

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1



Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Matière et Rayonnements

Présenté par : M^{elle} DJENANE Yamina

THEME

Etude des effets inter-éléments pour l'analyse XRF

Soutenu publiquement le 27 / 06 / 2016 devant le jury :

Président : A. AISSAT	Professeur	Université de Blida 1
Encadreur : M. E. A. BENAMAR	Professeur	Université de Blida 1
Examineur : D. BENSAFIA	Maitre de conférences B	Université de Blida 1
Examineur : T. DOUMAZ	Maitre Assistant A	Université de Blida 1

Année universitaire 2015 / 2016

Somebody dream of success,

while others work hardly to

get it

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de la physique fondamentale et appliquée (FUNDAPL) de l'université SAAD Dahlab de Blida 1, sous la direction de Mr M. E. A. BENAMAR, Professeur à l'université SAAD Dahlab de Blida 1, et directeur du laboratoire de la physique fondamentale et appliquée, à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour avoir superviser ce travail, pour m'avoir inspirer ce sujet, de l'estime et la confiance qu'il m'a accordé. Pour toute l'aide attentive et ses conseils précieux, pour sa patience et son dynamisme communicatif dont il m'a entouré. Un grand homme qui respecte les valeurs et les principes de la vie. Trouvez dans ce travail tous mes remerciements, mon dévouement, ma profonde gratitude et le témoignage de mon profond respect.

Aux membres du jury,

Je suis très sensible à l'honneur qu'ils me font en accordant une partie de leur temps afin de juger ce travail.

Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma respectueuse considération.

A tous les enseignants du département de physique,

A tout le personnel du laboratoire (FUNDAPL),

Spécialement à Mme ZAHRA : Ingénieur du laboratoire.

A Monsieur HADJI et son étudiant,

A celles et ceux qui ont contribué, de près ou ddoin, pour la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

✓ *A mes parents*

Vous m'avez élevé dignement, vous vous êtes toujours sacrifié pour moi. Que Dieu vous garde pour moi. Retrouvez dans ce travail, l'expression de mon grand amour et ma grande gratitude les plus chers au monde.

✓ *A mes frères, et sœurs*

Pour le soutien moral, l'aide dont vous m'avez entouré, trouvez dans ce travail mon profond respect, trouvez dans ces lignes ma grande affection et mon grand amour.

✓ *A ma nièce et mes neveux*

Amine, Bouchra et Ismail votre innocence m'a toujours fait oublier les moments difficiles. Que Dieu soit avec vous à chaque instant et qu'il vous accorde les titres les plus honorables.

✓ *A mes chers amis(es)*

Houssam et Lillia, vous êtes les plus adorables.

✓ *A mes collègues de classe*

Je n'oublierai jamais les bons moments que nous avons passés ensemble. Trouver dans ce travail mon grand dévouement.

✓ *A tous les médecins*

Table des matières

Table des figures	i
Table des tableaux.....	iii
Liste des acronymes	iii
Résumé (trois langues).....	iv
Introduction générale	01
Chapitre I : Bases théoriques de la technique XRF	02
1. Principe de la technique XRF	02
2. Tube à rayon X	04
3. Processus de détection	04
3.1 Méthode dispersive en longueur d'onde WDXRF	04
3.2 Méthode dispersive en énergie EDXRF	04
3.2.1 Détecteur à dérive au silicium	05
4. Exemple du spectre obtenu par la technique XRF	05
5. Analyse qualitative	06
6. Analyse quantitative	06
6.1 Méthodes relatives	09
6.1.1 Méthode des standards externes	09
6.1.2 Méthode du standard interne.....	10
6.2 Méthodes de régression	10
6.3 Méthode de l'émission-transmission	10
6.4 Méthode des paramètres fondamentaux	12
7. Domaines d'application de la technique XRF	14
8. Conclusion	15
Chapitre II : Calcul des coefficients d'absorption	16
1. La correction sur l'absorption et l'accroissement.....	16
2. Le coefficient d'absorption.....	16
3. Les énergies caractéristiques d'absorption pour les différents éléments.....	17
4. Application numérique	18
4.1 Pour le Fer $Z = 26$	18
4.2 Pour le Chlore $Z = 17$	18
4.3 Pour l'Oxygène $Z = 8$	18
4.4 Pour le Nickel $Z = 28$	18

4.5 Pour l'Hydrogène $Z = 1$	19
5. Comparaison de quelques valeurs calculées et celles données dans la littérature ...	20
6. Conclusion	20
Chapitre III : Matériel et méthode	21
1. Matériel utilisé	21
1.1 Le spectromètre	21
1.2 Procédures et consignes générales de sécurité.....	23
2. Méthode du travail	25
2.1 Préparation des échantillons	25
2.2 L'analyse par fluorescence X	27
2.2.1 Calibration de l'appareil	27
2.2.1.1 Les Intensités des standards en fonction de la masse	28
2.2.1.2 Facteur de sensibilité	33
2.2.1.3 Calcul de la limite de détection.....	38
2.2.2 Expérience (effet inter-élément)	39
2.2.2.1 Les échantillons préparés.....	39
2.2.2.2 Les conditions d'analyse.....	41
3. Conclusion	41
Chapitre IV : Résultat et discussion	42
1. Calcul théorique du facteur d'accroissement du Fer	43
2. Facteur d'accroissement expérimental	44
2.1 Calcul des facteurs d'absorption.....	45
3. Discussion de l'accroissement Théorique et expérimental du Fer en fonction de la masse du Nickel	46
4. Conclusion	46
Conclusion générale	47
Références bibliographiques	48
Annexes.....	52

Table des figures

Figure 1 : Principe de l'effet photoélectrique	03
Figure 2 : Les principales transitions permises.....	03
Figure 3 : La composition de base d'un tube à rayon X.....	04
Figure 4 : Schéma d'un détecteur à dérive au silicium.....	05
Figure 5 : les composants majeurs d'un spectre XRF type	06
Figure 6 : Intensité relative à l'émission X en fonction de l'épaisseur de l'échantillon	07
Figure 7 : Effet d'absorption (primaire et secondaire)	08
Figure 8 : Effet d'accroissement.....	08
Figure 9 : Accroissement du Fer et du Chrome par le Nickel	09
Figure 10 : Procédure de mesure pour la méthode émission-transmission	11
Figure 11 : Composants du spectromètre (vue avant)	21
Figure 12 : Composants de l'Epsilon3 (vue arrière)	22
Figure 13 : Panneau de commande.....	22
Figure 14 : Chemin optique	23
Figure 15 : Le bac à ultra-sons, vue de face (à gauche), vue de haut (à droite)	25
Figure 16 : Les outils de protection contre les risques de manipulation du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25
Figure 17 : Les différentes étapes de préparation d'un porte échantillon	26
Figure 18 : La balance	26
Figure 19 : La poudre $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (à gauche) et la poudre Ni (à droite).....	27
Figure 20 : Les échantillons ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$).	27
Figure 21 : L'intensité pour l'élément Mg en fonction de la masse.....	28
Figure 22 : L'intensité pour l'élément Cl en fonction de la masse	28
Figure 23 : L'intensité pour l'élément Si en fonction de la masse	28
Figure 24 : L'intensité pour l'élément Ba en fonction de la masse.....	29
Figure 25 : L'intensité pour l'élément Cl en fonction de la masse	29
Figure 26 : L'intensité pour l'élément Na en fonction de la masse	29
Figure 27 : L'intensité pour l'élément Na en fonction de la masse	30
Figure 28 : L'intensité pour l'élément Cl en fonction de la masse	30
Figure 29 : L'intensité pour l'élément Ag en fonction de la masse	30
Figure 30 : L'intensité pour l'élément Na en fonction de la masse	31
Figure 31 : L'intensité pour l'élément P en fonction de la masse	31
Figure 32 : L'intensité pour l'élément Zn en fonction de la masse.....	31

Figure 33 : L'intensité pour l'élément S en fonction de la masse	31
Figure 34 : L'intensité pour l'élément Fe en fonction de la masse	32
Figure 35 : L'intensité pour l'élément Cl en fonction de la masse	32
Figure 36 : L'intensité pour l'élément Ni en fonction de la masse	32
Figure 37 : La sensibilité pour l'élément Mg en fonction de la masse.....	33
Figure 38 : La sensibilité pour l'élément Cl en fonction de la masse	33
Figure 39 : La sensibilité pour l'élément Si en fonction de la masse.....	33
Figure 40 : La sensibilité pour l'élément Ba en fonction de la masse.....	34
Figure 41 : La sensibilité pour l'élément Cl en fonction de la masse	34
Figure 42 : La sensibilité pour l'élément Na en fonction de la masse	34
Figure 43 : La sensibilité pour l'élément Na en fonction de la masse	35
Figure 44 : La sensibilité pour l'élément Cl en fonction de la masse	35
Figure 45 : La sensibilité pour l'élément Ag en fonction de la masse	35
Figure 46 : La sensibilité pour l'élément Na en fonction de la masse	36
Figure 47 : La sensibilité pour l'élément P en fonction de la masse.....	36
Figure 48 : La sensibilité pour l'élément Zn en fonction de la masse.....	36
Figure 49 : La sensibilité pour l'élément S en fonction de la masse.....	36
Figure 50 : La sensibilité pour l'élément Fe en fonction de la masse	37
Figure 51 : La sensibilité pour l'élément Cl en fonction de la masse	37
Figure 52 : La sensibilité pour l'élément Ni en fonction de la masse	37
Figure 53 : La sensibilité en fonction du numéro atomique Z	38
Figure 54 : La LLD en fonction de Z	39
Figure 55 : Le spectre XRF relatif à l'échantillon : $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$	42
Figure 56 : Le rapport des intensités du Fer ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ seul, et avec Ni) en fonction de la masse du Fer.....	43
Figure 57 : L'accroissement (expérimental et théorique) du Fer en fonction de la masse du Nickel I.....	46

Table des tableaux

Tableau 1 : Les valeurs des constantes a, b, et C	17
Tableau 2 : Les énergies caractéristiques d'absorption du Fe, Cl, O, et Ni	17
Tableau 3 : Les coefficients d'absorption massique des éléments	19
Tableau 4 : Comparaison entre quelques valeurs calculées et celles données dans la littérature	20
Tableau 5 : Caractéristiques de l'alimentation électrique.....	23
Tableau 6 : Les valeurs de LLD des standards	39
Tableau 7 : La composition des différents échantillons préparés	40
Tableau 8 : Les intensités données par XRF	42
Tableau 9 : Le rendement de fluorescence et le saut d'absorption	44
Tableau 10 : Les coefficients d'absorption massique des échantillons.....	44
Tableau 11 : Les valeurs des facteurs d'accroissement de Fer calculés	44
Tableau 12 : Les valeurs des facteurs d'absorption	45
Tableau 13 : Les valeurs des facteurs d'accroissement de Fe/Ni.....	45

Liste des acronymes:

FUNDAPL: Laboratoire de physique fondamentale et appliquée.

XRF: X-Ray fluorescence.

WDXRF: Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence.

EDXRF: Energy Dispersive X-Ray Fluorescence.

SDD: Silicon Drift Detector.

ALARA: As Low As Reasonably Achievable.

HT: Haute Tension.

LLD: La Limite de Détection.

Bg: Back ground.

cps : coup par second

Résumé

ملخص:

تقنية التحليل بواسطة ومضان الأشعة السينية، هي وسيلة تحليل تقوم على أساس أحد ظواهر تفاعل المادة و الإشعاع الذي هو التأثير الكهروضوئي (الانبعاثات المميزة للعناصر). الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الإشعاع الثانوي من الأشعة السينية (أشعة ك للنكل) على كثافة الأشعة ك للحديد الملتقطة. الأثار تكون على شكل امتصاص و زيادة و تتدخل في إعطاء نتائج خاطئة. في المرحلة الأولى، العمل التجريبي يهتم بمعايرة الجهاز التجريبي باستعمال عدد كبير من المعايير. تم قياس الحساسية و حد الكشف. خصصت المرحلة الثانية لحساب نظري و قياس تجريبي لعامل الزيادة حديد/نكل.

الكلمات المفتاحية: ومضان الأشعة السينية، الأثار بين العناصر، الامتصاص، التزايد.

Résumé :

La technique d'analyse par fluorescence X, est une méthode d'analyse basée sur l'un des phénomènes d'interaction rayonnement matière qui est l'effet photoélectrique (l'émission caractéristique des éléments). L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du rayonnement secondaire des rayons X (Raies $K\alpha$ du Ni) sur l'intensité des raies $K\alpha$ du Fe détectée. Les effets se présentent sous forme d'absorption, et d'accroissement et ils interviennent par modification des résultats obtenus. Dans une première étape, le travail expérimental consiste à la calibration du dispositif expérimental en utilisant un nombre important de standard. La sensibilité ainsi que la limite de détection ont été mesurées. La deuxième étape a été consacré au calcul théorique et la mesure expérimentale du facteur d'effet d'accroissement Fe/Ni.

Mots clés : fluorescence X, effet inter-élément, absorption, accroissement.

Abstract:

The X-ray fluorescence analytical technique is a method of analysis based on one of the radiation interaction phenomena which is the photoelectric effect (the characteristic emission of elements). The objective of this work is to study the effect of secondary radiation of x-rays (rays $K\alpha$ Ni) on the intensity of the lines $K\alpha$ detected of Iron. The effects are in the form of absorption, and enhancement and involved falsification of results. In a first stage, the experimental work is to calibrate the experimental device using a large number of standards. The sensitivity and the detection limit were measured. The second stage was devoted to theoretical calculation and the experimental measurement of the enhancement effect factor.

Keywords: x-ray fluorescence, inter-element effects, absorption, enhancement.

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

La spectrométrie de fluorescence X (XRF), est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière qui est la fluorescence de rayons X.

L'analyse par XRF, sous toutes ses nombreuses variantes (selon le type de projectile utilisé et selon le type de dispersion de fluorescence X retenu), reste la méthode d'analyse de composition chimique la plus utilisée parmi beaucoup d'autres [1]. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques ayant $Z > 9$. Son caractère multi élémentaire, et sa particularité de convenir à l'analyse d'éléments chimiques à numéro atomique élevé à l'état de trace dans des matrices d'éléments à faible numéro atomique, ont fait d'elle le moyen d'analyse le plus appliqué dans les domaines environnemental, biologique et médical [2]. Durant le 20^{ème} siècle, elle a été considérée comme la méthode standard d'analyse par la communauté des chimistes analytiques [3]. Cette technique fait l'objet d'environ 500 articles par an dans des revues scientifiques et techniques [4]. Dans le laboratoire de la physique fondamentale et appliquée (FUNDAPL), plus de 300 échantillons sont analysés par la spectrométrie de fluorescence X pendant une année, dans le cadre des projets de recherche, doctorat, et mémoire fin d'études de Master.

Durant l'analyse par la fluorescence X, plusieurs interférences rentrent en jeu et causent des falsifications des résultats obtenus citons parmi-elles ; interférences physiques, spectrales, et chimiques. Cette dernière est appelée aussi effet inter-élément qui tient compte de l'effet d'absorption (primaire et secondaire), et celui d'accroissement. Ceci conduit à se demander que ce passe-t-il vraiment entre les éléments d'un échantillon pendant l'analyse XRF?

Ce travail est consacré à l'étude de ces effets entre le Fer et le Nickel, en se basant sur des études déjà faites, relatif à l'accroissement de la raie $K\alpha$ du Fer par le Nickel. Toute l'étude est réalisée au sein du laboratoire de la physique fondamentale et appliquée de l'université (FUNDAPL) de Blida 1.

Dans le premier chapitre, nous parlerons de l'aspect théorique de la technique XRF, en suite dans le deuxième chapitre, nous aborderons le calcul des coefficients d'absorption des éléments utilisés dans l'expérience. Le troisième chapitre décrit le dispositif expérimental et la méthode utilisée, quand au dernier chapitre est consacré aux résultats et discussions.

Chapitre I :
Bases
théoriques de
la technique
XRF

CHAPITRE I

Bases théoriques de la technique XRF

L'interaction d'un rayon X ou gamma issu d'une source radioactive ou d'un tube à rayon X avec la matière, et ayant une énergie suffisante permet d'engendrer une excitation des couches profondes K, L, M, produite principalement par effet photoélectrique. Cela va donner naissance à un rayonnement X caractéristique de l'élément présent dans la matière.

1. Principe de la technique XRF :

Le modèle atomique de Bohr décrit la structure d'un atome comme un noyau atomique entouré de coquilles d'électrons. Ceux-ci sont repartis sur différentes couches électroniques désignées par des lettres à partir de la couche K, qui est la couche la plus interne et donc la plus liée au noyau. Les couches explorées en fluorescence X sont principalement les couches K, L, M et parfois N [5].

L'énergie potentielle d'une orbitale électronique correspond en fait à l'énergie nécessaire pour arracher les électrons de l'atome. Cette énergie dépend des quatre (04) nombres quantiques n , l , m et j .

- n : nombre quantique principal est associé aux orbitales successives. $n=1$ correspond à la couche K, $n=2$ à la couche L, etc. L'énergie associée varie en $1/n^2$.
- l : nombre quantique orbital peut prendre toutes les valeurs entières de 0 à $n-1$.
- m : nombre quantique magnétique peut prendre toutes les valeurs entières de $-l$ à $+l$, y compris 0.
- j : nombre quantique interne est un entier positif égal à $l+s$ où s est le nombre quantique de spin ($s = \pm 1/2$). Pour $l=0$, j ne peut prendre que la valeur $+1/2$ [6].

Un rayon fluorescent est émis lorsqu'un électron d'une couche interne de l'atome absorbe un photon incident possédant assez d'énergie pour lui permettre d'être éjecté. Cette éjection crée un poste électronique vacant à basse énergie. L'atome voulant se stabiliser, un électron d'une couche supérieure tente immédiatement de combler le poste vacant pour diminuer son niveau énergétique (transition électronique). Puisque l'énergie est conservée, la diminution en niveau énergétique de l'électron est compensée par l'émission d'un photon (fluorescence). Ce photon de fluorescence est caractéristique de l'atome d'où il a été émis,

dont la fréquence est fonction de la différence d'énergie entre les deux niveaux concernés (figure 1).

Par exemple si la transition a lieu entre les couches K et L, l'énergie du rayon X émis est donnée par l'équation suivante [7] :

$$E_X = E_K - E_L = h\nu \quad \text{I-1}$$

avec :

h : la constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s,

ν : la fréquence du rayon X Htz.

