Chapitre 15

Spectrométrie de fluorescence X

Valérie Thirion-Merle
Archéométrie et archéologie, UMR5138, Maison de l'Orient et de la Méditerranée, CNRS, Université de Lyon, 7, rue Raulin, Lyon, France

15.1 Introduction

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide.

Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100 %, avec des résultats précis et surtout reproductibles.

15.2 Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaitre la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

15.2.1 Rayons X et fluorescence

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. On distingue, des plus énergétiques aux moins énergétiques, les rayons gamma, les rayons X, les ultraviolets, la bande du visible, l'infrarouge. Les rayons X représentent la partie du spectre électromagnétique

comprise entre 100 eV et 1 Mev. L'énergie contenue dans les photons X est donc bien plus grande que celle des photons lumineux et est suffisamment grande pour pouvoir arracher des électrons situés au cœur des atomes. L'énergie E et la longueur d'onde λ d'un photon sont liées par la relation $E = h.c/\lambda$ où h est la constante de Planck ($6{,}6.10^{-34}$ J.s) et c la vitesse de la lumière (3.10^8 m/s).

En spectrométrie de fluorescence X, les sources de rayonnements X habituellement utilisées sont les tubes à rayons X ou les sources radioactives (surtout pour les appareils portables mais qui tendent à disparaitre avec le développement des mini-tubes). Du fait de leur énergie importante, les photons X émis par un tube ont la capacité d'arracher des électrons situés sur les couches proches du noyau des atomes. L'atome alors ionisé va tendre à revenir à l'état d'équilibre : un électron d'une couche plus externe va venir combler la lacune laissée par l'électron qui a été éjecté. Cette transition électronique s'accompagne d'une libération d'énergie sous forme d'un photon X d'énergie caractéristique de l'atome. C'est le phénomène de fluorescence X. Plusieurs transitions électroniques sont possibles, un atome pouvant émettre plusieurs types de photons X. Pour les nommer on utilise la notation de Siegbahn, on parle de raies Kα, Kβ, Lα, Lβ, ...

Pour l'analyse du rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon, il existe deux grands types d'appareillage : les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WD-XRF, *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*) et les spectromètres à dispersion en énergie (ED-XRF, *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry).*

15.2.2 Les spectromètres à dispersion en énergie (EDS)

Ces spectromètres utilisent la sensibilité de détecteurs à l'énergie des photons X émis par les atomes qui constituent l'échantillon à analyser.

Il s'agit de détecteurs de type semiconducteur (classiquement des détecteurs Si(Li) silicium dopé au lithium) ou de détecteurs au silicium à diffusion (*Silicon Drift Detector*, SDD) connectés à un amplificateur. Les photons X qui pénètrent dans le détecteur vont provoquer des ionisations dans le semi-conducteur, les paires électrons/trous vont migrer sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquer des impulsions de courant dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. Le détecteur convertit les photons X en charge électrique et l'amplificateur transforme le signal en impulsion électrique (figure 15.1).

Plus le photon X incident aura une énergie élevée, plus il créera de défauts dans le semi-conducteur et plus l'amplitude de l'impulsion électrique sera grande. Ainsi l'amplitude des impulsions est directement proportionnelle à l'énergie du photon X pénétrant dans le détecteur. L'énergie des photons X incidents étant caractéristique des atomes constitutifs de l'échantillon, on pourra utiliser la hauteur des impulsions pour connaître la nature de ces atomes. Plus la concentration d'un élément est élevée, plus l'appareil captera de photons X ayant la même énergie ou la même hauteur d'impulsion. Pour établir la concentration des éléments présents dans un échantillon, il faut compter le nombre d'impulsions de même hauteur.

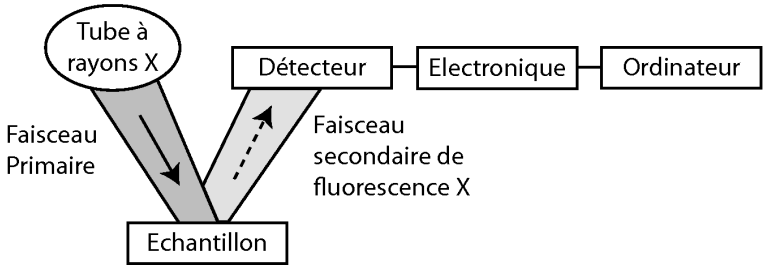


FIGURE 15.1 – Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en énergie.

