

Cours de Spectrométrie De Fluorescence X

I. La fluorescence x

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, glaçures, pierres,...).

I.1- Principes de la spectrométrie d'émission X

Quand un matériau est soumis à un rayonnement de faible longueur d'onde et donc de forte énergie, comme les rayons X, les atomes constituant le matériau peuvent subir une ionisation, c'est-à-dire qu'un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés des couches électroniques (orbitales atomiques) de chacun de ces atomes. On appelle rayonnement primaire la source énergétique qui produit l'ionisation. Pour que celle-ci ait lieu, il est nécessaire que le rayonnement primaire soit assez énergétique pour arracher un électron de la couche interne de l'atome (l'énergie des photons ou des particules primaires doit être plus grande que le potentiel d'ionisation). On appelle effet photoélectrique l'arrachement d'un électron sous l'effet d'un photon énergétique.

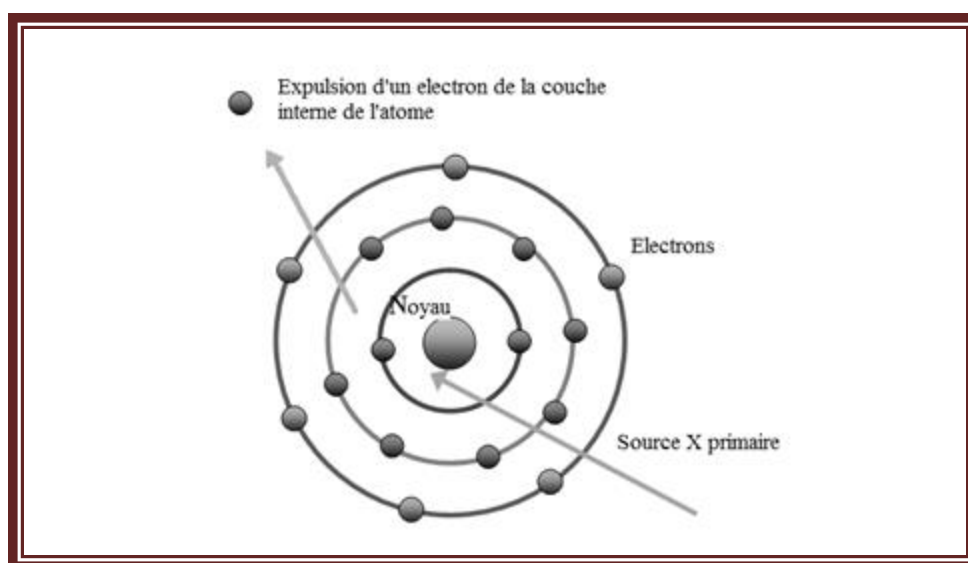


Figure 1 : Expulsion d'un électron par une source X.

L'atome est alors dans un état excité mais la perte d'un électron a rendu la structure électronique de l'atome instable. La désexcitation se fait par une transition électronique : un électron d'un niveau plus élevé « descend » pour occuper la case quantique vide. Cette transition électronique provoque l'émission d'un photon X. Les photons ont une énergie comprise entre 50 eV et une centaine de keV et une longueur d'onde allant d'un dixième d'Å à 300 Å. Comme ils sont dans le domaine des rayons X, il s'agit de fluorescence X. Si le photon est recapturé par le même atome et provoque l'éjection d'un électron périphérique, il s'agit d'une émission Auger.

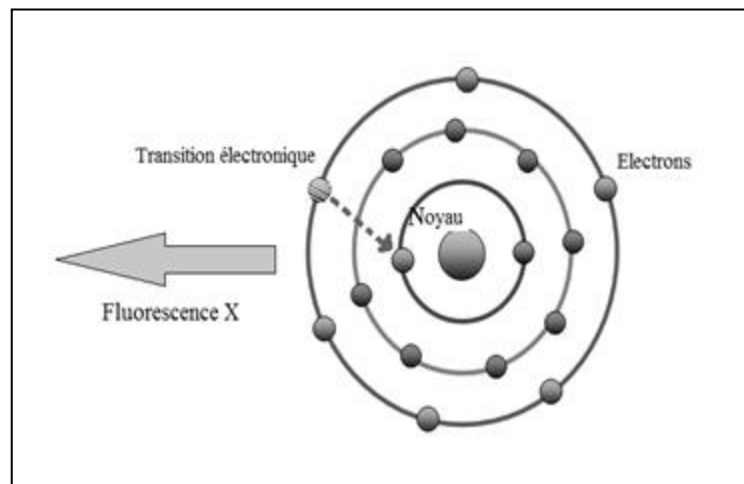


Figure 2 : Recombinaison d'un électron d'une couche externe vers une couche interne provoquant l'émission de photons X.