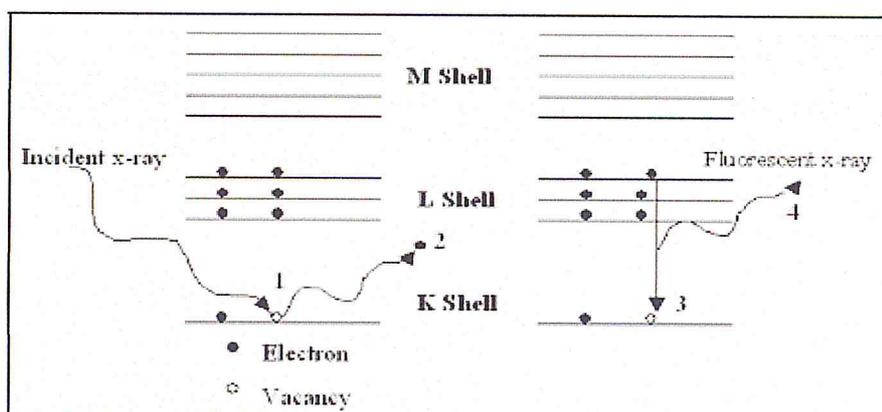


Figure 1 : Principe de l'effet photoélectrique [8].

Les transitions conduisant à l'émission de rayons X sont régies par les règles de sélections: $\Delta n \geq 1$; $\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$ [9], et sont représentées sur la figure 2.

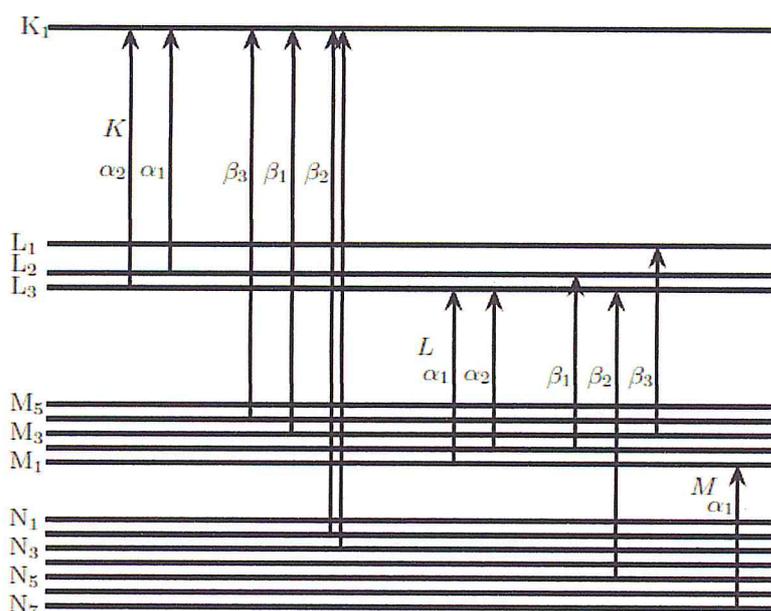


Figure 2 : Les principales transitions permises [10].

2. Tube à rayon X :

La composition de base d'un tube à rayon X est illustrée dans la figure 3, Il contient un filament et une anode (cible) placés dans une enceinte sous vide. Un courant électrique est appliqué au filament causant ainsi l'émission des électrons. Une haute tension (20 à 50 KV) est appliquée entre le filament et l'anode pour accélérer les électrons du filament vers l'anode. Quand les électrons frappent sur l'anode ils sont décélérés et donnent naissance à l'émission des rayons X et qui sort à l'aide d'une fenêtre de Béryllium (figure 3).

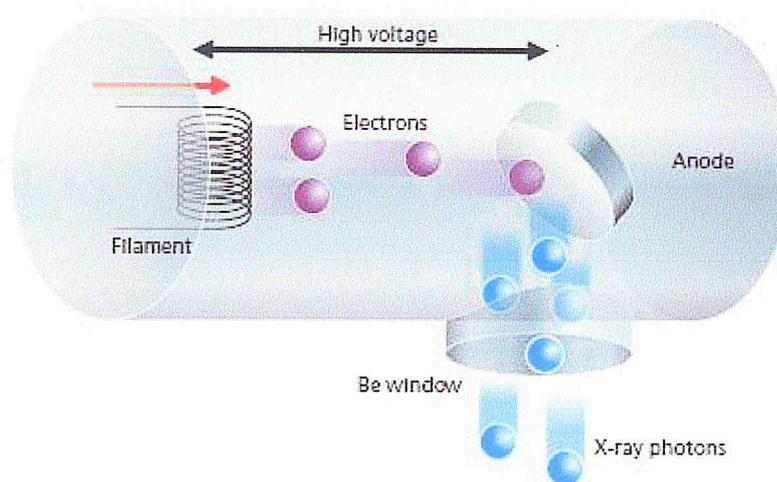


Figure 3 : La composition de base d'un tube à rayon X [11].

3. Processus de détection :

Afin d'analyser un spectre X, deux méthodes sont utilisées : l'analyse dispersive en longueur d'onde et l'analyse dispersive en énergie.

3.1 Méthode dispersive en longueur d'onde WDXRF :

Le principe de cette méthode consiste ainsi à orienter un cristal analyseur dans une direction θ et le détecteur dans la direction 2θ . Pour chaque orientation ($\theta, 2\theta$), on ne peut détecter qu'une seule longueur d'onde λ . Par conséquent, pour analyser un échantillon renfermant plusieurs éléments chimiques, on est amené à faire un balayage pas à pas pour observer toutes les raies caractéristiques [12].

3.2 Méthode dispersive en énergie EDXRF :

C'est la méthode utilisée durant notre travail, le principe de l'analyse consiste à utiliser directement un détecteur à dérive au silicium pour intercepter le rayonnement X émis par l'échantillon.

3.2.1 Détecteur à dérive au silicium SDD :

Ce type de détecteur est préférablement utilisé dans les appareils EDXRF. Son avantage est son potentiel d'analyser avec précision le niveau d'énergie des photons [13]. De plus, plus l'appareil de mesure est à basse température, plus la précision de la mesure est élevée. C'est pourquoi il est nécessaire de refroidir l'appareil par effet Peltier qui est un phénomène électrique de transport d'énergie thermique [14]. En somme, le détecteur fonctionne de manière semblable à un compteur proportionnel à gaz soit en transformant les rayons X en impulsions électriques qui sont comptés et mesurés pour corrélérer cette intensité d'impulsion au niveau d'énergie du photon initial [13]. Par contre, la méthode de conversion utilise une jonction P-i-N où le dopant P est généralement du B (bore) et le dopant N est souvent du Lithium. Les rayons X arrivent directement sur la région i de la jonction ce qui génère un courant électrique proportionnel à l'énergie du photon (figure 4).

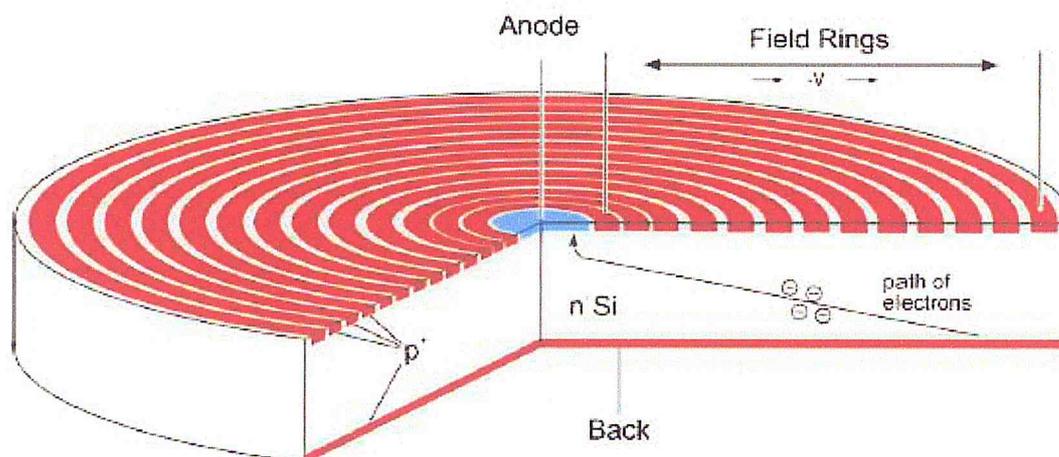


Figure 4 : Schéma d'un détecteur à dérive au silicium [9].

4. Exemple du spectre obtenu par la technique XRF :

Le résultat de l'analyse XRF est un spectre qui exprime l'intensité (coups par seconde) en fonction de l'énergie. Le pic caractéristique représente l'effet photoélectrique qui donne information sur l'élément présent. Un pic d'anode (Ag) est toujours présent, un autre pic représente l'effet Compton et au dessous il existe le bruit de fond du au rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) [15]. La figure 5 illustre les composants majeurs d'un spectre obtenu par XRF.

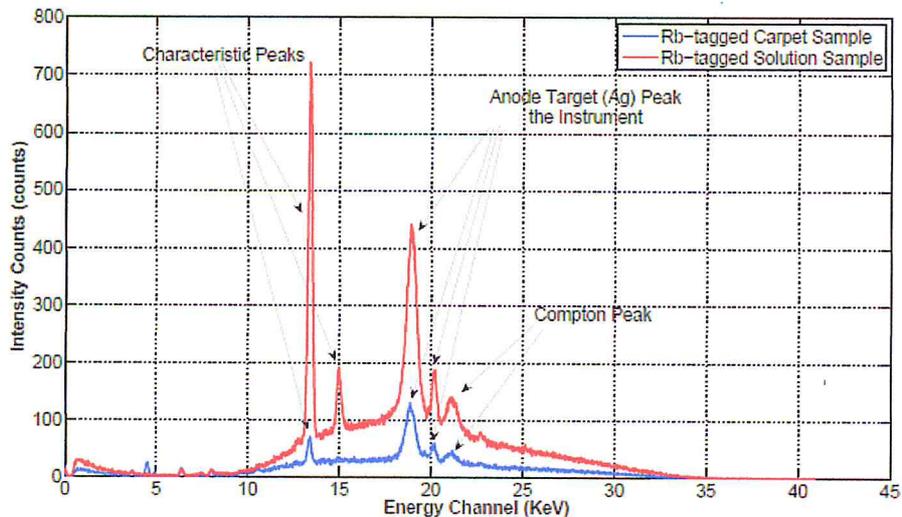


Figure 5 : les composants majeurs d'un spectre XRF type [10].

5. Analyse qualitative :

Les énergies des raies sont données par la loi de Moseley qui exprime la proportionnalité entre l'énergie du rayon X émis par l'élément et le carré de son numéro atomique, selon la relation suivante [12]:

$$h\nu = Rhc (Z - \sigma)^2 \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right] \quad \text{I-2}$$

avec :

σ : constante d'écran,

c : vitesse de la lumière,

R : constante de Rydberg,

Z : numéro atomique,

n, p : nombres quantiques correspondants au niveau d'énergie initial et final.

Les longueurs d'onde d'absorption de toutes les raies des éléments connus ont été mesurées avec précision et tabulées par plusieurs auteurs.

6. Analyse quantitative :

Les concentrations des éléments détectés sont déterminées à partir des intensités des raies X correspondantes. Le choix de la méthode de quantification dépend de l'épaisseur et de la nature de l'échantillon. La variation de l'intensité de la raie X relative à l'élément "i" à analyser en fonction de l'épaisseur de l'échantillon permet de distinguer 3 régions comme illustré dans la figure 6.

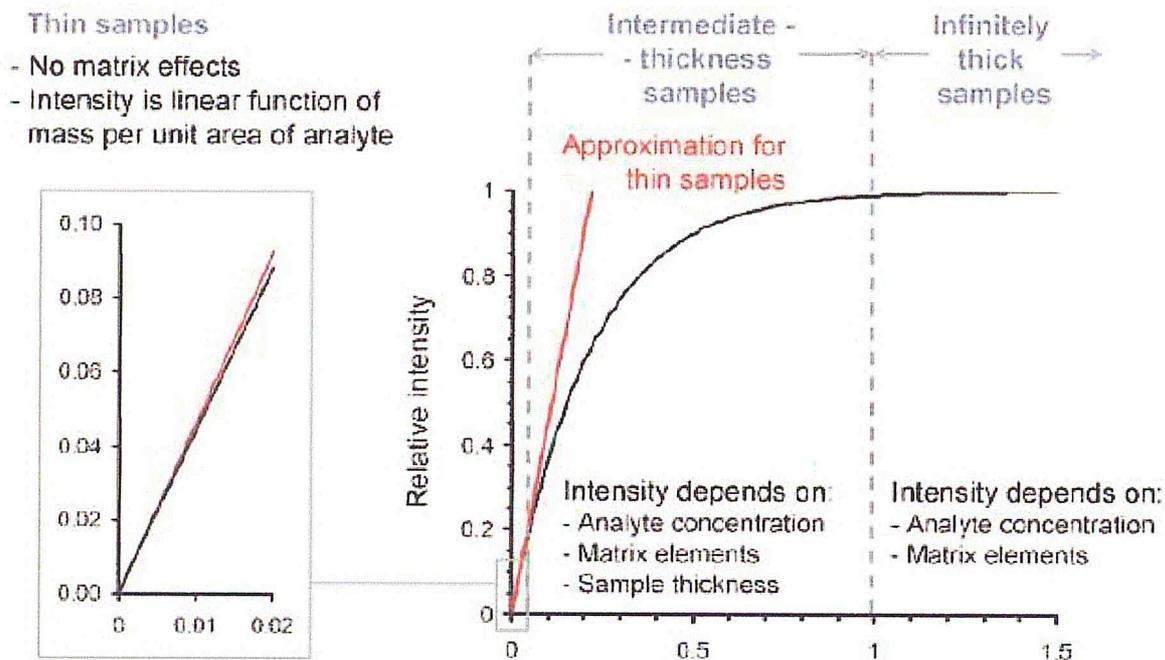


Figure 6 : Intensité relative à l'émission X en fonction de l'épaisseur de l'échantillon [16].

Région I: échantillon avec une épaisseur mince. Les effets de matrice sont négligeables et on obtient [8]:

$$I_i = K \cdot C_i \quad \text{I-3}$$

avec:

I_i : intensité mesurée de la raie relative à l'élément « i »,

K : facteur de calibration,

C_i : concentration de l'élément « i ».

Région II: échantillon avec une épaisseur intermédiaire. On utilise la méthode d'émission-transmission.

Région III: échantillon avec une épaisseur épaisse. La correction sur l'intensité est maximale (les effets d'absorption primaire et secondaire ainsi que l'accroissement seront pris en considération) [8]:

$$I_i = K \cdot C_i \cdot A_i \cdot H_i \quad \text{I-4}$$

avec :

A_i : le facteur d'absorption,

H_i : le facteur d'accroissement.

Cette intensité est susceptible d'être modifiée par les effets de matrice qui interviennent de trois façons:

➤ Effets d'absorption primaire et secondaire :

Le rayon X primaire est absorbé le long de son trajet dans la matrice pour arriver à l'atome où se produit l'effet recherché; c'est l'absorption primaire. Le rayon X de fluorescence caractéristique de l'élément en question est aussi absorbé par les autres éléments de la matrice le long de son trajet pour sortir de l'échantillon vers le détecteur; c'est l'absorption secondaire (figure 7). L'ensemble de ces deux effets constitue l'effet d'absorption qui est l'effet le plus gênant dans l'analyse quantitative [17].

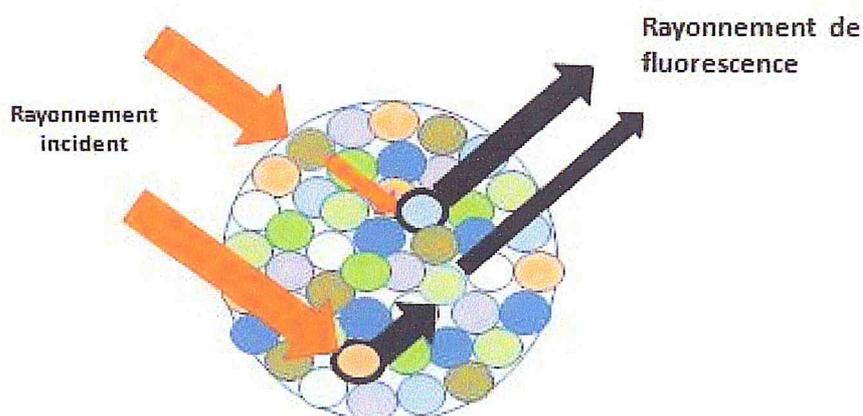


Figure 7 : Effet d'absorption (primaire et secondaire).

➤ Effets d'accroissement du rayonnement mesuré :

Dans un échantillon contenant plusieurs éléments, le rayonnement X de fluorescence d'un élément de numéro atomique Z peut induire la fluorescence d'un autre élément « i » de numéro atomique moins inférieur. Contribuant ainsi à l'émission caractéristique de l'élément « i » ; il y'aura donc un accroissement du rayon mesuré [18]. La figure 8 illustre cet effet.

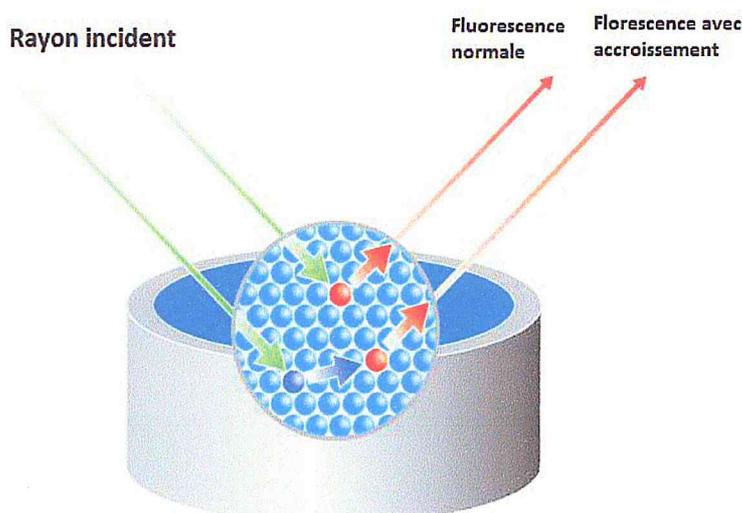


Figure 8 : Effet d'accroissement [11].

Un exemple sur l'accroissement du Fer et du Chrome par le Nickel est illustré sur la figure 9.