15.2.3 Les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WDS)

Dans ce type d'appareillage, pour identifier les différents rayons X émis par l'échantillon est intercalé sur leur trajet un cristal analyseur. Le dispositif utilise la propriété des solides cristallins de pouvoir diffracter des rayons X dans certaines conditions. Un solide cristallin peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules) et être caractérisé par des plans réticulaires espacés d'une distance d passant par les centres de ces éléments. Ces plans ont la propriété de diffracter un rayonnement X de longueur d'onde λ lorsque l'angle incident θ entre ce rayonnement X et les plans du solide cristallin est tel que l'équation 15.1 dite de Bragg est satisfaite.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{15.1}$$

avec λ = longueur d'onde du rayonnement X incident,
n = ordre de la réflexion (entier positif),
d = distance interréticulaire du cristal analyseur,
θ = angle d'incidence du rayonnement X.

Dans un WDS, le rayonnement de fluorescence X émis par les atomes constituant l'échantillon est d'abord collimaté par un système de fentes appelées fentes de Soller ou collimateur en un faisceau de rayons parallèles (pour concentrer le rayonnement) vers un cristal analyseur (figure 15.2).

Le cristal analyseur est placé sur un goniomètre, ainsi l'angle qu'il présente aux rayonnements de fluorescence X peut varier. Un rayonnement caractéristique d'un atome ne sera détecté pour une position donnée du cristal que si sa longueur d'onde répond au critère de Bragg. Ainsi pour une position donnée du cristal, une seule raie caractéristique de longueur d'onde λ sera diffractée. L'analyse se fait donc de façon séquentielle.

Le faisceau diffracté est alors dirigé vers un système de détection placé tel que lorsque le cristal varie d'un angle θ, le système de détection varie d'un angle 2θ. Il est toujours bien placé pour recevoir les rayons diffractés par le cristal. Le système de détection,

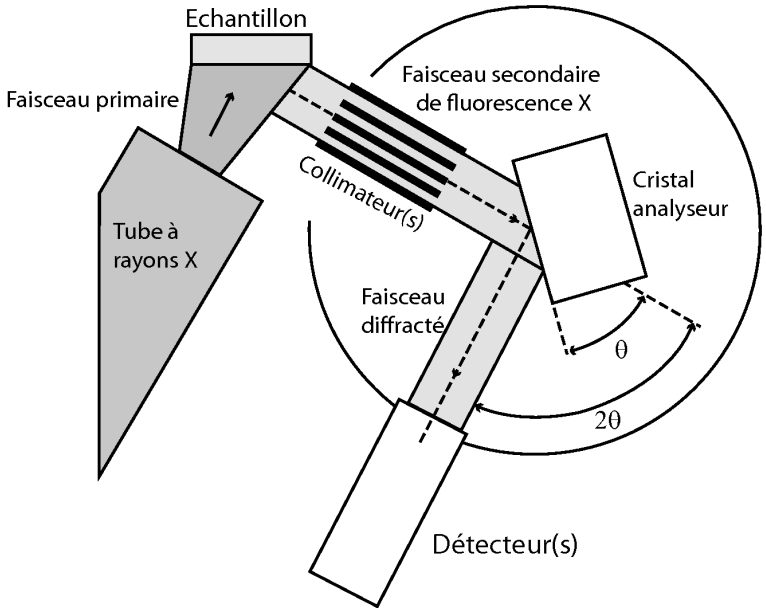


FIGURE 15.2 – Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde.

constitué d'un détecteur à flux gazeux et d'un compteur à scintillation [1], convertit le signal reçu en une impulsion électrique de magnitude proportionnelle à l'énergie du photon.

Ainsi, en faisant varier l'angle θ, et en utilisant successivement plusieurs cristaux [2] (donc avec des valeurs de d différentes), il est possible d'identifier tous les atomes constituants l'échantillon (analyse qualitative) et la mesure de l'intensité des raies diffractées permettra de déterminer la concentration massique de chaque élément chimique contenu dans l'échantillon (analyse quantitative).