L'énergie du photon X émis est égale à la différence d'énergie des deux orbitales concernées. Il est donc caractéristique de l'atome où l'émission a été générée. On appelle spectre d'énergie la distribution des énergies de l'ensemble des photons émis. Le spectre d'énergie est donc caractéristique de la composition de l'échantillon. Le terme de fluorescence est appliqué aux phénomènes dans lesquels l'absorption d'un rayonnement produit la réémission d'un rayonnement moins énergétique.

a) Niveaux d'énergie des électrons atomiques

Les électrons constituant le cortège électronique des atomes libres sont situés sur des niveaux d'énergie bien définis. Correspondant aux différentes couches (K, L, M, etc.) et sous-couches: -deux électrons, au maximum, sont sur la couche K (la plus énergétique en valeur absolue). -Huit, au maximum, se trouvent sur la couche L, subdivisée en sous-couches L_1 , L_2 , L_3 -Dix-huit, au maximum, remplissent la couche M, subdivisée en sous-couches M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 etc.

Ces niveaux ont une certaine largeur, en général négligeable, sauf pour les sous-couches les plus externes (c'est-à-dire les moins énergétiques en valeur absolue) qui interviennent dans la liaison chimique. Les énergies des niveaux internes sont très peu modifiées par la liaison chimique.

b) Transitions entre niveaux

Sous l'influence d'un événement venant de l'extérieur (arrivée d'une particule chargée ou d'un rayonnement d'énergie suffisante), un électron du cortège électronique d'un atome, situé sur un certain niveau d'énergie E_X (rappelons que cette énergie est négative), peut être arraché de la couche à laquelle il appartient. La place libre est susceptible d'être comblée par un électron situé sur un autre niveau d'énergie avec émission d'un rayonnement électromagnétique; la fréquence ν de celui-ci, est telle que :

$$h\nu = E_Y - E_X = |E_X| - |E_Y|$$

h : constante de Planck (6.626×10^{-34}). ν étant donc bien défini, cette émission donne lieu à une <raie>. A chaque couche correspond une <série> de raie. Les transitions correspondant aux raies les plus intenses sont celles qui obéissent aux règles de sélection optiques. On désigne les raies soit par la dénomination des niveaux E_X et E_Y (par exemple, KL_3 [1]), soit par un symbole débutant par la dénomination de la série (K, L, M...) dont il fait partie ; les raies les plus intenses des séries K et L sont les raies $K_{\alpha 1}$ et $L_{\alpha 1}$.

c) Effet de la liaison chimique

Nous avons parlé jusqu'à présent de l'atome libre ; la liaison chimique déplace légèrement les niveaux atomiques dans les composés ; ce phénomène est utilisé notamment dans l'ESCA. Le changement de configuration des électrons de valence conduit en effet à des modifications d'énergie de l'ordre de quelques électrons volts : l'énergie de liaison est augmentée quand les électrons sont perdus et diminuée quand des électrons sont ajoutés ; cela se traduit par des déplacements des discontinuités d'absorption, qui se font, dans le cas des métaux, vers les grandes énergies et croissent approximativement proportionnellement à la valence du cation (règle de Kunzl), à moins d'être supprimés par le caractère covalent de la liaison ou augmentés s'il se forme une liaison métal-métal. Les niveaux de chaque atome sont en général déplacés dans le même sens ; les plus effectues sont ceux des électrons qui participent à la liaison : ceux sont les plus profonds ; des transitions partant de ces niveaux correspondent aux

raies, notamment dans le domaine des grandes longueurs d'onde, avec des spectromètres de résolution suffisante [2]. De nombreuses applications, notamment en chimie analytique, en découlent.

I.2- Informations obtenues

La fluorescence X va nous permettre d'obtenir plusieurs types d'informations :

- une information qualitative, avec les éléments dont la masse atomique est comprise entre 11 et 92 (Na jusqu'à U)

- une information quantitative, allant d'une détection de l'ordre du ppm à 100% de l'élément.

Les échantillons pourront se trouver sous forme de solide, de poudre, de liquide... avec des méthodes différentes :

- l'analyse spatiale d'un échantillon

- l'analyse d'un fragment

- la cartographie d'un échantillon permettant de montrer la distribution des éléments

La résolution spatiale est de 10 μm environ et le temps d'analyse est relativement long.