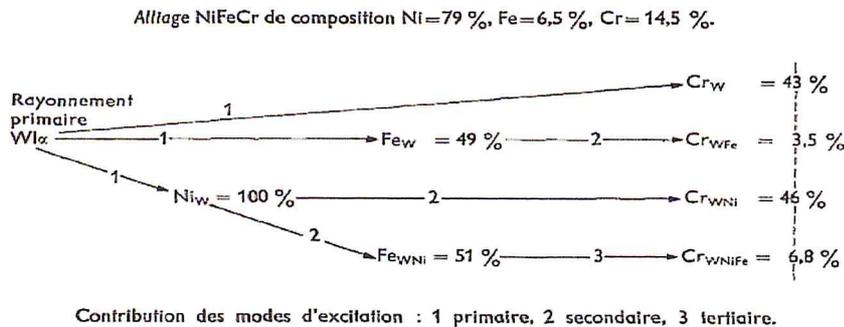


Figure 9 : Accroissement du Fer et du Chrome par le Nickel [19].

➤ Effet de texture :

En plus des effets d'interactions fondamentales précédents, il existe des effets de texture du à l'inhomogénéité du matériau [18]. L'intensité de fluorescence d'un élément dans des matériaux hétérogènes tels que les alliages, dépend de la distribution, de la taille et de la forme des grains constituant l'échantillon. En générale, la taille des grains est variable dans un même échantillon, lorsque la taille des grains croit l'intensité de fluorescence diminue à cause du phénomène d'absorption. Une diminution de la granulométrie induit une augmentation de l'intensité [20].

Pour remédier a ces problèmes d'effets de matrice, on fait appelle à plusieurs méthodes de correction citées dans la section suivante.

6.1 Méthodes relatives :

6.1.1 Méthode des standards externes :

Le principe consiste à l'utilisation des standards. Ces derniers sont une matrice identique à l'échantillon avec des éléments identifiés et des concentrations connues. Le standard et l'échantillon sont analysés sous les mêmes conditions expérimentales. La comparaison des spectres obtenus permet d'obtenir les concentrations des éléments présents dans l'échantillon. La concentration de l'élément dans l'échantillon inconnu est donnée par la formule suivante [18]:

$$C_i = \frac{I_i}{I_{i, std}} C_{i, std} \tag{I-5}$$

avec :

I_i : intensité de l'élément i dans l'échantillon,

$I_{i, std}$: intensité de l'élément i dans le standard,

$C_{i, std}$: concentration de l'élément i dans le standard.

6.1.2 Méthode du standard interne :

Son principe consiste à l'ajout d'un élément en proportion connue, de telle manière qu'il n'interfère pas avec les éléments d'intérêt. Les concentrations des éléments en question sont calculées à partir des aires X en tenant compte des facteurs de sensibilité et d'absorption.

La concentration d'un élément i est donnée par la relation suivante [21]:

$$C_i = C_s \frac{I_i K_s A_s}{I_s K_i A_i} \quad \text{I-6}$$

avec :

I_i : l'aire de la raie X de l'élément en question,

I_s : l'aire de la raie X du standard interne,

K_i : sensibilité de l'élément en question,

K_s : sensibilité du standard interne.

6.2 Méthodes de régression :

D'autres méthodes simples sont basées sur une approche de corrélation, notamment, celles qui consistent à utiliser un standard interne. Une quantité fixe d'un standard interne est ajoutée à plusieurs composés standards contenant des éléments connus. Pour chaque élément contenu dans les standards, une courbe de régression est déterminée.

$$C_i = a_i + b_i C_{stan_interne} \frac{I_i}{I_{stand_interne}} \quad \text{I-7}$$

avec :

a_i et b_i : des constantes.

Une autre méthode simple similaire à celle indiquée ci-dessus est basée sur l'ajout d'un standard interne (seulement dans l'échantillon) et l'utilisation de facteurs de calibration.

Une troisième méthode de régression consiste à utiliser les intensités des pics de diffusion élastique (cohérents) et de diffusion inélastique (incohérents). Plusieurs standards sont analysés et des coefficients de régressions sont obtenus pour chaque élément donné [22]:

$$C_i = a_i + b_i \frac{I_{incoh}}{I_{coh}} \quad \text{I-8}$$

avec :

a_i et b_i : des constantes.

6.3 Méthode de l'émission-transmission :

Le principe consiste à mesurer l'absorption des radiations primaires et secondaires expérimentalement.

L'analyse de l'échantillon consiste à irradier premièrement l'échantillon d'épaisseur intermédiaire (épaisseur comprise entre 1mg/cm^2 et 4mg/cm^2) seul, puis la cible épaisse (cible

contenant des éléments métalliques choisis de manière à couvrir la gamme d'énergie étudiée et d'épaisseur > 4mg/cm²), et enfin l'ensemble de l'échantillon et de la cible en position juxtaposée l'un sur l'autre (figure 10).

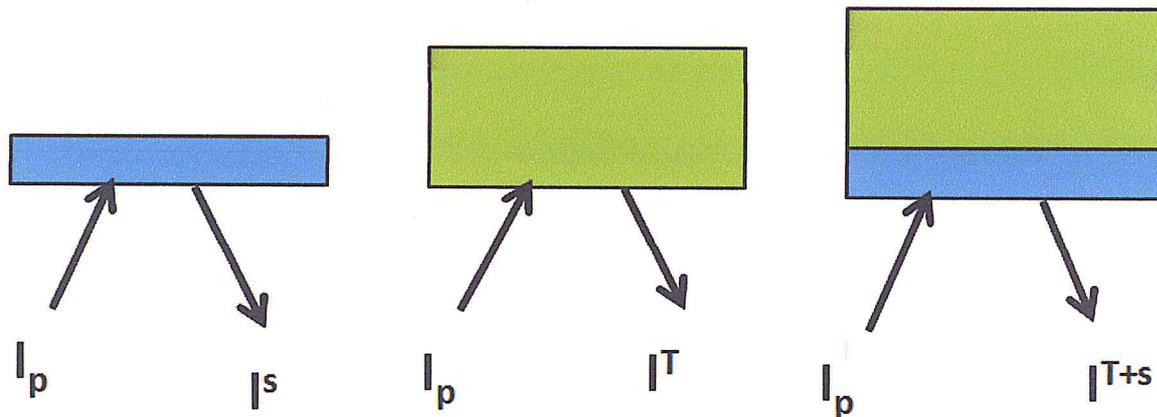


Figure 10 : Procédure de mesure pour la méthode émission-transmission.

Pour un échantillon d'épaisseur intermédiaire, la concentration d'un élément *i* est donnée par la relation suivante [23] :

$$m_i = I_i \frac{F_i}{S_i} \quad \text{I-9}$$

Avec :

I_i : L'intensité nette de la raie caractéristique de l'élément *i*,

S_i : Facteur de calibration,

F_i : Facteur d'absorption, défini par :

$$F_i = \frac{\mu_i(E_0, E_{char})x_i}{1 - \exp(-\mu_i(E_0, E_{char})x_i)} = \frac{\ln\left(\frac{I_i^T}{I_i^{T+S} - I_i^T}\right)}{1 - \frac{I_i^T}{I_i^{T+S} - I_i^T}} = \frac{\ln(A)}{1 - \frac{1}{A}} \quad \text{I-10}$$

avec :

I_i^T : intensité nette de la raie caractéristique de l'élément *i* pour l'analyse cible épaisse seule,

I_i^{T+S} : intensité nette de la raie caractéristique de l'élément *i* pour l'analyse d'ensemble cible-échantillon,

$\mu_i(E_0, E_{char})$: le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour la radiation primaire et celle caractéristique de l'élément *i*,

x_i : l'épaisseur de l'échantillon,

Pour les éléments qui ne sont pas présents dans la cible épaisse, leurs facteurs d'absorption sont déterminés à partir d'une régression linéaire des autres facteurs mesurés.

6.4 Méthode des paramètres fondamentaux :

La relation entre l'intensité nette de la raie caractéristique d'un élément i et sa concentration (%) est donnée par la formule suivante [22].

$$I_i = C_i(\%) G \varepsilon(E_i) \sum I(E_n) [Q_i(E_n) A(E_n, E_{char_i}) + H_i(E_n)] \quad I-11$$

Avec :

La sommation tient compte du caractère poly chromatique de la radiation,

- $I(E_n)$: La distribution de la radiation en fonction de l'énergie,
- G : Le facteur d'instrument est dépend de la géométrie d'excitation et de détection, et donné théoriquement comme suit :

$$G = \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi \cos\varphi_1} \quad I-12$$

avec :

$d\Omega_1 d\Omega_2$: sont respectivement l'angle solide d'excitation et de détection,

φ_1 : L'angle d'excitation.

- A : Le facteur de correction de l'absorption (primaire et secondaire) [24].

E_n : L'énergie primaire,

E_{char_i} : L'énergie caractéristique de l'élément i .

$$A(E_n, E_{char_i}) = \frac{1 - \exp(-c(E_n, E_{char_i}))}{c(E_n, E_{char_i})} \quad I-13$$

$c(E_n, E_{char_i})$: Le coefficient d'absorption massique pour les radiations primaires (E_n) et secondaires (E_{char_i}).

$$c(E_n, E_{char_i}) = \frac{\mu_s(E_n)}{\cos\varphi_1} + \frac{\mu_s(E_{char_i})}{\cos\varphi_2} \quad I-14$$

μ_s : Le coefficient d'absorption massique de l'échantillon.

$$\mu_s(E_n) = \sum C_i(\%) \mu_i(E) \quad I-15$$

$\mu_i(E)$: Le coefficient d'absorption massique total de l'élément i pour une énergie (E),

C_i : Concentration de l'élément i en pourcentage dans l'échantillon.

Pour l'énergie E comprise entre 1 à 100KeV, le coefficient d'absorption massique regroupe les trois types d'interaction rayonnement-matière [23].

$$\mu_i(E) = t_i(E) + \sigma_{coh}(E) + \sigma_{incoh}(E) \quad I-16$$

t : Photoélectrique.

σ_{coh} : Diffusion élastique.

σ_{incoh} : Diffusion inélastique.

- Q_i : Section efficace de production [24].

$$Q_i(E_n) = \begin{cases} w_i P_i \frac{r_k^{-1}}{r_k} t_{i,totale}(E_n) & E_n > E_{liaison} \\ 0 & E_n < E_{liaison} \end{cases} \quad I-17$$

avec :

w_i : le rendement de fluorescence,

P_i : la probabilité de transition correspondant à l'énergie caractéristique,

r_k : le rapport entre le coefficient d'absorption photoélectrique total juste avant et après le seuil d'absorption.

- H_i : Le facteur d'accroissement [25].

$$H_i(E_n) = \frac{1}{2\mu_i(E_n)} \sum_{k=1}^m C_k w_k \left(\frac{r_k^{-1}}{r_k}\right) \mu_i(E_k) \mu_k(E_n) \left\{ \frac{\ln \left[1 + \frac{\mu_s(E_n)}{\sin \psi_1} \right]}{\mu_s(E_n) / \sin \psi_1} + \frac{\ln \left[1 + \frac{\mu_s(E_i)}{\sin \psi_2} \right]}{\mu_s(E_n) / \sin \psi_2} \right\} \quad I-18$$

avec:

$\mu_i(E_n)$: coefficient d'absorption massique totale de l'élément « i » pour l'énergie primaire E_n ,

La somme sur k est une somme sur le nombre d'élément dans l'échantillon,

C_k : la concentration de l'élément k,

w_k : le rendement de fluorescence de l'élément k.

$$w_k = 3,3704 \cdot 10^{-1} - 6,0047 \cdot 10^{-2} Z + 3,3133 \cdot 10^{-3} Z^2 \quad I-19$$

$$12 \leq Z \leq 42$$

$\left(\frac{r_k^{-1}}{r_k}\right)$: probabilité d'excitation de la couche K de l'élément k,

r_k : l'amplitude d'absorption à l'énergie seuil de la couche K de l'élément k,

$$r_k = 1,754 \cdot 10^1 - 6,608 \cdot 10^{-1} Z + 1,427 \cdot 10^{-2} Z^2 - 1,1 \cdot 10^{-4} Z^3 \quad I-20$$

$$11 \leq Z \leq 50$$

$\mu_i(E_k)$: coefficient d'absorption massique totale de l'élément « i » pour l'énergie caractéristique de l'élément k,

$\mu_k(E_n)$: coefficient d'absorption massique totale de l'élément k pour l'énergie primaire E_n ,

$\mu_s(E_n)$: le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour l'énergie primaire E_n ,

$\mu_s(E_k)$: le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour l'énergie caractéristique de l'élément k,

$\mu_s(E_i)$: le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour l'énergie caractéristique de l'élément « i »,

ψ_1, ψ_2 : respectivement les angles d'excitation et de détection.

- $\varepsilon(E_i)$: l'efficacité de détecteur

Elle dépend des propriétés spécifiques du détecteur, théoriquement l'efficacité est calculée à partir des coefficients d'absorption massiques et du facteur géométrique.

Expérimentalement elle est donnée par la relation suivante [23] :

$$\varepsilon(E_i) = \frac{N_X \text{ détectés}}{N_X \text{ émis}} \quad \text{I-21}$$

avec:

$N_X \text{ détectés}$: le nombre de photon détectés par le détecteur,

$N_X \text{ émis}$: le nombre de photon émis par une source radioactive.

7. Domaines d'application de la technique XRF :

La XRF est utilisable dans différents domaines; on cite quelques uns :

✓ Industrie, minière et cimenteries

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse de minerais et de minéraux [26], et de contrôle automatique de production de cimenteries [27].

✓ Métallurgie

Les éléments tels que le chrome ou le nickel sont dosés facilement dans les aciers [28]. On peut rattacher à l'étude des alliages la caractérisation des matériaux ou des composants de la micro-électronique [29].

✓ Chimie et géologie

La spectrométrie de fluorescence X est utilisable dans presque toutes les branches de l'industrie chimique, spécialement en pétrochimie : dosage du plomb et du brome dans les essences, même celles dites « sans plomb » [30].

Toutes sortes de roches peuvent être analysées, les analyses de terrain et la prospection minière font aussi un large appel à la spectrométrie de fluorescence X [31], et même on a réalisé des sondes pour examiner les parois des trous de forage [32]. Des roches silicatées ont été analysées en Belgique à l'aide de la spectrométrie de fluorescence X [33].

✓ Biologie et médecine

Les biologistes et nutritionnistes utilisent dans de nombreux cas la spectrométrie de fluorescence X, qui est utile aussi en recherche médicale : citons à titre d'exemple la détermination du taux des oligoéléments sélénium et zinc dans le

cheveu des patients atteints par le psoriasis au moyen de la spectrométrie par fluorescence X [12].

✓ Etudes de pollution

La technique de microanalyse XRF a été utilisée pour l'étude de la pollution par les métaux lourds de la baie d'Alger, en quantifiant les éléments (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd et Pb) dans les sédiments superficiels [21].

En Malaisie une étude de pollution a été faite par quantification de l'Arsenic et du Mercure dans les cheveux d'une population par la technique de fluorescence X [34].

✓ Analyse de surfaces et de couches minces

Les couches minces peuvent être analysées en incidence rasante pour éviter que le rayonnement X primaire ne pénètre pas trop dans l'échantillon, il est possible d'attaquer l'échantillon sous un angle très faible, en réflexion totale, la fluorescence est excitée par l'onde évanescente. On peut aussi déterminer l'épaisseur et la composition de couches minces qui constitue une application importante de la fluorescence X [31].

8. Conclusion :

Le principe de l'analyse par fluorescence X, consiste au bombardement d'un échantillon par un rayonnement X, issu d'un tube à rayons X, l'ionisation des éléments par effet photoélectrique conduit à l'émission de rayons X, qui sont caractéristiques. Les spectres des raies X observés sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (les transitions conduisant à l'émission de rayons X sont régies par les règles de sélections). Les aires de ces raies X permettent de déterminer leurs concentrations par utilisation des méthodes de quantification relatives à l'épaisseur de l'échantillon. La spectrométrie de fluorescence X est utilisée dans différents domaines de la science.

Chapitre II :
Calcul
théorique des
coefficients
d'absorption

CHAPITRE II

Calcul des coefficients d'absorption

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, pour la troisième région de la courbe d'intensité en fonction de la masse, c'est-à-dire pour les épaisseurs épaisses, la correction sur l'accroissement et l'absorption (primaire et secondaire) est maximale. On procède dans ce chapitre au calcul des coefficients d'absorptions et d'accroissement pour les éléments Fer, Nickel, Chlore, Hydrogène, et Oxygène (éléments présents dans les échantillons).

1. La correction sur l'absorption et l'accroissement :

Selon les équations I-13 et I-18, qui donnent respectivement le facteur d'absorption et d'accroissement, on remarque bien qu'ils dépendent des coefficients d'absorption massique des éléments de l'échantillon pour différentes énergies (énergie primaire, et les énergies caractéristiques des éléments de l'échantillon).

2. Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption μ définit la réduction dI de l'intensité du rayonnement I sur un parcours dx dans l'absorbant :

$$dI/dx = -I \tag{II-1}$$

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \tag{II-2}$$

On a l'habitude d'utiliser pratiquement le coefficient d'absorption massique μ/ρ , où ρ est la densité en g/cm de l'absorbant :

$$I = I_0 \exp(-(\mu/\rho)\rho x) \tag{II-3}$$

(μ/ρ) : S'exprime en cm^2/g et l'épaisseur x de l'absorbant en cm.

Le coefficient d'absorption est donné par la formule suivante [35] :

$$(\mu/\rho) = c \lambda^a Z^b \tag{II-4}$$

$$\lambda = 1,2395 \cdot 10^4 / E \tag{II-5}$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du rayonnement X en Å,

E : Energie du rayonnement X en eV,

Z : Numéro atomique de l'absorbant.

Etude bibliographique Calcul des coefficients d'absorption

a, b, et c sont des constantes définies suivant le groupe des valeurs de Z et suivant le domaine de variation de λ entre les différentes discontinuités d'absorption $E_K, E_{L1}, E_{L2},$ etc. Elles sont données par le tableau suivant :

Tableau 1 : Les valeurs des constantes a, b, et C [34].

Numéro atomique		$E_M < E < E_{L3}$	$E_{L3} < E < E_{L2}$	$E_{L2} < E < E_{L1}$	$E_{L1} < E < E_K$	$E > E_K$
		4 < Z < 11	a			
b						3,07
c						$5,40 \cdot 10^{-3}$
10 < Z < 19	a				2,74	2,79
	b				3,03	2,73
	c				$5,33 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$
18 < Z < 37	a	2,44			2,70	2,66
	b	3,47			2,90	2,47
	c	$2,73 \cdot 10^{-5}$			$9,59 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$

3. Les énergies caractéristiques d'absorption pour les différents éléments :

Les énergies caractéristiques d'absorption du Fe, Cl, O, et Ni pour les couche K et L sont données par le tableau 2.

