électrons du cortège électronique d'un atome peuvent être arrachés du niveau d'énergie  $E_x$  sur lequel ils sont situés. La place libre est alors susceptible d'être comblée par des électrons situés sur un niveau d'énergie supérieure ( $E_y > E_x$ ). Ces transitions s'accompagnent de l'émission de photons (rayonnement de fluorescence). Chaque transition d'un niveau d'énergie de départ vers un niveau d'énergie d'arrivée laissé vacant par l'électron éjecté donne lieu à une « raie » et à chaque couche correspond une « série » de raies.

L'utilisation analytique de la fluorescence X repose sur le fait que l'intensité du rayonnement de fluorescence émis est proportionnelle aux nombres des atomes excités (i.e. la concentration) et les longueurs d'ondes (i.e. l'énergie) qui le composent sont caractéristiques de ces atomes. Il s'agit donc d'une véritable analyse chimique, particulièrement adaptée à l'analyse d'échantillon de nature inconnue. Les énergies caractéristiques des raies d'émission de fluorescence sont par exemple disponibles dans le [X-Ray data booklet](#) édité par le Lawrence Berkeley National Laboratory.

La source d'excitation de l'XGT-7000 est un rayonnement X "primaire" produit par un tube à rayons X équipé d'une anode en rhodium (Rh). La tension électrique appliquée peut être de 15, 30 ou 50 kV.

Ce type d'appareil de laboratoire est récent et a vu le jour grâce au développement de micro-sources RX de laboratoire performantes, i.e. sources micro-foyer avec un

flux important, basées sur des nouveaux systèmes de focalisation (monocapillaires - guides d'ondes -, optiques multicouches...).

L'aspect innovant de l'XGT-7000 réside dans son capillaire parabolique permettant d'obtenir un faisceau incident RX de 10 mm très intense (10<sup>8</sup> photons/s).

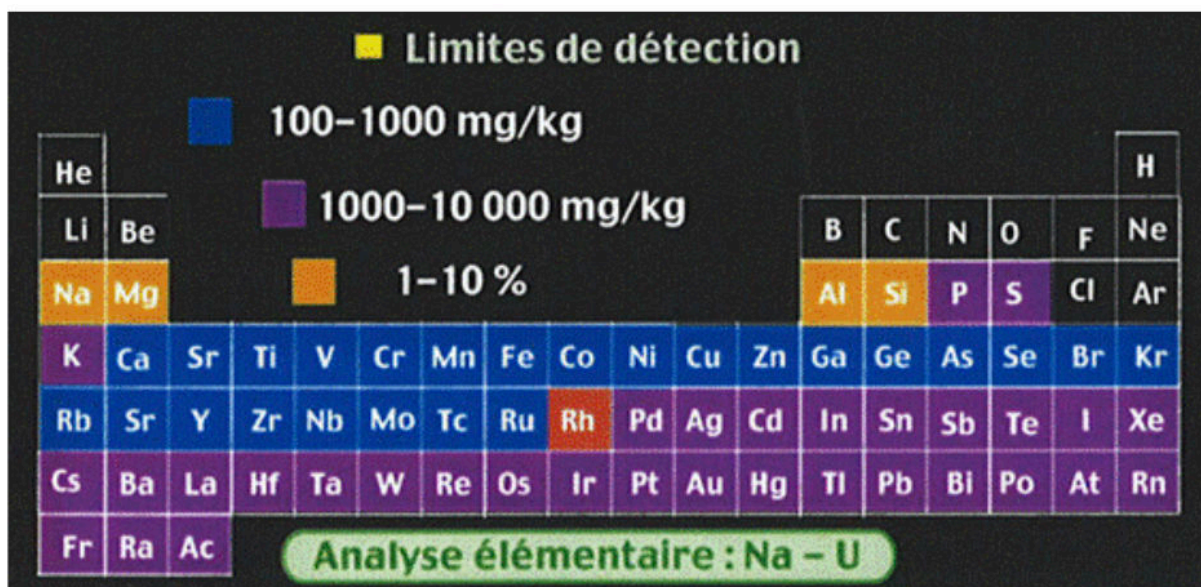
Les photons émis sont ensuite collectés par un détecteur de type EDS (détecteur à dispersion d'énergie). L'intérêt principal des détecteurs EDS est de pouvoir détecter simultanément et très rapidement une large bande en énergie de la fluorescence X émise par de nombreux éléments (Na à U). La résolution en énergie du détecteur EDS (diode Si), refroidi à l'azote liquide, est de 145 eV pour la raie Ka du Mn.

L'XGT-7000 possède également un détecteur à transmission X (placé sous l'échantillon) qui permet de réaliser simultanément des radiographies X de certains échantillons (matrices peu denses traversées par le faisceau RX incident, ex. végétaux).

La caméra CCD permet de visualiser l'échantillon et de repérer la position du faisceau RX incident. Le tube à rayons X est fixe : l'échantillon se déplace selon les axes x et y.

## Limites de détection

Le tableau suivant récapitule les limites de détection qui peuvent être atteintes pour les éléments à partir du sodium Na. Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif, les valeurs étant fortement dépendantes de la nature chimique de la matrice sondée (plus ou moins absorbante).



La bonne sensibilité de l'XGT-7000 aux métaux traces, meilleure que celle obtenue avec un MEB-EDS, est obtenue grâce à la pénétration des photons dans l'échantillon. Contrairement au MEB-EDS dédiée à l'analyse de surface, l'XGT-7000 peut sonder le cœur d'un échantillon, et d'autant plus facilement que la matrice analysée est légère

( $Z < 20$ ). Par exemple, la profondeur de pénétration de photons (à 20 keV) est de 1000  $\mu\text{m}$  dans un matériau riche en Si, de 50  $\mu\text{m}$  dans un matériau riche en Fe et de 10  $\mu\text{m}$  dans un matériau riche en Pb.