15.2.4 Analyse quantitative - Les effets de matrice

Pour pouvoir déterminer la concentration massique de chaque élément chimique contenu dans un échantillon à partir de la mesure de l'intensité des raies diffractées il est nécessaire d'avoir préalablement réalisé une calibration du spectromètre. Il s'agit d'établir à partir de la mesure d'étalons des droites de calibration pour chaque élément chimique à déterminer qui relient les intensités mesurées en fonction de la concentration.

Mais la relation « intensité mesurée » sur une raie spectrale d'un élément et *sa* « concentration » n'est pas directement proportionnelle. En effet, les autres atomes constituant l'échantillon (la matrice) peuvent modifier le signal : pour une même

1. Le compteur à flux gazeux est plus spécialement adapté aux rayons X de faible énergie et le compteur à scintillation aux rayons X de forte énergie.

2. Les cristaux analyseurs les plus courants sont les fluorures de lithium (LiF) plus spécialement dédiés aux éléments semi-lourds et lourds, les PET (pentaerithritol) et les multicouches aux éléments légers.

quantité d'un élément, plusieurs échantillons ne donneront pas la même réponse, car l'environnement de cet élément ne sera pas le même.

Ces effets de matrice comprennent deux phénomènes : des effets d'absorption (les rayons X émis par le tube sont absorbés par l'échantillon avant d'atteindre l'atome cible, c'est l'absorption primaire ; les rayons X fluorescents sont absorbés par l'échantillon en ressortant, c'est l'absorption secondaire) ou des effets d'exaltation ou fluorescence secondaire (les rayons X fluorescents émis par un atome peuvent exciter un atome voisin ; les atomes reçoivent donc des rayons X venant du tube et des rayons X venant d'autres atomes).

Pour les prendre en compte, des algorithmes de correction ont été développés et permettent de rendre exploitable quantitativement le traitement du signal. Mais il est impératif d'utiliser des étalons qui aient une matrice la plus proche possible de celle des échantillons à analyser. C'est une des difficultés rencontrées avec cette technique que de pouvoir disposer d'étalons « ressemblant » aux échantillons à analyser.

15.2.5 Comparaison des spectromètres EDS et WDS

Les spectromètres à dispersion en énergie (EDS) sont en général d'un montage compact et simplifié par rapport aux spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WDS) dans la mesure où ils n'ont pas de pièces en mouvement et où le détecteur est placé plus près de l'échantillon à analyser. Ils sont par conséquent bien moins encombrants et en général meilleur marché. Le système EDS est très utile pour une analyse rapide, tous les éléments étant détectés en même temps. Pour un spectromètre WDS, l'acquisition est plus lente car elle se fait élément par élément. On parle d'analyse séquentielle.

Le système WDS est lui bien plus adapté aux applications où une analyse quantitative précise est nécessaire. Les spectromètres WDS sont plus performants pour les éléments légers ; leur pouvoir de résolution ou résolution spectrale, c'est-à-dire leur capacité à séparer des raies, est nettement supérieur - surtout pour des éléments dont les raies ont des énergies caractéristiques très proches et enfin les limites de détection sont en général plus faibles.

15.3 Préparation des échantillons

La fluorescence X appliquée aux céramiques archéologiques

Il existe de nombreuses méthodes de préparation des échantillons qui sont fonction du domaine d'application dans lequel on se trouve. La spectrométrie de fluorescence X étant très souvent utilisée pour l'analyse des céramiques archéologiques, nous décrirons deux procédures généralement utilisées dans ce cas, procédures toutefois transposables à d'autres matériaux.

Ces deux techniques se font à partir d'un échantillon sous forme de poudre. Il faut donc commencer par prélever un échantillon du tesson de céramique, décaper toutes les surfaces du prélèvement de toutes traces de revêtement (pour être sûr de n'analyser que la pâte céramique) mais aussi les surfaces externes en contact avec le milieu

d'enfouissement ; ces opérations se faisant à l'aide d'une scie à lame diamantée pour éviter toute contamination. Le prélèvement est ensuite grillé à 950°C et, enfin, réduit en poudre à l'aide d'un broyeur en agate ou en carbure de tungstène, là aussi pour éviter toute contamination.