Tableau 2 : Les énergies caractéristiques d'absorption du Fe, Cl, O, et Ni [36].

L'élément	L'énergie caractéristique d'absorption (KeV)	
	La couche K	La couche L
Fe	7,110	0,849
Cl	2,819	0,238
O	0,543	
Ni	8,330	1,015

4. Application numérique :

4.1 Pour le Fer $Z = 26$:

$$\mu_{Fe}(E_n) = c \lambda^a Z^b$$

E_n est l'énergie incidente qui n'est autre que l'énergie caractéristique d'émission de l'Argent car la source des rayons X primaire (excitation) est une anode d'Ag.

$$E_n = E_{Ag} = 22,101 \cdot 10^3 \text{ eV} \quad \Longrightarrow \quad \lambda = \frac{1,2395 \cdot 10^4}{E_{Ag}} = \left(\frac{1,2395 \cdot 10^4}{22,101 \cdot 10^3} \right) = 0,5608 \text{ \AA}$$

Selon le tableau $E_K(Fe) = 6,398 \cdot 10^3 \text{ eV}$ et $E_{Ag} > E_K(Fe)$ alors :

$$a = 2,66; \quad b = 2,47; \quad c = 3,12 \cdot 10^{-2}$$

$$\mu_{Fe}(E_n) = 20,9429 \text{ cm}^2/\text{g}$$

4.2 Pour le Chlore $Z = 17$:

$$\mu_{Cl}(E_n) = c \lambda^a Z^b$$

$$E_K(Cl) = 2,621 \cdot 10^3 \text{ eV} < E_{Ag}$$

Alors :

$$a = 2,79; \quad b = 2,73; \quad c = 1,38 \cdot 10^{-2}$$

$$\mu_{Cl}(E_n) = 6,2842 \text{ cm}^2/\text{g}$$

4.2 Pour l'Oxygène $Z = 8$:

$$\mu_O(E_n) = C \lambda^a Z^b$$

$$E_K(O) = 0,543 \cdot 10^3 \text{ eV} < E_{Ag}$$

Alors :

$$a = 2,92; \quad b = 3,07; \quad c = 5,40 \cdot 10^{-3}$$

$$\mu_O(E_n) = 0,5908 \text{ cm}^2/\text{g}$$

4.3 Pour le Nickel $Z = 28$:

$$\mu_{Ni}(E_n) = c \lambda^a Z^b$$

$$E_K(Ni) = 7,471 \cdot 10^3 \text{ eV} < E_{Ag}$$

Alors :

$$a = 2,66; \quad b = 2,47; \quad c = 3,12 \cdot 10^{-2}$$

$$\mu_{Ni}(E_n) = 25,1498 \text{ cm}^2/\text{g}$$

4.4 Pour l'Hydrogène Z = 1 :

On ne peut pas calculer le coefficient d'absorption massique de l'hydrogène par la formule II-4 car nous n'avons pas les valeurs des constantes a, b et c.

On utilise directement la valeur du coefficient d'absorption massique donnée par des tables déjà faite [37].

$$\mu_H(E_n) = 1,436 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{g}$$

De la même méthode, on calcule les coefficients d'absorption de ces éléments mais pour leurs énergies caractéristiques d'émission (tableau 3).

Tableau 3 : Les coefficients d'absorption massique des éléments.

L'énergie caractéristique d'émission K α (KeV)	L'élément	Le coefficient d'absorption (cm ² /g)
$E_{Fe} = 6,398$	Fe	72,5583
	Cl	199,6636
	Ni	89,9545
	O	22,0551
$E_{Cl} = 2,621$	Fe	807,506
	Cl	201,3183
	Ni	1001,109
	O	298,7006
$E_{Ni} = 7,471$	Fe	374,9618
	Cl	129,5495
	Ni	59,18613
	O	14,0247

5. Comparaison de quelques valeurs calculées et celles données dans la littérature :

Les différences entre les valeurs calculées des coefficients d'absorption massique et celles données dans la littérature sont représentées sur le tableau 4.

Tableau 4 : Comparaison entre quelques valeurs calculées et celles données dans la littérature.

Le coefficient d'absorption	Valeur calculée (cm ² /g)	Valeur donnée dans les tables (cm ² /g) [37]	La différence
$\mu_{Fe}(E_n)$	20,9429	19,54	1,4029
$\mu_{Cl}(E_n)$	6,2842	6,272	0,0122
$\mu_O(E_n)$	0,5908	0,47762	0,11318
$\mu_{Ni}(E_n)$	25,1498	23,658	1,4918

Les différences entre les valeurs calculées et celles données dans la littérature ne représentent pas un grand écart, alors nous pouvons les utiliser ci-après (chapitre IV), pour le calcul des coefficients d'absorption massique de l'échantillon (μ_s).

6. Conclusion :

Les coefficients d'absorption massique des éléments Fer, Chlore, Nickel, et Oxygène ont été calculés pour l'énergie d'émission d'Argent (dans notre cas, le tube à rayon X du spectromètre a une anode d'argent). Les valeurs trouvées ont été comparées avec celles données dans la littérature. En suite, nous les avons calculé pour leurs énergies caractéristiques d'émission dans le but de remonter aux coefficients d'absorption et d'accroissement du Fer.

Chapitre III :

Matériel et méthode

CHAPITRE III

Matériel et méthode

Toutes les manipulations ont été réalisées au sein du laboratoire de la physique fondamentale et appliquée. Le matériel utilisé et la méthode suivie sont détaillés dans ce présent chapitre.

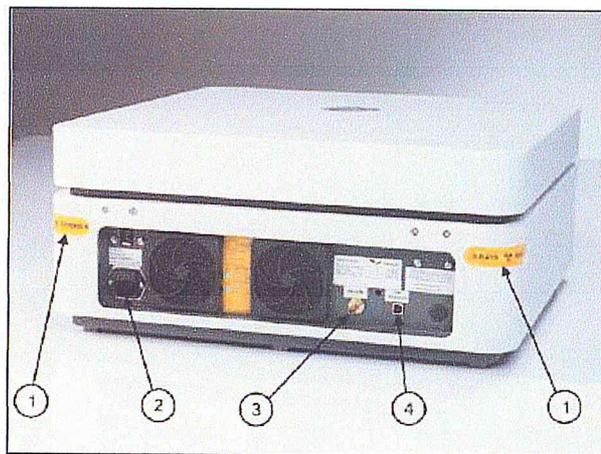
1. Matériel utilisé :**1.1 Le spectromètre :**

Un spectromètre compact à rayons X par dispersion d'énergie de marque Epsilon3 XL de la société PANalytical (figures 11, 12), conçu pour l'analyse élémentaire d'une large gamme d'échantillons. Avec un tube à rayon X (PANalytical Argent cible primaire) d'énergie de 50 KeV au maximum, et un détecteur de dérive de silicium (SDD) à effet Peltier avec une résolution de 132,6 KeV pour K_{α} -Mn-Xray [38]. Le système est commandé par un ordinateur sur lequel est installé le logiciel d'analyse dédié « Epsilon 3 ».



- | | |
|---------------------------------|------------------------|
| 1. Témoins de rayon X | 4. Panneau de commande |
| 2. Poignée d'ouverture du capot | 5. Position de mesure |
| 3. Passeur d'échantillon | 6. Porte -échantillon |

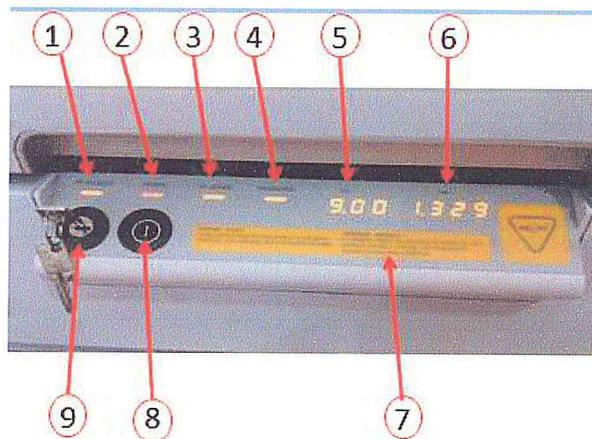
Figure 11 : Composants du spectromètre (vue avant).



- | | |
|---|--|
| 1. Témoins de rayon X | 3. Raccordement de l'alimentation en gaz |
| 2. Raccordement de l'alimentation électrique principale | 4. Connecteur USB |

Figure 12 : Composants de l'Epsilon3 (vue arrière) [38].

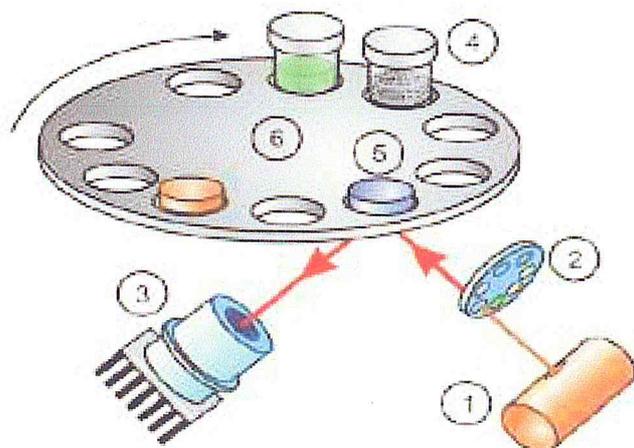
Les boutons et voyants de contrôle de l'instrument sont tous rassemblés sur le panneau de commande (figure13). Celui-ci contient les interrupteurs de mise sous tension de l'instrument, d'activation de la haute tension (HT) pour le tube à rayons X et de commande du couvercle du passeur d'échantillon.



- | | |
|---|----------------------------------|
| 1. Voyant HT enabled (HT activée) | 4. Voyant measuring (mesure) |
| 2. Voyant power (alimentation) | 5. Voyant kV |
| 3. Voyant lid locked (capot verrouillé) | 6. Voyant mA |
| 7. Avertissement relatif aux rayons X | 9. Clé de sécurité haute tension |
| 8. Bouton marche/arrêt | |

Figure 13 : Panneau de commande.

La figure 14 illustre le chemin optique du spectromètre.



- | | |
|-----------------------------------|---------------------------|
| 1. Tube à rayons X | 4. Échantillons |
| 2. Passeur de filtres de tube (7) | 5. Position de mesure |
| 3. Détecteur | 6. Passeur d'échantillons |

Figure 14 : Chemin optique [38].

➤ **Caractéristiques de l'alimentation électrique :**

Selon la disponibilité des alimentations électriques, le spectromètre Epsilon 3 XL doit être relié à une alimentation électrique monophasée. Les caractéristiques complètes de l'alimentation électrique sont indiquées dans le Tableau 5. Le non-respect de ces caractéristiques peut endommager le spectromètre.

Tableau 5 : Caractéristiques de l'alimentation électrique [38].

Propriété	Caractéristiques du spectromètre
Tension de l'alimentation électrique	100 à 240 VCA ±10 %
Fréquence	50 à 60 Hz ±5 %
Consommation électrique	250 VA
Alimentation de générateur haute tension	15 W maximum

1.2 Procédures de sécurité et consignes de maintenance :

✓ **Rayonnement ionisant :**

En règle générale, la législation internationale interdit le rayonnement ionisant. Son utilisation est autorisée uniquement si la situation le justifie.

La protection contre le rayonnement ionisant est un aspect de sécurité couvert par la norme internationale relative aux équipements de mesure et de laboratoire.

Le principe de base consiste à continuer de prendre des mesures pour réduire le taux de rayonnement de l'équipement à la valeur la plus faible qu'il soit raisonnablement possible d'atteindre (principe ALARA). La législation allemande « Röntgenverordnung » est la plus complète quant aux notions de sécurité intégrée. PANalytical applique la norme Röntgenverordnung pour définir un profil de sécurité complet pour ses produits en termes de rayonnement [11].

Le tube à rayons X d'un instrument requiert une alimentation haute tension. Les circuits de sécurité garantissent l'interruption automatique et immédiate de l'alimentation haute tension et de la génération de rayons X en cas de conditions insuffisantes en termes de sécurité. Le témoin signalant l'activation des rayons X s'allume et l'alimentation haute tension est appliquée au tube à rayons X uniquement si le système détecte que toutes les conditions de sécurité sont réunies.

Le spectromètre est équipé d'une clé amovible HT ENABLED (HT ACTIVÉE) sur le panneau de commande. Cette clé vérifie la sécurité des rayonnements et contrôle qui utilise le système. Lorsque les témoins rayons X sont allumés, ils indiquent que l'instrument génère des rayons X. Ces témoins sont intégrés au circuit de sécurité. Si l'un d'eux est défectueux, la haute tension ne peut être générée et par conséquent, aucun rayon X ne peut être produit.

✓ **Maintenance**

Même si l'équipement est conçu et testé pour une sécurité accrue, la maintenance reste primordiale. Les actions principales sont les suivantes [11] :

- Remplacement des fusibles d'alimentation secteur,
- Nettoyage de l'enceinte du spectromètre,
- Nettoyage des filtres à poussière de l'entrée d'air.

2. Méthode du travail :

2.1 Préparation des échantillons :

La spectrométrie de fluorescence X peut être appliquée à l'analyse de tout matériau conducteur ou non. Ces matériaux ne peuvent être analysés sans avoir subi une préparation des échantillons. La préparation des échantillons est l'étape la plus critique au cours de l'analyse par fluorescence X. Différents modes de préparation de l'échantillon peuvent être envisagés, celle utilisée dans notre travail est la suivante :

- Avant toute opération, on doit s'assurer de la propreté du matériel destiné à la préparation. Son nettoyage à l'aide de l'eau distillée dans le bac à ultra-sons est nécessaire (Figure 15).

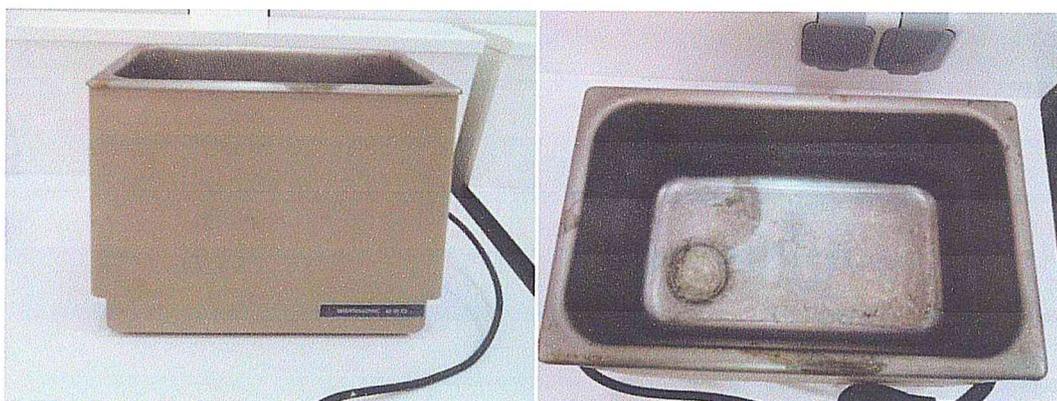


Figure 15 : Le bac à ultra-sons, vue de face (à gauche), vue de haut (à droite).

- On procède aux précautions de manipulation du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui sont : Porter des gants, des vêtements de protection, et un équipement de protection des yeux et du visage (Figure 16).



Figure 16 : Les outils de protection contre les risques de manipulation du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- Nous préparons les porte-échantillons à partir d'une feuille de Mylar et deux tubes (consommable de l'appareil), de la façon illustrée dans la figure 17 :

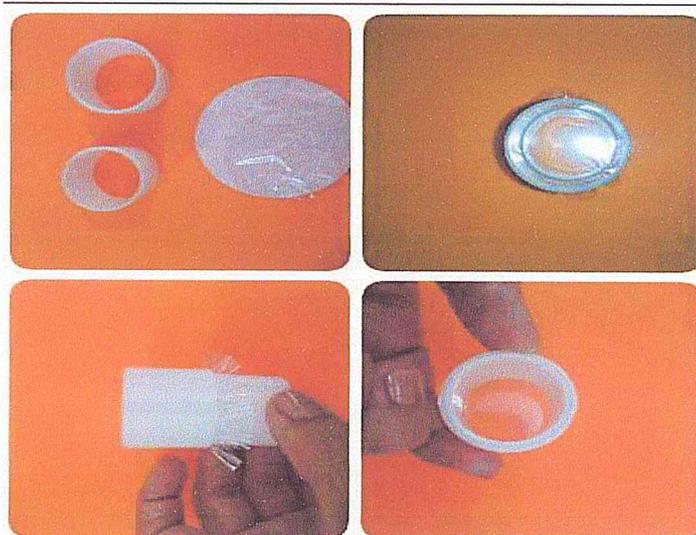


Figure 17 : Les différentes étapes de préparation d'un porte échantillon.

- On pèse les quantités nécessaires, à l'aide d'une balance avec une incertitude de 10^{-4} g (Figure 18).

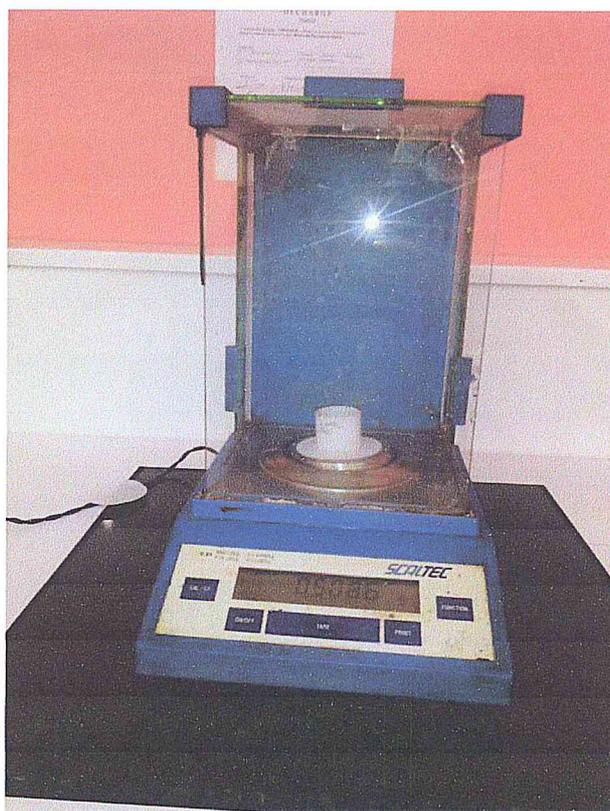


Figure 18 : La balance.