Les teneurs limites détectables sont de quelques dixièmes de ppm (en masse) ou de quelques ppm pour les éléments de numéro atomique supérieur à 14. Elles sont de quelques ppm ou

quelques dizaines de ppm pour les éléments plus légers ($14 > Z > 8$). Naturellement, ces

teneurs sont abaissées si l'on peut enrichir l'échantillon avant la mesure ; des montages

particuliers, tels que ceux utilisant la réflexion totale, permettent d'abaisser encore la limite de détection.

1 - Instrumentation

Les spectromètres de fluorescence X utilisent des rayons X comme source d'excitation. Le faisceau est dirigé vers l'échantillon qui émet le rayonnement de fluorescence dans un angle solide uniquement limité par l'absorption. Il y a deux types d'appareils selon le mode de détection du rayonnement de fluorescence

- les spectromètres à dispersion d'énergie

- les spectromètres à dispersion de longueur d'onde.

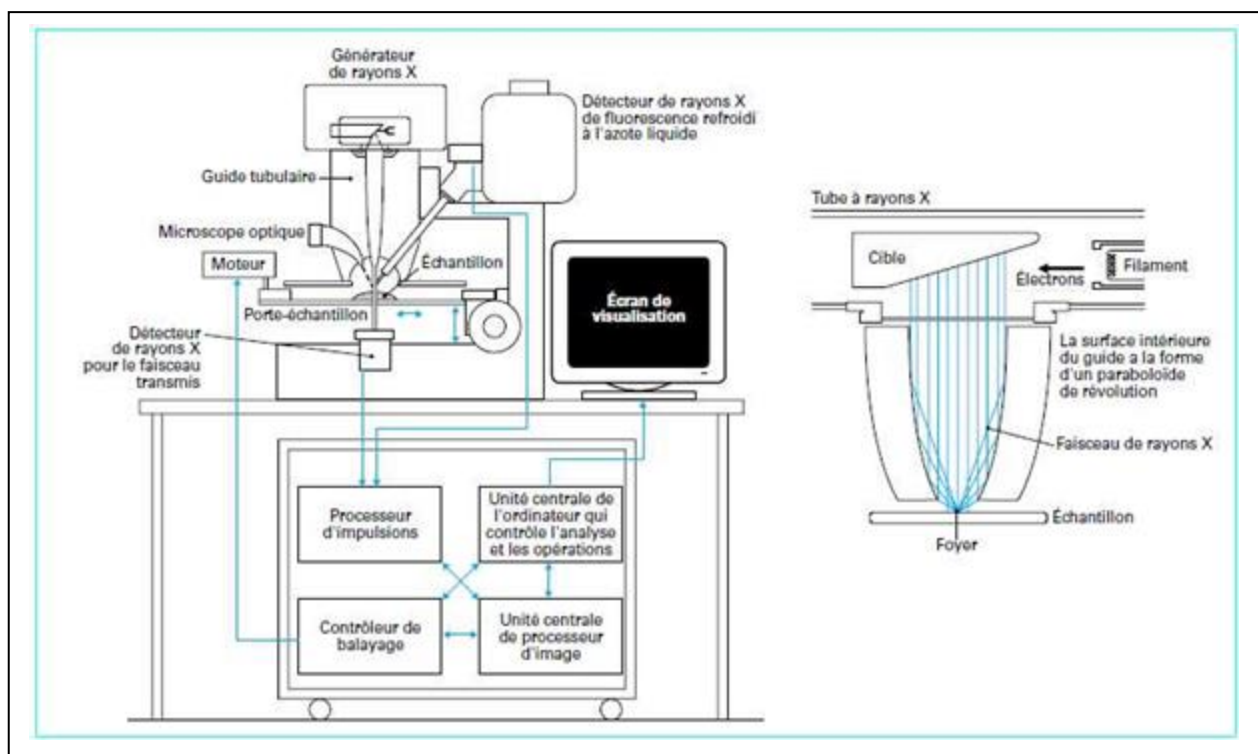


Figure 3 :Schéma d'un appareil de fluorescence X.

Dans les spectromètres de laboratoire, on utilise généralement des tubes à rayons X comme source d'excitation. Pour ioniser les atomes de l'échantillon à analyser et provoquer leur fluorescence, on peut également utiliser des électrons rapides (15 à 30 keV). C'est notamment le cas des microscopes électroniques à balayages. Le faisceau d'électrons sert à constituer des images en « électrons secondaires » ou en « électrons rétrodiffusés » mais peut également être utilisé pour ioniser localement les atomes de l'échantillon et provoquer leur fluorescence. Compte tenu de la taille du faisceau et de la profondeur de pénétration des électrons, on dispose ainsi d'une sonde locale permettant l'identification et le dosage des éléments dans un volume de quelques mm^3 .