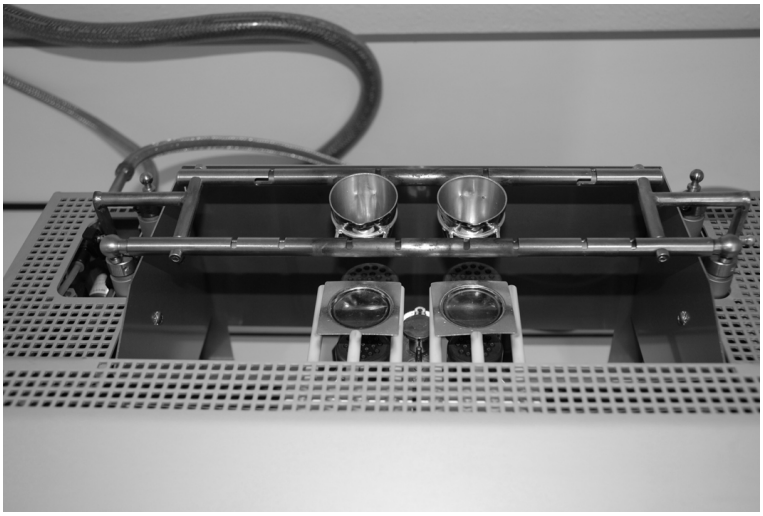


Figure 15.3 – Perles de verre obtenues à partir d'une machine de fusion.

On peut alors soit préparer une pastille soit préparer une « perle de verre ». La pastille est obtenue par compression de la poudre céramique à l'aide d'une presse. Un liant peut être ajouté pour conférer une bonne solidité mécanique à la pastille. L'échantillon est alors prêt pour analyse. Néanmoins l'épaisseur des grains influence fortement l'intensité de fluorescence X en l'augmentant ou la diminuant suivant l'élément et la matrice, tout comme la pression et le temps de pastillage.

Ces inconvénients sont supprimés par la méthode de fusion où l'échantillon est transformé en une « perle » de verre homogène et de surface parfaitement lisse. Pour ce faire, la poudre céramique mélangée à un fondant (mélange tétraborate et métaborate de lithium) est portée à une température élevée sous agitation constante pour assurer la fusion complète et une excellente homogénéité au verre formé qui est ensuite coulé dans une coupelle puis refroidi (figure 15.3).

Il est assez difficile de donner un poids moyen de céramique nécessaire. Plusieurs paramètres doivent être pris en compte : la nature de la pâte céramique – la quantité nécessaire pourra être moindre pour un échantillon de pâte fine par rapport à un échantillon de pâte grossière contenant de nombreuses inclusions avec une répartition irrégulière – mais aussi la présence ou non de revêtement puisque celui-ci est systématiquement supprimé. Au laboratoire de céramologie de Lyon, on réalise une « perle » à partir de 0,8 g de poudre céramique et de 3,2 g de fondant. Mais compte tenu des différents traitements préalables nécessaires, il faut un tesson pesant au moins 2 g pour des échantillons ayant une pâte relativement fine.

15.4 Conclusion

La spectrométrie de fluorescence X permet l'analyse de nombreux type de matériaux. Néanmoins, chaque laboratoire équipé de ce type d'appareillage est plus ou moins dédié à l'étude d'un matériau en particulier et aura développé ses propres méthodes de préparation en fonction des caractéristiques des échantillons à analyser. Mais surtout il aura mis au point une calibration adaptée à la matrice des échantillons, avec un lot de standards appropriés. Le choix de ces standards et la mise au point de la calibration d'un spectromètre de fluorescence X sont des étapes, qui peuvent paraître longues et fastidieuses, mais dont la qualité sera le garant de résultats fiables et reproductibles.

15.5 Bibliographie

Pour en savoir plus sur cette technique, on pourra consulter les ouvrages de référence suivants :

[1] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Handbook of practical X-Ray Fluorescence analysis, Springer, 863 pages, 2006 (ISBN 3-540-28603-9, partiellement en ligne).

[2] J.-P. Eberhart, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin, Paris, 507 pages, 1976.

[3] J.-P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, 2e éd., Dunod, Paris, 614 pages, 1997.

[4] R. Jenkins, X-Ray fluorescence spectrometry, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 207 pages, 1999.

[5] J.-L. Martin, A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux II, Analyse par rayons X, électrons et neutrons, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, collection Traité des matériaux, 367 pages, 1998.

[6] C. Whiston, X-Ray methods (analytical chemistry by open learning), Ed. Elisabeth Prichard, Publisher : John Wiley & Sons, 426 pages, 1987.