- Les poudres $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et Ni sont présentées sur la figure 19.



Figure 19 : La poudre $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (à gauche) et la poudre Ni (à droite).

- Les échantillons du mélange du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et Ni, sont présentés dans la figure 20.

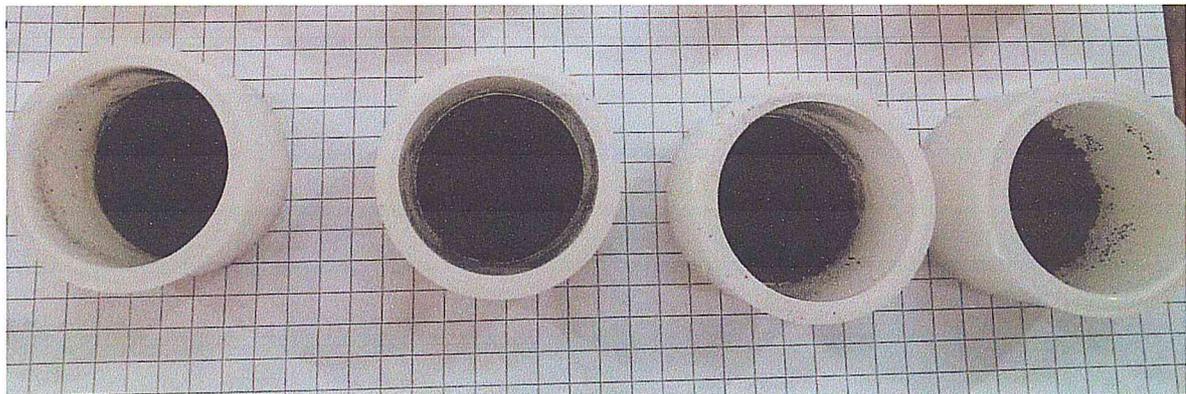


Figure 20 : Les échantillons ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + Ni).

- Le broyage a été fait manuellement car les échantillons ont de petites masses.

Les erreurs analytiques les plus grossières se manifestent au cours de la préparation des échantillons, cette dernière exige beaucoup de soin pour ne pas introduire d'éléments étrangers pouvant fausser l'analyse.

2.2 L'analyse par fluorescence X :

- ✓ En premier lieu, nous avons fait l'analyse d'un nombre important d'échantillon standard, pour calculer les facteurs de sensibilité, et les limites de détection pour la calibration du dispositif expérimental.
- ✓ En deuxième lieu, nous avons analysé d'une part quatre (04) échantillons du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec différentes concentrations, et d'autre part les mêmes concentrations du Fer mélangées avec le Nickel. Dans le but de voir l'effet d'accroissement du Fer.

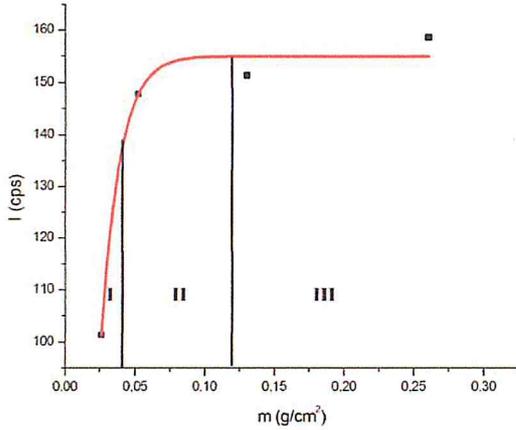
2.2.1 Calibration de l'appareil :

Pendant toutes les mesures nous avons pris quatre (04) masses différentes (0,1g ; 0,2g ; 0,5g ; 1g) du même échantillon pour pouvoir tracer les courbes suivantes :

2.2.1.1 Les Intensités des standards en fonction de la masse :

a) Standard 1 : Chlorure de magnésium $MgCl_2$.

1. Pour le magnésium Mg

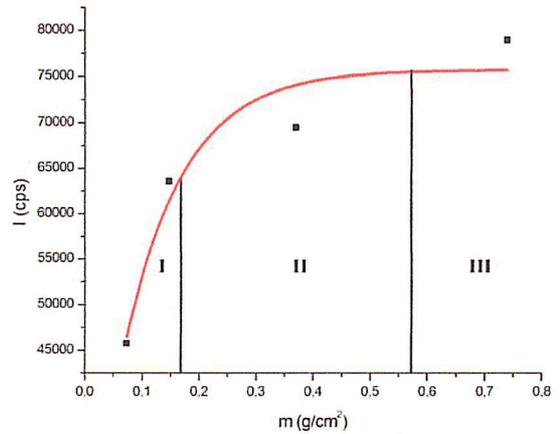


$$Y = 154,97626 - 95,98106e^{-X/0,01304}$$

$$R^2 = 0,98696$$

Figure 21 : L'intensité pour l'élément Mg en fonction de la masse.

2. Pour le chlore



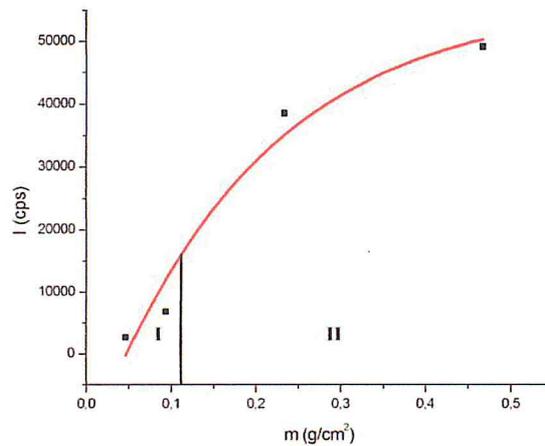
$$Y = 75709,84327 - 59860,5401e^{-X/0,10297}$$

$$R^2 = 0,93784$$

Figure 22 : L'intensité pour l'élément Cl en fonction de la masse

b) Standard 2 : Quartz SiO_2

1. Pour le Silicium Si



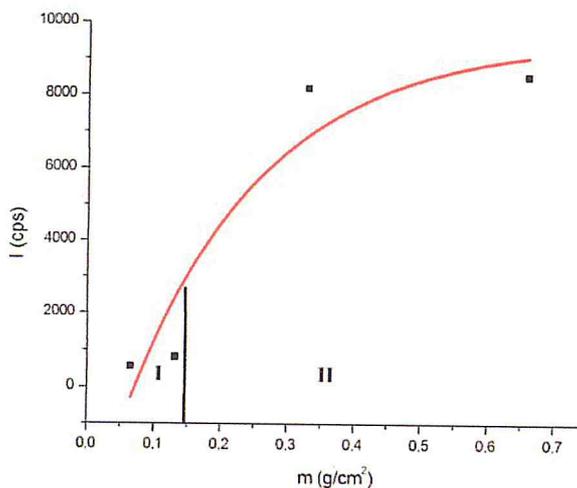
$$Y = 56755,1777 - 72580,94869e^{-X/0,19369}$$

$$R^2 = 0,9698$$

Figure 23 : L'intensité pour l'élément Si en fonction de la masse.

c) Standard 3 : Chlorure de baryum $BaCl_2$

1. Pour le Baryum

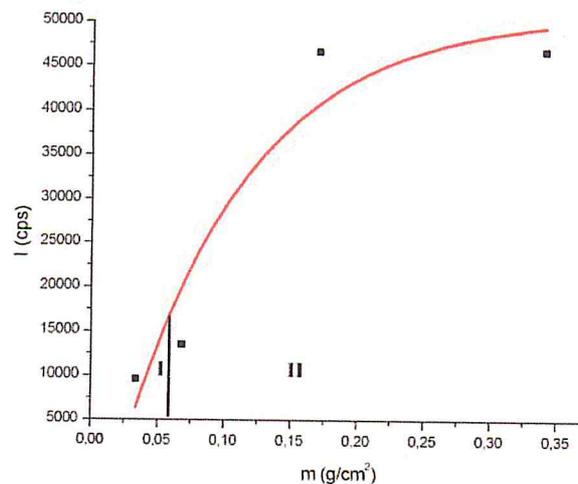


$$Y = 9549,8125 - 13658,65719e^{-X/0,20172}$$

$$R^2 = 0,90909$$

Figure 24 : L'intensité pour l'élément Ba en fonction de la masse.

2. Pour le chlore



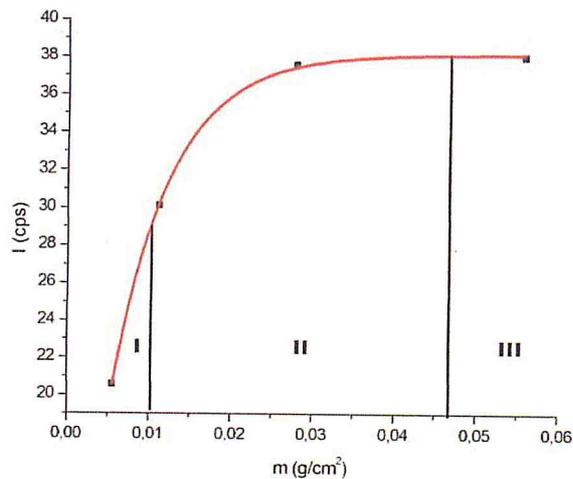
$$Y = 50996,72759 - 64328,9013e^{-X/0,09314}$$

$$R^2 = 0,92269$$

Figure 25 : L'intensité pour l'élément Cl en fonction de la masse.

d) Standard 4 : Sodium hydrogénocarbonate $NaHCO_3$

1. Pour le sodium Na



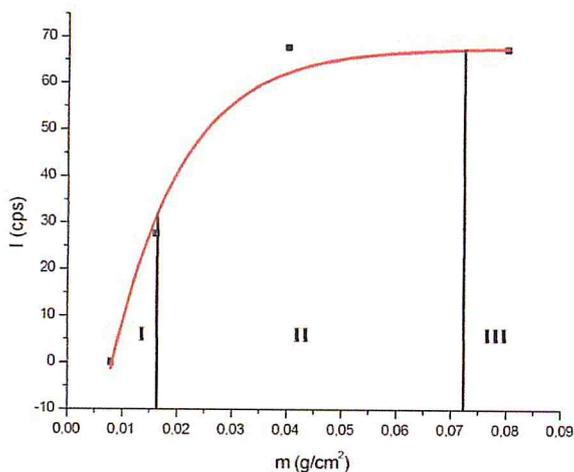
$$Y = 38,17968 - 38,83282e^{-X/0,03465}$$

$$R^2 = 0,99981$$

Figure 26 : L'intensité pour l'élément Na en fonction de la masse.

e) Standard 5 : Chlorure de sodium NaCl

1. Pour le Sodium

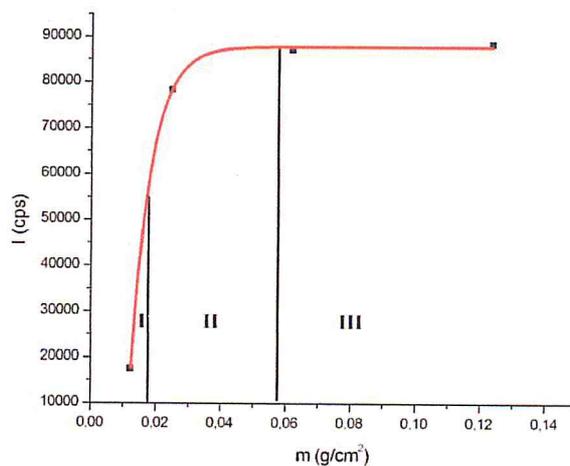


$$Y = 67,734 - 129,77244e^{-X/0,01271}$$

$$R^2 = 0,01271$$

Figure 27 : L'intensité pour l'élément Na en fonction de la masse.

2. Pour le chlore



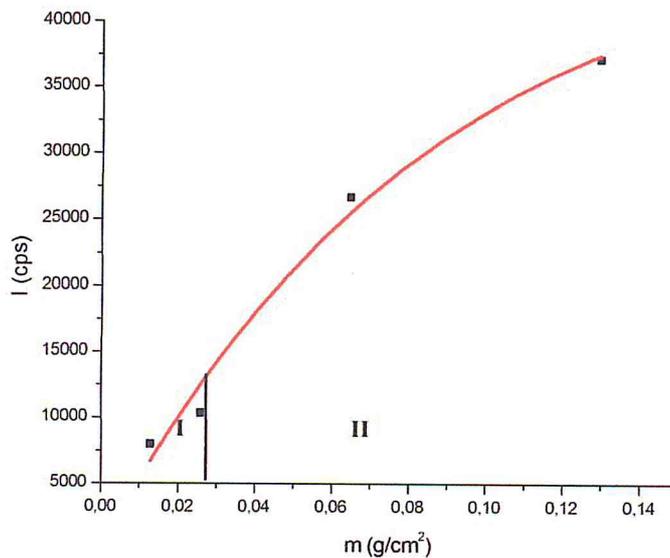
$$Y = 87737,429 - 524278,25e^{-X/0,00615}$$

$$R^2 = 0,99975$$

Figure 28 : L'intensité pour l'élément Cl en fonction de la masse.

f) Standard 6 : Nitrate d'argent AgNO₃

1. Pour l'argent Ag



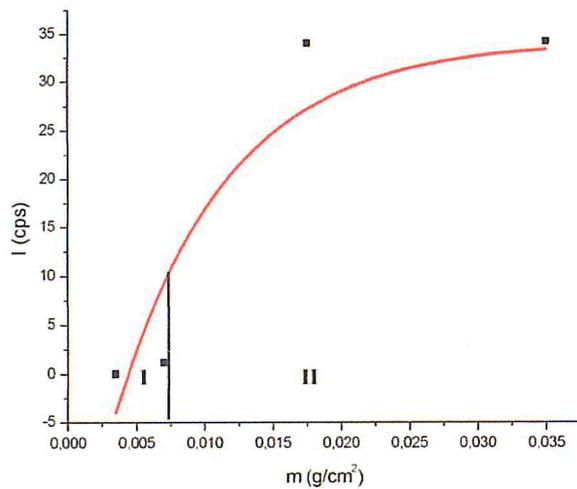
$$Y = 48017,74317 - 48045,10794e^{-X/0,08538}$$

$$R^2 = 0,9864$$

Figure 29 : L'intensité pour l'élément Ag en fonction de la masse.

g) Standard 7 : Sodium phosphate dibasic heptahydrate Na₂HPO₄·7H₂O

1. Pour le sodium Na

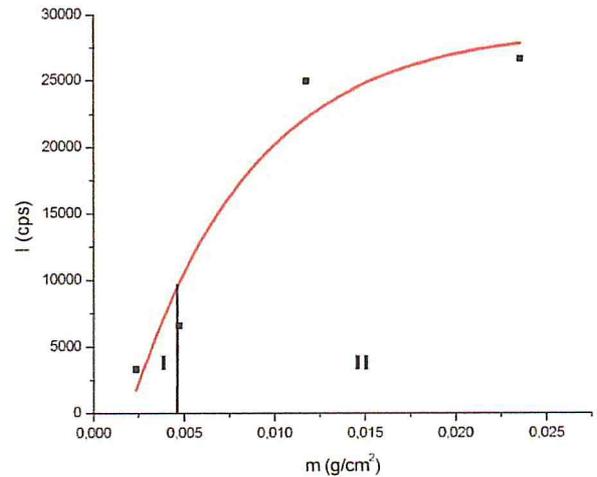


$$Y = 34,172 - 58,4309e^{-X/0,00821}$$

$$R^2 = 0,88604$$

Figure 30 : L'intensité pour l'élément Na en fonction de la masse.

2. Pour le phosphore P



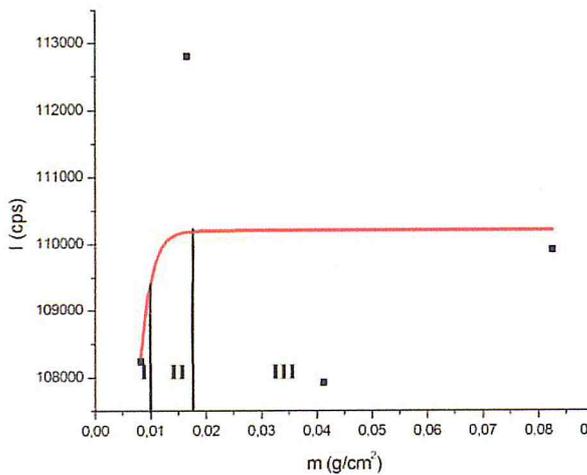
$$Y = 28985,745 - 38608,594e^{-X/0,00677}$$

$$R^2 = 0,9517$$

Figure 31 : L'intensité pour l'élément P en fonction de la masse.

h) Standard 8 : Sulfate de zinc ZnSO₄

1. Pour le zinc Zn

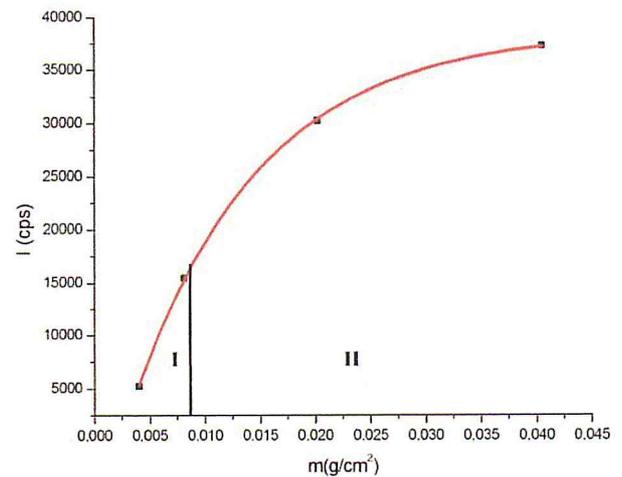


$$Y = 110198,76 - 166770,69e^{-X/0,00185}$$

$$R^2 = 0,18724$$

Figure 32 : L'intensité pour l'élément Zn en fonction de la masse.