L'intérêt est de réaliser des micro-rayons X afin de traiter des surfaces les plus petites possibles. Pour cela les appareils sont équipés d'optique capillaire. Un capillaire est un tube de verre de faible diamètre intérieur. Le fonctionnement de l'optique capillaire est basé, comme pour le miroir spéculaire, sur le principe de la réflexion totale des rayons X par sa surface interne. En dessous de l'angle critique de réflexion, l'efficacité de transmission des rayons X à travers le capillaire est relativement importante.

Pour pouvoir analyser le rayonnement fluorescent, il faut pouvoir compter le nombre de photons de chaque type émis. Il existe plusieurs méthodes afin de compter le nombre de photon ainsi que leur énergie. Une première méthode consiste à regarder l'énergie d'un photon détecté, de manière à l'identifier à un type de photon. La spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie (EDS: Energy Dispersive Spectroscopy ou EDXRF Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy) a été développée vers la fin des années 1960. Elle utilise un détecteur solide (diode semi-conductrice, Si(Li) couplé à une chaîne de traitement du signal et à un ordinateur. Une deuxième méthode consiste à séparer les photons avant de les compter grâce à la diffraction sur des cristaux. On parle de Spectrométrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDX Wavelength Dispersive Spectroscopy ou WDXRF Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy).

2-Analyse quantitative

La spectrométrie de fluorescence X peut être appliquée à l'analyse de tout matériau conducteur ou non. Elle sert au Laboratoire de recherche à l'analyse des matériaux minéraux (verres, céramiques, mosaïques, mortiers, pierres dures, pigments). Ces matériaux ne peuvent être analysés sans avoir subi une préparation des échantillons. En effet, la granulométrie et la nature des minéraux influent sur le rayonnement de fluorescence X, ce qui nécessite d'avoir des étalons de composition voisine. Différents modes de préparation de l'échantillon peuvent être envisagés, mais seule la méthode de la perle au borax sera traitée ici.

3-Avantages et limites

c'est une technique totalement non-destructive de l'échantillon. En cas de nécessité, l'échantillon peut être réanalysé plusieurs années après sa préparation. Les étalons de référence restent les mêmes dans le temps, ce qui assure une reproductibilité de l'analyse. Limites : les éléments de numéro atomique inférieur à celui du carbone ne peuvent pas être analysés par fluorescence X. Précision et sensibilité La précision varie avec la quantité de matière disponible pour l'analyse . Elle dépend également des éléments recherchés et de la matrice dans laquelle se trouve cet élément. La sensibilité dépend de la méthode de préparation de l'échantillon et du matériau analysé. Elle varie avec les éléments chimiques. Elle approche le $\mu\text{g/g}$ quand on opère sans dilution sur un prélèvement de l'ordre du gramme.

4- Utilisation du spectromètre de fluorescence X

La diversité des domaines où l'utilisation de la fluorescence X s'avère intéressante laisse deviner l'importance de celle-ci dans l'avenir : La géochimie (hydrothermalisme) : Le spectromètre de fluorescence X est utilisé dans toutes les branches de l'industrie chimique et principalement dans la pétrochimie. Il permet, par exemple, de doser la quantité de plomb et de brome dans les essences. En géologie, on effectue des sondes pour connaître la composition des carottes (ce sont de longs tubes de terre qu'extraient les chercheurs du sous-sol). En volcanologie, les scientifiques analysent les cendres rejetées par les volcans pour trouver les éléments majeurs. La protection de l'environnement : Le spectromètre est utilisé pour analyser les particules en expansion dans l'air, ou encore pour analyser l'eau. La chimie, la physique, la géologie et la minéralogie pour la recherche, elle est aussi utilisée dans la technologie nucléaire et la métallurgie pour l'industrie.

Références

- 1-Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse chimique. Caractérisation.
- 2- MEISEL [A.], LEONHARDT [G.] et SZARGAN [R.). –X-ray spectra and chemical binding, traduit et édité par E. KALLNE et R.D DESLAT-TES. 464 p. 1989 (Springer series in Chemical Physics. Vol. 37) Sringer.
- 3-Analyse structurale et chimique des matériaux,J.-P. Eberhart, édition. Dunod (Paris), 1997
- 4-Caractérisation expérimentale des matériaux – II, J.-L. Martin et A. George, vol. 3 de Traité des matériaux. éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausanne), 1998.
- 5-X-ray fluorescence spectrometry 2nd ed. R. Jenkins,vol. 152 in Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications (J. D. Winefordner editor) éd. Wiley Interscience, 1999.