2. Pour le soufre S



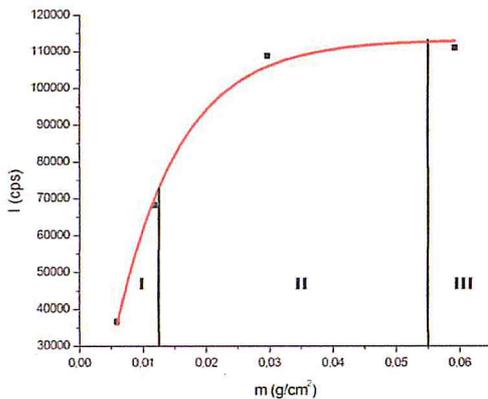
$$Y = 38552,026 - 47167,623e^{-X/0,01151}$$

$$R^2 = 0,9998$$

Figure 33 : L'intensité pour l'élément S en fonction de la masse.

i) Standard 9 : Chlorure de fer hexahydrate $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1. Pour le fer Fe

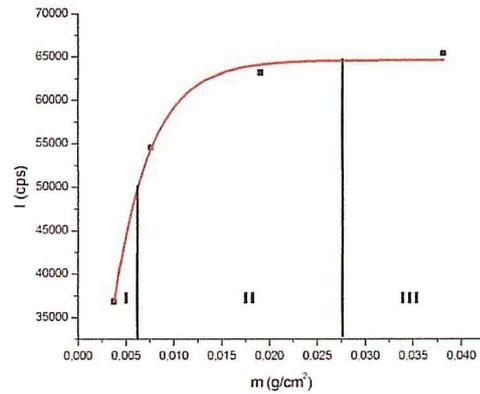


$$Y = 113233,801 - 139113,21e^{-X/0,01009}$$

$$R^2 = 0,99571$$

Figure 34 : L'intensité pour l'élément Fe en fonction de la masse.

2. Pour le chlore Cl



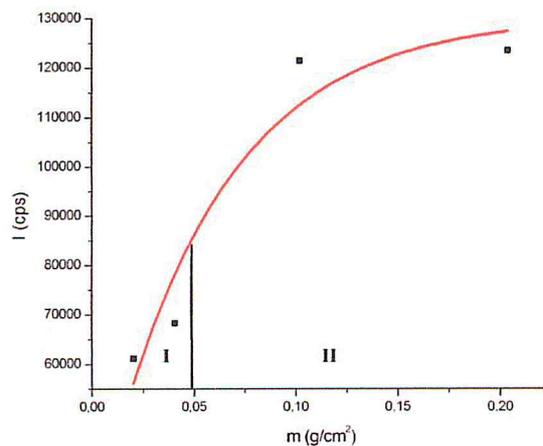
$$Y = 64572,52 - 74999,153e^{-X/0,00383}$$

$$R^2 = 0,9971$$

Figure 35 : L'intensité pour l'élément Cl en fonction de la masse.

j) Standard 10 : Nickel Ni

1. Pour le Nickel



$$Y = 130314,52342 - 105932,42917e^{-X/0,05725}$$

$$R^2 = 0,93406$$

Figure 36 : L'intensité pour l'élément Ni en fonction de la masse.

avec :

R^2 : degré de validation

Il est remarquable dans les courbes tracées ce qui a été mentionné dans le chapitre I, pour les petites masses (épaisseur mince) l'intensité est proportionnelle à la masse, puis une région intermédiaire (épaisseur intermédiaire), et pour les masses élevées (épaisseur épaisse)

l'intensité apparaît presque constante. Ceci est dû aux effets de matrice qui influent sur l'intensité.

2.2.1.2 Facteur de sensibilité :

La sensibilité est donnée par la relation suivante :

$$S = \frac{I}{m} \quad \text{III-1}$$

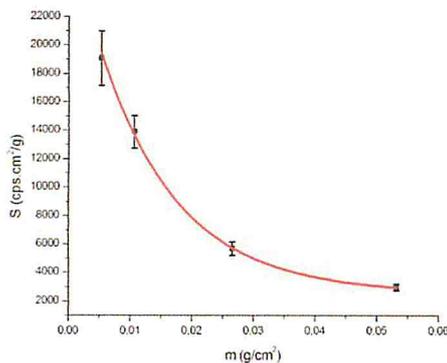
Avec :

I : L'intensité de l'élément « i » en cps.

m : La masse de l'élément « i » en g/cm^2 .

a) Standard 1 : Chlorure de magnésium MgCl_2

1. Pour le Magnésium Mg

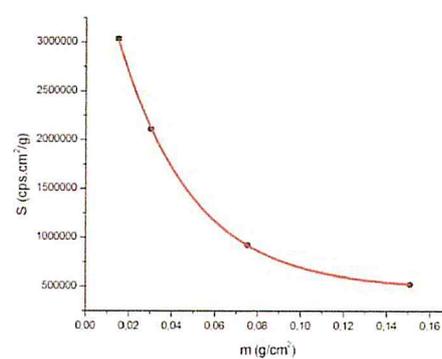


$$Y = 2417,750 + 24853,221e^{-X/0,01347}$$

$$R^2 = 0,99948$$

Figure 37 : La sensibilité pour l'élément Mg en fonction de la masse.

2. Pour le chlore Cl



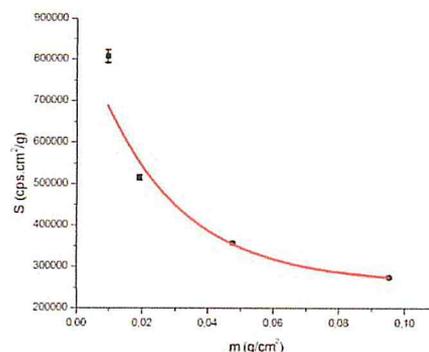
$$Y = 481512,60 + 3,9761 \cdot 10^6 e^{-X/0,03393}$$

$$R^2 = 0,99995$$

Figure 38 : La sensibilité pour l'élément Cl en fonction de la masse.

b) Standard 2 : le quartz SiO_2

1. Pour le Silicium



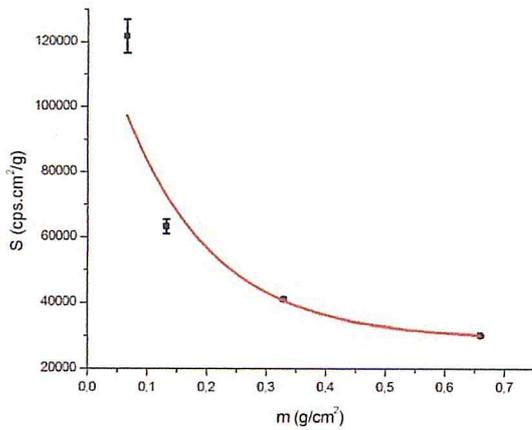
$$Y = 300974,58961 + 1,1128 \cdot 10^6 e^{-X/0,01198}$$

$$R^2 = 0,98728$$

Figure 39 : La sensibilité pour l'élément Si en fonction de la masse.

c) Standard 3 : Chlorure de barium $BaCl_2$

1. Pour le Barium Ba

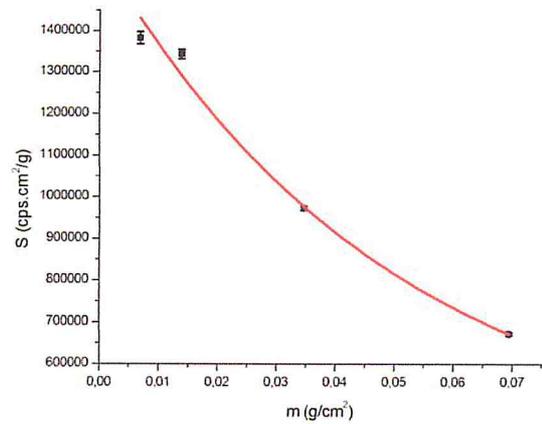


$$Y = 29041,912 + 106588,65e^{-X/0,14844}$$

$$R^2 = 0,95011$$

Figure 40 : La sensibilité pour l'élément Ba en fonction de la masse.

2. Pour le Chlore Cl

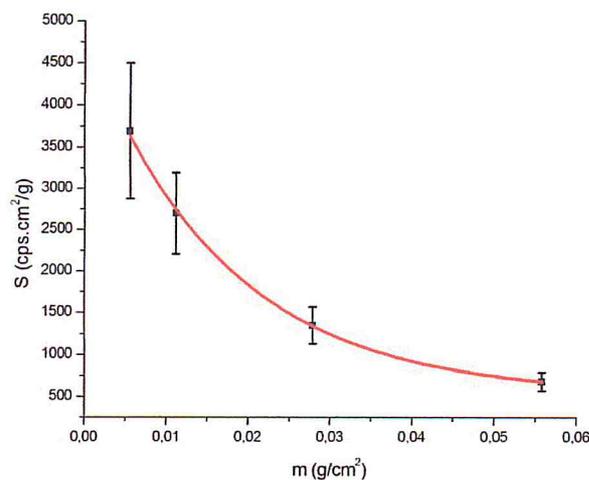


$$Y = 371260,37 + 1,2183 \cdot 10^6 e^{-X/0,04957}$$

$$R^2 = 0,99553$$

Figure 41 : La sensibilité pour l'élément Cl en fonction de la masse.

d) Standard 4 : Sodium hydrogénocarbonate $NaHCO_3$



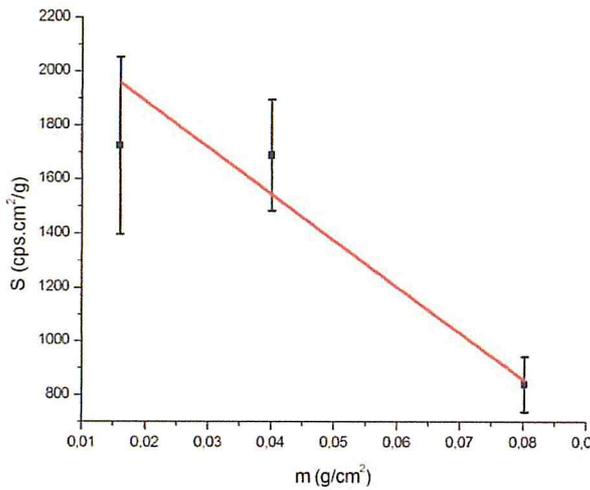
$$Y = 531,86982 + 4328,33731e^{-X/0,01662}$$

$$R^2 = 0,99955$$

Figure 42 : La sensibilité pour l'élément Na en fonction de la masse.

e) Standard 5 : Chlorure de sodium NaCl

1. Pour le Sodium Na

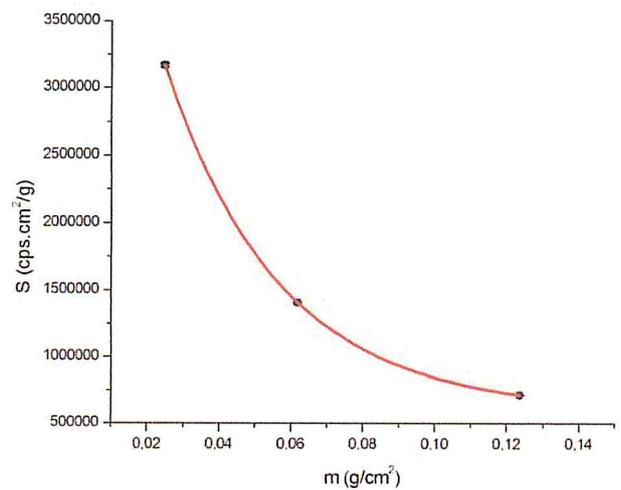


$$Y = -2,551 \cdot 10^6 + 2,55 \cdot 10^6 e^{-X/148,58151}$$

$$R^2 = 0,94327$$

Figure 43 : La sensibilité pour l'élément Na en fonction de la masse.

2. Pour le chlore Cl



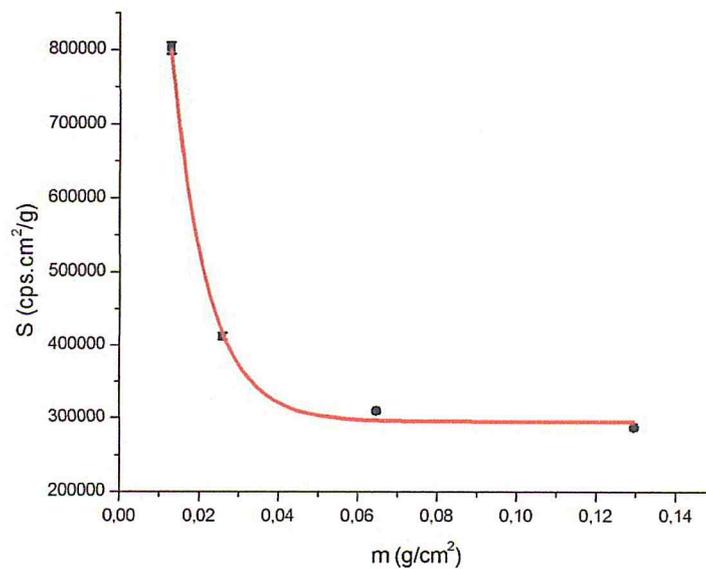
$$Y = 596034,491 + 5,548 \cdot 10^6 e^{-X/0,03217}$$

$$R^2 = 1$$

Figure 44 : La sensibilité pour l'élément Cl en fonction de la masse.

f) Standard 6 : Nitrate d'argent AgNO₃

1. Pour l'argent



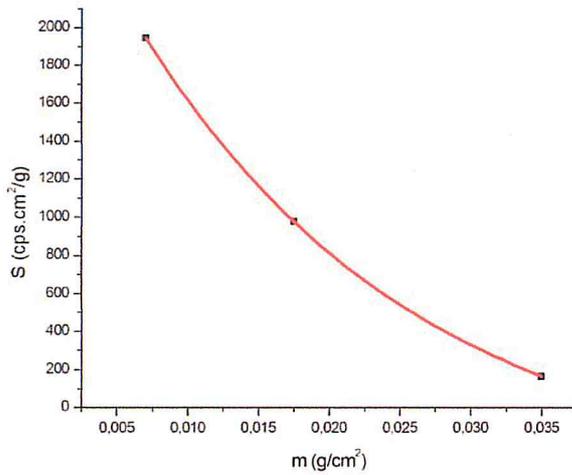
$$Y = 294845,31411 + 2,09168 \cdot 10^6 e^{-X/0,00911}$$

$$R^2 = 0,98301$$

Figure 45 : La sensibilité pour l'élément Ag en fonction de la masse.

g) Standard 7 : Sodium phosphate dibasic heptahydrate $\text{Na}_2\text{HP}\cdot\text{O}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

1. Pour le sodium Na

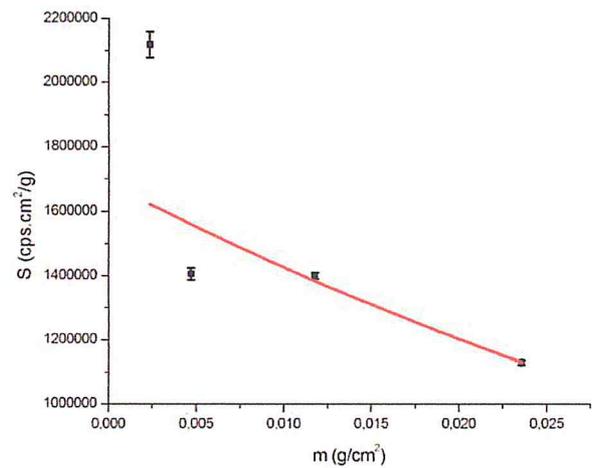


$$Y = -403,992 + 3348,37201e^{-X/0,01974}$$

$$R^2 = 1$$

Figure 46 : La sensibilité pour l'élément Na en fonction de la masse.

2. Pour le phosphore P



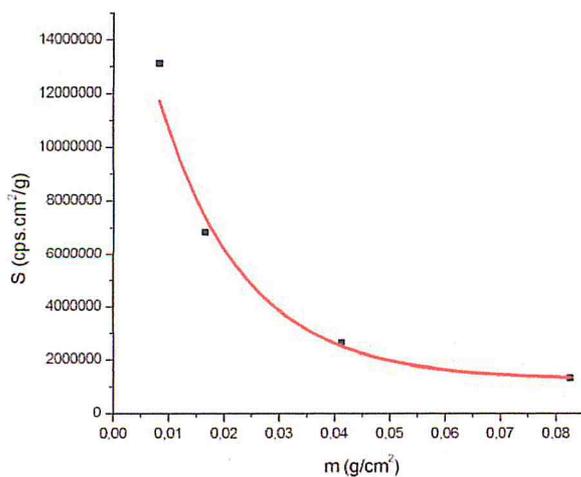
$$Y = -144257,94 + 1,831 \cdot 10^6 e^{-X/0,06519}$$

$$R^2 = 0,79848$$

Figure 47 : La sensibilité pour l'élément Na en fonction de la masse.

h) Standard 8 : Sulfate de zinc ZnSO_4

1. Pour le zinc Zn

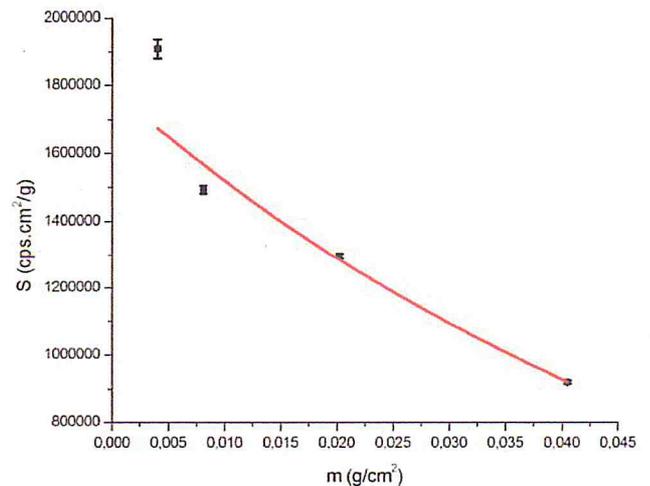


$$Y = 1,2591 \cdot 10^6 + 1,7831 \cdot 10^7 e^{-X/0,01553}$$

$$R^2 = 0,98708$$

Figure 48 : La sensibilité pour l'élément Zn en fonction de la masse.

2. Pour le soufre S



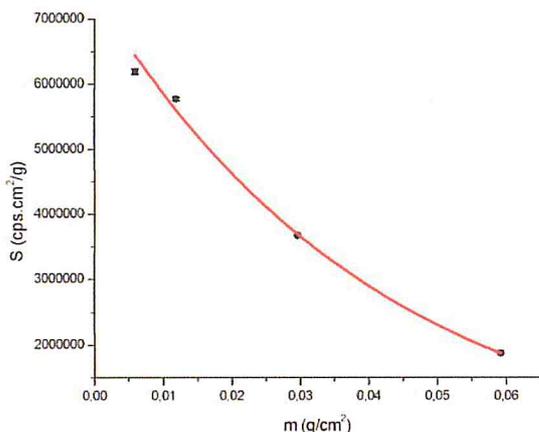
$$Y = -16636,578 + 1,805 \cdot 10^6 e^{-X/0,06179}$$

$$R^2 = 0,97238$$

Figure 49 : La sensibilité pour l'élément S en fonction de la masse.

i) Standard 9 : Chlorure de fer hexahydrate $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1. Pour le fer Fe

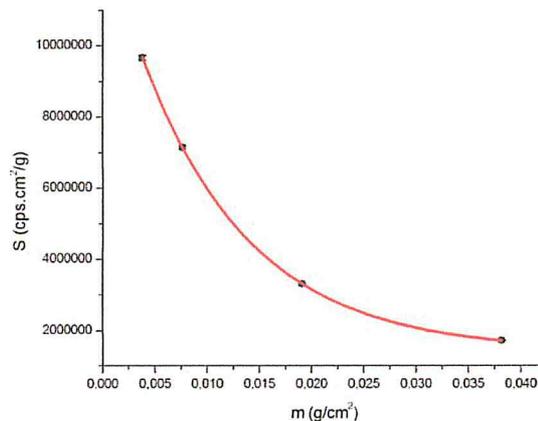


$$Y = 127703,224 + 7,289 \cdot 10^6 e^{-X/0,04142}$$

$$R^2 = 0,99813$$

Figure 50 : La sensibilité pour l'élément Fe en fonction de la masse.

2. Pour le Chlore Cl



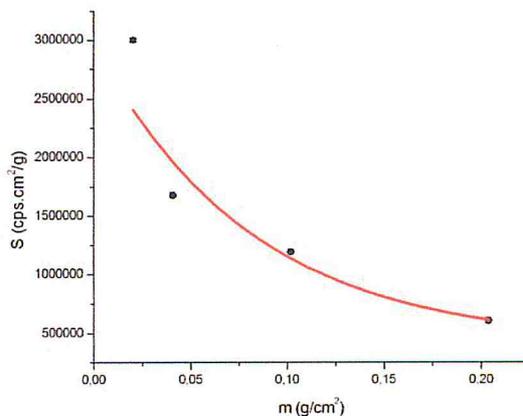
$$Y = 1,40946 \cdot 10^6 + 1,194 \cdot 10^7 e^{-X/0,01038}$$

$$R^2 = 1$$

Figure 51 : La sensibilité pour l'élément Cl en fonction de la masse.

Standard 10 : Nickel Ni

1. Pour le Nickel Ni



$$Y = 400184,68631 + 2,57938 \cdot 10^6 e^{-X/0,08125}$$

$$R^2 = 0,94033$$

Figure 52 : La sensibilité pour l'élément Ni en fonction de la masse.

Nous remarquons que pour tous les éléments, la sensibilité tracée diminue en fonction de la masse. Car l'intensité reste constante pour les échantillons avec une épaisseur épaisse tant dit que la masse augmente. Pour une meilleure précision, il est préférable d'analyser des échantillons avec des épaisseurs minces.

En fin, on résume les courbes de sensibilité par la courbe suivante :

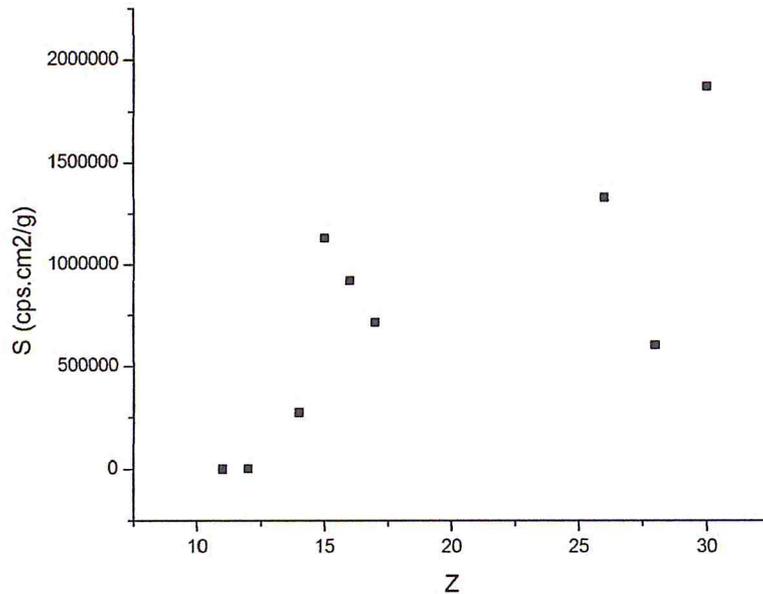


Figure 53 : La sensibilité en fonction du numéro atomique Z.

Remarque : Toutes les courbes tracées dans ce travail ont été faites par le programme « Origin ».

2.2.1.3 Calcul de la limite de détection :

Elle est donnée par l'expression suivante :

$$LLD = \frac{3\sqrt{Bg}}{S}$$

Avec :

Bg : Bruit de fond = la surface brute – la surface nette

S : La sensibilité.

Le tableau 6 résume les valeurs de la limite de détection pour tous les standards :

Tableau 6: Les valeurs de LLD des standards.

Standard	Elément	LLD (g/cm ²)
1. Chlorure de magnésium MgCl ₂	Mg	8,30655 10 ⁻³
	Cl	3,7308 10 ⁻⁴
2. Le quartz SiO ₂	Si	7,9707 10 ⁻⁴
3. Chlorure de barium BaCl ₂	Ba	8,0232 10 ⁻⁵
	Cl	3,5325 10 ⁻⁵
4. Sodium hydrogénocarbonate NaHCO ₃	Na	1,150587 10 ⁻²

5. Chlorure de sodium NaCl	Na	$2,382947 \cdot 10^{-2}$
	Cl	$2,9093 \cdot 10^{-4}$
6. Nitrate d'argent AgNO ₃	Ag	$1,1655 \cdot 10^{-5}$
7. Sodium phosphate dibasic heptahydrate Na ₂ HP.O ₄ .7H ₂ O	Na	$1,761307 \cdot 10^{-2}$
	P	$1,5839 \cdot 10^{-4}$
8. Sulfate de zinc ZnSO ₄	Zn	$1,1122 \cdot 10^{-4}$
	S	$1,9664 \cdot 10^{-4}$
9. Chlorure de fer hexahydrate FeCl ₂ .6H ₂ O	Fe	$7,9032 \cdot 10^{-5}$
	Cl	$9,7873 \cdot 10^{-5}$
10. Nickel Ni	Ni	$2,02344 \cdot 10^{-4}$

La figure 54 illustre les valeurs de la limite de détection en fonction du numéro atomique.

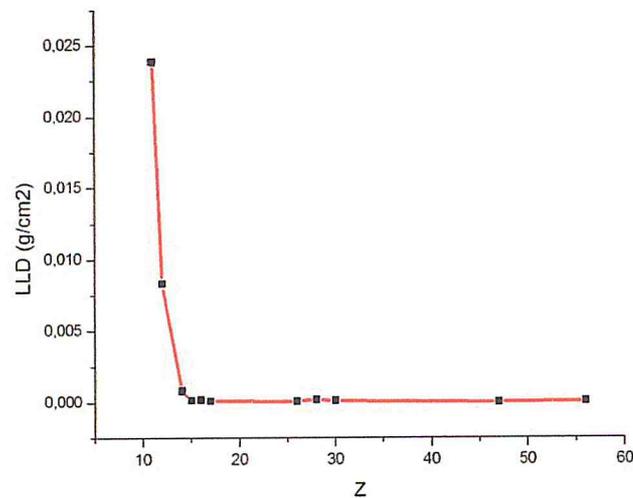


Figure 54 : LLD en fonction de Z.

2.2.2 Expérience sur les effets inter-éléments :

2.2.2.1 Les échantillons préparés :

Le tableau 7 représente la composition des différents échantillons préparés

Tableau 7 : La composition des différents échantillons préparés.

Echantillon	Masse (g)	Composition		Concentration (%)
-1-	0,2269	FeCl₂.4H₂O		
		m _{Fe} = 0,0637 g m _{Cl} = 0,0809 g m _H = 9,076 10 ⁻³ g m _O = 0,073 g		
-2-	1	FeCl₂.4H₂O + Ni		FeCl₂.4H₂O + Ni
		m _{Fe} = 0,0637 g m _{Cl} = 0,0809 g m _H = 9,076 10 ⁻³ g m _O = 0,073 g	m _{Ni} = 0,7731 g	C _{Fe} = 6,37 C _{Cl} = 8,09 C _H = 0,92 C _O = 7,3 C _{Ni} = 77,31
-3-	0,4539	FeCl₂.4H₂O		
		m _{Fe} = 0,1274 g m _{Cl} = 0,1618 g m _H = 0,0181 g m _O = 0,1461 g		
-4-	1	FeCl₂.4H₂O + Ni		FeCl₂.4H₂O + Ni
		m _{Fe} = 0,1274 g m _{Cl} = 0,1618 g m _H = 0,0181 g m _O = 0,1461 g	m _{Ni} = 0,5461 g	C _{Fe} = 12,74 C _{Cl} = 16,18 C _H = 1,81 C _O = 14,61 C _{Ni} = 54,61
-5-	0,6808	FeCl₂.4H₂O		
		m _{Fe} = 0,1911 g m _{Cl} = 0,2427 g m _H = 0,0272 g m _O = 0,2191 g		
-6-	1	FeCl₂.4H₂O + Ni		FeCl₂.4H₂O + Ni
		m _{Fe} = 0,1911 g m _{Cl} = 0,2427 g m _H = 0,0272 g m _O = 0,2191 g	m _{Ni} = 0,3192 g	C _{Fe} = 19,11 C _{Cl} = 24,27 C _H = 2,72 C _O = 21,91 C _{Ni} = 31,92
-7-	0,9078	FeCl₂.4H₂O		
		m _{Fe} = 0,2549 g m _{Cl} = 0,3237 g m _H = 0,0363 g m _O = 0,2922 g		
-8-	1	FeCl₂.4H₂O + Ni		FeCl₂.4H₂O + Ni
		m _{Fe} = 0,2549 g m _{Cl} = 0,3237 g m _H = 0,0363 g m _O = 0,2922 g	m _{Ni} = 0,0922 g	C _{Fe} = 25,49 C _{Cl} = 32,37 C _H = 3,63 C _O = 29,22 C _{Ni} = 9,22

2.2.2.2 Les conditions d'analyse :

Tous les échantillons ont été analysés par l'application « Omnian air » sélectionnée par le programme du pilotage Epsilon 3, pendant 8 minutes pour chaque échantillon.

3. Conclusion :

Ce chapitre a été consacré pour la description du dispositif expérimental, et la méthode du travail. Le dispositif est un spectromètre à rayon X, d'un tube d'énergie de 50 KeV maximum, et d'un détecteur à dérive au silicium refroidit à effet Peltier. Pour la calibration du dispositif nous avons procédé à l'analyse de dix (10) échantillons standards, et nous avons tracé l'intensité, la sensibilité et les limites de détection des éléments en fonction de leurs masses. Dans le but de voir les effets inter-éléments nous avons préparé d'une part, quatre (04) échantillons à partir du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de masses différentes, et d'autre part les mêmes masses du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mais avec des proportions différentes du Ni.

Chapitre IV :

Résultats et discussion

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

Après avoir analysé tous les échantillons préparés avec la spectrométrie de fluorescence X dans les mêmes conditions. Nous avons obtenu les résultats sous forme de spectre et des valeurs directes des intensités. Les résultats obtenus pour l'échantillon -1- est représenté sur la figure 55.

Un spectre typique XRF relatif à $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$ est montré sur la figure 55.

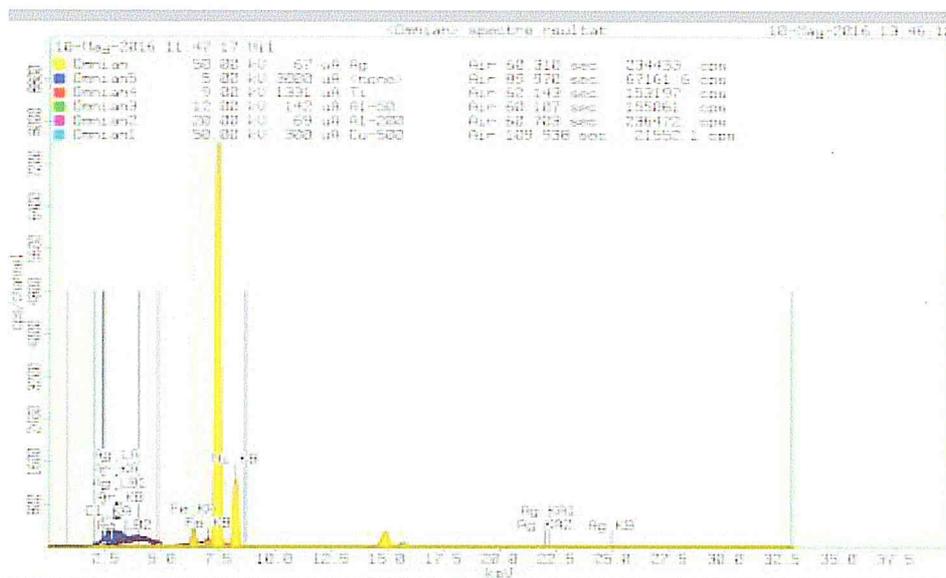


Figure 55: Le spectre XRF relatif à l'échantillon : $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$.

Nous remarquons qu'il existe une différence entre les intensités du même élément entre deux échantillons malgré qu'on ait préparé les mêmes masses de cet élément pour les deux échantillons (voir tableau 8).

Tableau 8 : Les intensités données par XRF.

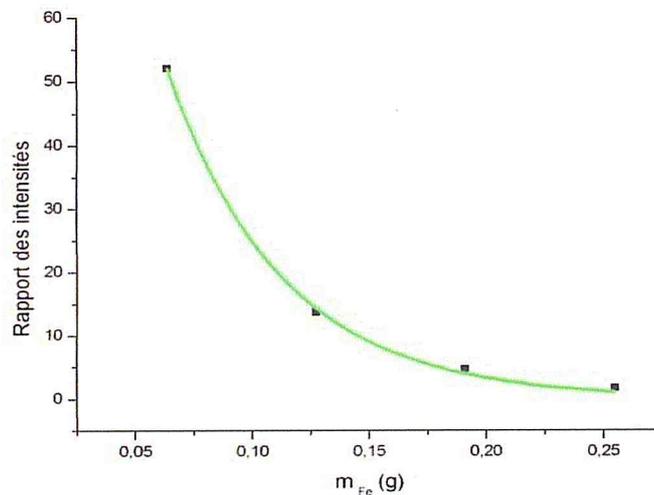
Echantillon	Intensités (cps)		
	Fe	Cl	Ni
-1-	115653,3	55852,49	
-2-	2220,366	1338,074	115802,2
-3-	115806,7	55870,53	
-4-	8438,629	10643,12	108848,5
-5-	116319,6	57160,30	

-6-	24876,92	34707,58	89533,23
-7-	116590,9	57208,65	
-8-	69529,59	55438,1	41086,63

Par exemple : L'intensité du Fer dans l'échantillon -1- est égale à 115653,3 cps, par contre dans l'échantillon -2- elle est de 2220,366 cps malgré qu'on a les mêmes masses du Fer dans les deux échantillons. Ceci est du essentiellement, à l'effet d'absorption suite à l'augmentation de la masse de l'échantillon.

La figure 56 représente le rapport des intensités de la raie K du Fer dans le $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ seul, et avec Nickel en fonction de la masse du Fer. L'allure de la courbe suit une loi exponentielle et donne la valeur expérimentale du coefficient d'absorption du Fer pour l'énergie primaire qui n'est pas loin de sa valeur théorique (voir chapitre II).

$$\mu_{\text{Fe expé}}(E_n) = 20,41 \text{ cm}^2/\text{g}, \mu_{\text{Fe théo}}(E_n) = 20,94 \text{ cm}^2/\text{g}.$$



$$I_{\text{Fe}}/I_{\text{FeNi}} = 189,45775 \exp(-20,41X)$$

$$R^2 = 0,99923$$

Figure 56 : Le rapport des intensités du Fer ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ seul, et avec Ni) en fonction de la masse du Fer.

1. Calcul théorique du facteur d'accroissement du Fer :

Le facteur d'accroissement donné par l'équation I-18 est calculé en injectant les expressions des rendements de fluorescence X et les sauts, donnés respectivement par I-19 et I-20 pour le Fer, le Chlore et le Nickel (tableau 9).

Tableau 9 : Le rendement de fluorescence et le saut d'absorption.

Elément	Rendement de Fluorescence X (w_K)	Saut d'absorption (r_K)
Fe	0,3264	75578,658
Cl	0,0811	20906,484
Ni	0,3925	94538,042

Tous les coefficients d'absorption massique des éléments qui rentrent dans la formule d'accroissement ont été calculés dans le chapitre II (voir tableau3).

A partir de l'équation I-15, nous avons calculé les coefficients d'absorption massique des échantillons (tableau 10).

Tableau 10 : Les coefficients d'absorption massique des échantillons

Echantillon	$\mu_s(E_n)$ (cm^2/g)	$\mu_s(E_{Fe})$ (cm^2/g)	$\mu_s(E_{Cl})$ (cm^2/g)	$\mu_s(E_{Ni})$ (cm^2/g)
-2-	21,329	91,92	863,49	81,146
-4-	17,505	93,8959	725,795	103,1017
-6-	13,685	95,8699	588,1736	125,0618
-8-	9,8645	97,8645	450,5825	147,0679

Sachant que les angles d'excitation et de détection $\psi_1 = \psi_2 = 45^\circ$, on donne les valeurs calculées du facteur d'accroissement du Fer suivantes (tableau 11) :

Tableau 11 : Les valeurs des facteurs d'accroissement de Fer calculés.

Echantillon	Facteur d'accroissement $H_{Fe}(E_n)$ (%)
-2-	21,89
-4-	12,91
-6-	9,96
-8-	2,66

2. Facteur d'accroissement expérimental:

Le facteur d'accroissement Fer/Nickel mesuré est dépendant de l'intensité du Fer pour Le $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (seul et avec Nickel) et de l'absorption selon la formule.

$$H_{Fe} = \frac{I_{Fe}(Fe) \cdot A_{Fe}}{I_{Fe}(Fe+Ni)} \quad \text{IV-1}$$

avec :

$I_{Fe}(Fe)$: l'intensité du Fer dans les échantillons du $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

$I_{Fe}(Fe + Ni)$: l'intensité du Fer dans les échantillons du $FeCl_2 \cdot 4H_2O + Ni$.

A_{Fe} : le facteur d'absorption du Fer.

2.1 Calcul des facteurs d'absorption :

Selon la formule du facteur d'absorption donnée par l'équation I-13 et les valeurs coefficients d'absorption massique des échantillons données par le tableau 8, nous avons calculé les facteurs d'absorption (tableau 12).

Tableau 12 : Les valeurs des facteurs d'absorption.

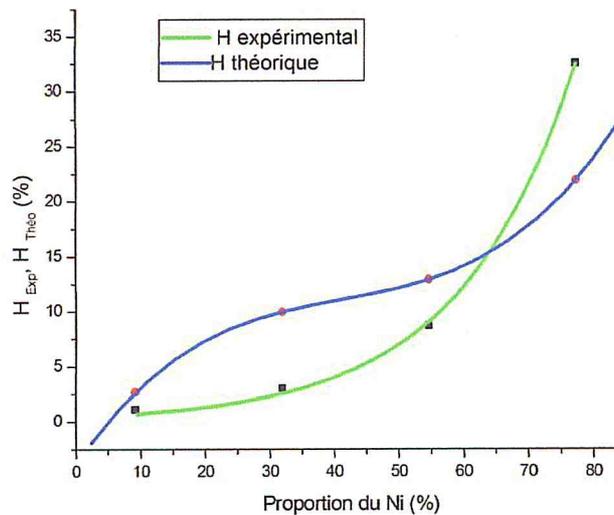
Echantillon	Facteur d'absorption $A(E_n, E_{Fe})$ (%)
-2-	0,62
-4-	0,63
-6-	0,64
-8-	0,65

Les valeurs expérimentales du facteur d'accroissement du Fe/Ni sont représentées dans le tableau 13:

Tableau 13 : Les valeurs des facteurs d'accroissement de Fe/Ni.

Echantillon	Facteur d'accroissement $H_{Fe}(E_n)$ (%)
-2-	32,52
-4-	8,71
-6-	3,02
-8-	1,10

3. Discussion de l'accroissement Théorique et expérimental du Fer en fonction de la masse du Nickel :



$$H_{théo} = -3,92446 + 0,87107 * X - 0,01838 * X^2 + 1,47917 * 10^{-4} * X^3$$

$$R^2 = 1$$

$$H_{expé} = 0,4223 \exp\left(\frac{X}{17,80427}\right)$$

$$R^2 = 0,99917$$

Figure 57 : L'accroissement (expérimental et théorique) du Fer en fonction de la masse du Nickel.

L'idée représentée par la figure 57 est l'augmentation de l'accroissement du Fer (soit expérimental ou théorique) en fonction de la masse du Nickel; basant sur la théorie d'influence du Nickel sur le Fer par accroissement de la raie caractéristique de ce dernier. En effet plus le Nickel est présent dans l'échantillon, plus l'accroissement du Fer augmente. Car le Fer subit une double excitation ; la première provient du tube à rayons X, et la deuxième vient du rayonnement caractéristique d'émission du Nickel.

4. Conclusion :

La comparaison entre les résultats obtenus pour les échantillons avec les mêmes masses de Fer montre l'influence de l'augmentation de l'épaisseur d'échantillon sur l'intensité obtenue. Le facteur d'accroissement du Fer a été calculé théoriquement en se basant sur son expression, et après avoir calculé les coefficients d'absorption massique, les rendements de fluorescence et les sauts d'absorption des éléments présents dans les échantillons. En se basant sur les résultats d'intensité obtenue, nous avons retrouvé les valeurs expérimentales des coefficients d'accroissement du Fer.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce présent travail a été effectué au niveau du laboratoire de physique fondamentale et appliquée sur l'étude des effets inter-éléments pour l'analyse XRF. L'objectif principal de l'étude en question est de comprendre les effets de matrices (absorption et effet d'accroissement) de manière théorique et expérimentale ainsi l'influence de ces paramètres sur l'analyse quantitative.

L'organisation de ce travail était scindée en deux parties :

- ✓ Une partie théorique contenant les deux premiers chapitres, qui servait comme bases théoriques de la technique, et un calcul théorique des coefficients d'absorption massique des éléments présents dans les échantillons. Ces coefficients ont été utilisés dans la deuxième partie pour le calcul des facteurs d'absorption et d'accroissement.
- ✓ Une partie expérimentale, décrivant le matériel et les méthodes utilisées pour la réalisation des expériences. L'étude expérimentale a été faite en deux étapes ; la première a concerné la calibration du dispositif, en analysant dix (10) échantillons standards avec différentes masses, ensuite, nous avons déterminé le facteur de sensibilité, et la limite de détection. La deuxième, nous l'avons consacré à la mesure du facteur d'accroissement du Fer /Nickel ; c'est pour cela qu'on a analysé huit (08) autres échantillons (quatre contenant du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ seul et quatre contenant les mêmes quantités de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ plus le Nickel) avec différentes masses.

En se basant sur les résultats obtenus, nous avons calculé le facteur d'accroissement du Fer par le Nickel théoriquement et expérimentalement.

Le travail réalisé est une voie de recherche à explorer. L'étude reste à compléter, à revoir la concordance de la théorie avec l'expérience et enfin améliorer le développement de la méthode des paramètres fondamentaux.

Sur le plan d'apprentissage, le stage accompli dans le cadre de la préparation de ce mémoire au laboratoire FUNDAPL m'a permis de comprendre de manière pertinente par la manipulation de l'appareillage, ce que nous avons appris lors de notre cursus universitaire. En plus, la méthodologie adoptée, nous a initié à la recherche de manière significative à un point qu'on se sent prêt pour un travail plus poussé dans le cadre de la recherche scientifique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] R. Zeisler, V.P. Guinn. Nucl. Analyt. Methods Life Scien. NJ (1990).
- [2] S. Morita. Int. J. PIXE2 1 (1992).
- [3] S.A.E. Johanson. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B75, pg 589 (1993).
- [4] K. S. A. Aldroobi, A. Shukri, S. Bauk, E. M. Abdel Munem, A. M. A. Abuarra. Determination of arsenic and mercury level in scalp hair from a selected population in Penang, Malaysia using XRF technique. Radiation Physics and Chemistry 91 (2013).
- [5] R. E. Van Grieken, et A. Markowicz. Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc. New York (2002).
- [6] Anonyme. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. Axe "Génie des Procédés", centre SPIN. Ecole des Mines de Saint Etienne, pgs 9-48.
- [7] D. Benoit, F. Grillon, F. Maurice. N. Roinel, J. Ruste, et R. Tixier. Microanalyse par sonde électronique : Spectrométrie de rayons x. Association nationale de la recherche technique, pgs (A-3, A-8). Paris (1987).
- [8] M. Santiago. Basic concepts of X-ray fluorescence. X-ray / Microanalysis laboratory, University of Puerto Rico-Mayaguez Campus, pg 8.
- [9] B. Arezki. XRF: X-Ray Fluorescence: Energy-Dispersive analysis (EDXRF). Advanced Physics Laboratory, pgs 7-10.
- [10] R. Gullayanon. A calibration methodology for energy dispersive x-ray fluorescence measurements based upon synthetically generated reference spectra. Thèse de doctorat Institut de technologies, pg 10 (Décembre 2011).
- [11] P. Brouwer. Theory of XRF Getting acquainted with the principles. PANalytical B.V, pgs 16-29 (2010).
- [12] A. Mansouri. Détermination du taux des oligoéléments sélénium et zinc dans le cheveu des patients atteints par le psoriasis au moyen de la spectrométrie par fluorescence X et de l'activation neutronique instrumentale. Thèse de doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, pg 38 (2014).
- [13] S. Gutierrez. Spectrométrie de fluorescence X. Université de Sherbrooke, Quebec (2009).
- [14] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, et J. Michael. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum Press, États-Unis, pg 695 (1992).

Références bibliographiques

- [15] P. Quinn. Quantification de minéraux dans des comprimés pharmaceutiques de multivitamines par XRF et LIBS. Mémoire de maîtrise en Génie pharmaceutique – Développement et implantation de PAT. Université de Sherbrooke, Quebec Canada, pgs 16-17 (Mars 2015).
- [16] R. Sitko, et B. Zawisza. Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry. Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, University of Silesia Poland, pg 142. (2012).
- [17] V. Thomsen. Basic Fundamental Parameters in X-Ray Fluorescence. Spectroscopy 22(5), pgs 46-47 (Mai 2007).
- [18] M. E. A. Benamar. Les techniques XRF et PIXE. Applications. Journées d'Etudes sur la Physique et les Techniques Nucléaires, COMENA-CDTN, Alger pg 86 (1999).
- [19] M. Quintin, C. Riandey, A. M. de Kersabiec et M. Pinta. Effets de matrice comparés dans l'analyse des silicates Par spectrométrie d'émission, d'absorption atomique et de fluorescence x. Analisis - vol. 2 - n d 7, pgs 516-530 (juillet-aout 1973).
- [20] A. Rahmani. Analyses élémentaires par fluorescence de rayons x - application a la géochimie et aux sciences de l'environnement. Thèse doctorat en Physique de la matière et du rayonnement. Université moulay ismail. Meknes. pgs 61-62 (Mars 2002).
- [21] M. E. A. Benamar. Techniques nucléaires de microanalyses Baie d'Alger, entre pollution et enjeux sanitaires, Office des publications universitaires, pg 25 (2002).
- [22] A. Tchanchane, M. E. A. Benamar, I. Toumert, et S. Tobbeche. Quantitative schemes in energy dispersive X -ray fluorescence implemented in the QXAS Package. Alg. Rer Nucl. Sci., vol. 4, N° 2 pgs 69-78 (2002).
- [23] M. E. A. Benamar. Analyse des éléments métalliques dans des matrices biologique au moyen des techniques nucléaires. Cours enseigné en 1999 aux ingénieurs du COMENA, mise à jour en 2010/2011 pour les étudiants master II chimie- Faculté des sciences, Université Blida-1-, pgs 2-3 (2011).
- [24] A. Gaddal Falih. Absorption and enhancement corrections using XRF analysis of some chemical samples. Thèse présentée pour le degré M.Sc en physique. Faculté des sciences, université de Khartoum, pgs 10-12 (Juin 1996).
- [25] M. E. A. Benamar. Applications des techniques nucléaires de microanalyse à l'étude de la pollution du milieu marin et au dosage du sélénium dans les produits alimentaires. Thèse de Doctorat d'Etat en sciences nucléaires. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène. Pgs 11-12 (1999).

Références bibliographiques

- [26] J. Giroud, J. C. Lampert et A. Lallier. Analyse par fluorescence de rayons X des minerais de fer agglomérés Lorrains avec correction des effets interéléments et de perte au feu. *Analisis* 5 n° 8, pg 10 (1977).
- [27] C. Plazanet. Application de la fluorescence X portable et en ligne dans l'industrie des métaux non ferreux sur échantillons miniers et métallurgiques. éd. GAMS Communication J4 au 4^{ème} congrès de chimie analytique, 36^{ème} congrès du GAMS déc. Paris (1986).
- [28] N. Corps, et P. Rolland. La spectrométrie de fluorescence X par dispersion d'énergie. *Analisis* 16 n° 7, pg XXXII (1988).
- [29] G. I. Christiansz et coll. Characterization of II-VI semiconductor compounds grown by metallo-organic chemical vapour deposition. *X-Ray Spectrometry* 19, pg 79 (1990).
- [30] M. Petrakakis, P. Boesch, et W. Hardi. Analyse simultanée de plomb et de brome dans l'essence par fluorescence X à dispersion d'énergie. Utilisation d'une nouvelle méthode pour le dépouillement des spectres. *Analisis* 13 n° 6, p. 84-85 (1983).
- [31] S. Boufas. Synthèse et étude structurale de composés à base d'étain ii et d'étain iv. Thèse Magister en chimie. Université MENTOURI de Constantine, pgs 37-38 (2004).
- [32] M. Bettinelli et P. Taina. Rapid analysis of coal fly ash by X-ray Spectroscopy, *19 n° 5*, pg 227 (1990).
- [33] G. Bologne et J. C. Duchesne. Analyse des roches silicatées par spectrométrie de fluorescence x : précision et exactitude. *Professional paper* 5 n° 249, pgs 1-11 (1991).
- [34] K. S. A. Aldroobi, A. Shukri, S. Bauk, E. M. Abdel Munem, A. M. A. Abuarra Determination of arsenic and mercury level in scalp hair from a selected population in Penang, Malaysia using XRF technique. *Radiation Physics and Chemistry* 91. (2013).
- [35] R. Bardet. Coefficients d'atténuation massique des rayons X Rendement d'une diode semi-conductrice. Association euratom-cea. Département de physique du plasma et de la fusion contrôlée. Service IGn, centre d'études nucléaires 85 X - 3S04I GRENOBLE CEBEX, pgs 5-7.
- [36] J. H. Hubbell. Photon Cross Sections, Attenuation coefficients, and Energy Absorption Coefficients From 10KeV to 100 GeV. National Standard Reference Data System (NSRDS), National Bureau of Standards U.S, Library of congress catalog card N° 73-600412, pg 17 (Aout 1969).

Références bibliographiques

- [37] **Henri Joffre, Lucien Pages.** Coefficients d'atténuation massique et d'absorption massique en énergie pour les photons de 10 KeV à 10 MeV. Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, rapport CEA-R-3655. Service central de documentation du C. E. A, pgs 30-32 France (1968).
- [38] **The Analytical X-ray Company.** Guide d'utilisation EPSILON 3. The Analytical X-ray Company pgs (2-5, 7-12) Pays Bas (Novembre 2010).

Annexes

Annexe A L'effet Peltier

Cet effet a été découvert par Jean-Charles PELTIER en 1834, il peut être aussi appelé l'effet thermoélectrique. C'est un phénomène physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique. Il se produit dans des matériaux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions (contacts). Un refroidisseur Peltier, chauffage ou thermoélectrique pompe à chaleur est un actif à l'état solide qui transfère la chaleur d'un côté de l'appareil à l'autre, avec une consommation d'énergie électrique, selon la direction du courant. Cet effet peut être utilisé soit pour le chauffage ou pour le refroidissement, bien que dans la pratique, l'application principale est le refroidissement.

Annexe B Fiche de sécurité du FeCl₂ Chlorure de Fer II tétrahydraté

Autres noms : Fer (ferreux) chlorure à 4 molécules d'eau. FeCl₂ · 4H₂O
M : 198,81
Pureté min. : 98 %
Sol. (H₂O) : ~ 1600 g/L (10 °C)
Sol. (Ethanol) : soluble
Stockage hors lumière.
Cristaux vert pâle, déliquescents. Soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Danger



Mention de danger (Risques) :

H318 : Provoque des lésions oculaires graves.

-H302 : Nocif en cas d'ingestion.

-H315 : Provoque une irritation cutanée.

Conseils de prudence (Sécurité) :

P102 : Tenir hors de portée des enfants.



P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage.

P305+P351+P338+P310+P321 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX :

Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes.

Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin. Traitement spécifique.

P302+P352 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: laver abondamment à l'eau et au savon.

CAS 013478-10-9

Annexe C

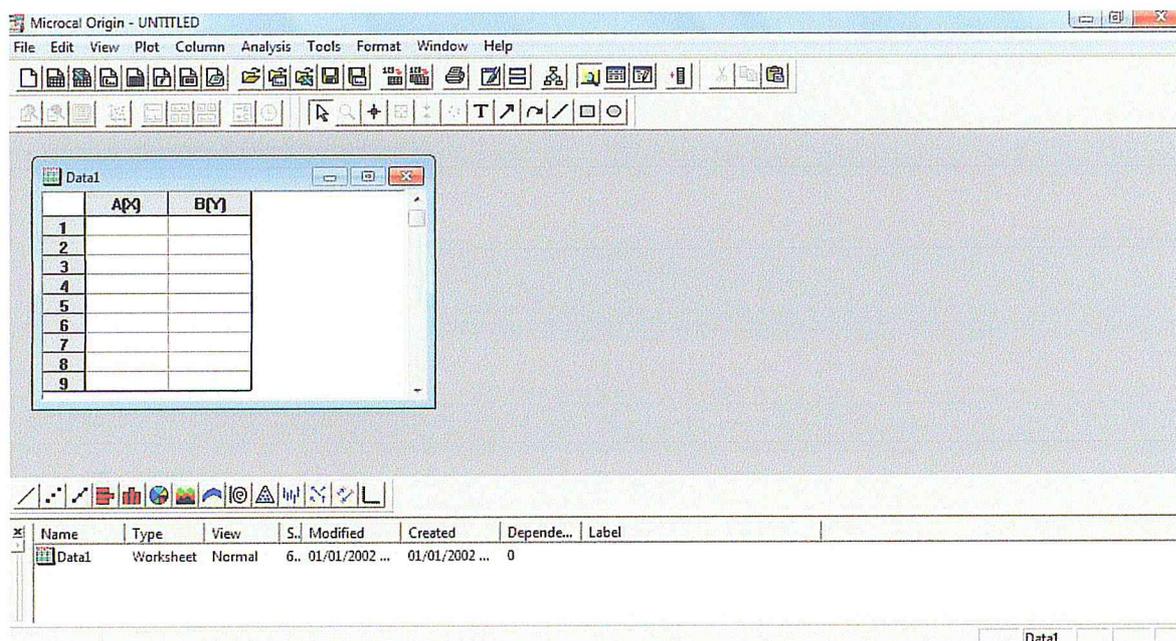
Le Mylar

Le mylar appelé aussi **BoPET** (Biaxially-oriented Polyethylene terephthalate), un film polyester fabriqué à partir du polyéthylène terephthalate étiré. Il est utilisé pour sa haute résistance à la traction, sa stabilité chimique et dimensionnelle, la transparence, la réflectivité, les propriétés de barrière de gaz et de l'arome, et d'isolation électrique. Sa formule brute est $C_{10}H_8O_4$ mais peut contenir des impuretés sous forme de Ca, P, Sb, Fe, et Zn.

Annexe D

Le logiciel Origin

Un outil complet d'analyse de données et de mise en forme graphique qui fournit tout un éventail de fonctionnalités pour satisfaire aux exigences de qualité et aux besoins spécifiques de la communauté scientifique (chercheurs, ingénieurs, ...).



Annexe E

Le logiciel Epsilon 3

Les fonctionnalités de bases de ce programme sont : L'entrée des coordonnées de l'échantillon (nom, poids, position sur le passeur d'échantillon...), le lancement d'analyse, la récupération des résultats sous forme d'un tableau ou d'un spectre.

