

Détermination de la composition chimique d'un échantillon de laiton à l'aide de l'analyse par fluorescence X

Objectifs expérimentaux

- Relevé du spectre de fluorescence X d'un échantillon de laiton.
- Détermination des pourcentages massiques des différents constituants de l'alliage.

Notions de base

A l'irradiation d'un échantillon avec des photons X hautement énergétiques, celui-ci émet des raies X caractéristiques dont l'énergie dépend du numéro atomique de l'élément du matériau échantillon. Cette subordination (la loi de Moseley) a été étudiée avec les spectres de fluorescence X de plusieurs éléments dans les fiches d'expériences de physique LD P6.3.5.4 et P6.3.5.5.

Lorsque l'échantillon en question représente un composé ou un mélange chimique, son spectre de fluorescence est lui aussi de nature complexe. Comme les couches électroniques intérieures entre lesquelles ont lieu les transitions X ne sont pas prises en compte dans la liaison chimique, les raies caractéristiques sont elles aussi largement *indépendantes de la liaison chimique de l'élément*. C'est ainsi que les spectres de fluorescence X d'un composé chimique sont dans une première approximation une superposition des spectres de ses constituants.

Pour l'analyse qualitative de la composition chimique d'un échantillon, on commence par assigner aux éléments tous les pics présents dans le spectre de fluorescence. Ceci est réalisé à l'aide des valeurs du tableau pour les énergies des raies caractéristiques. Pour l'assignation, le « modèle » de chaque série spectrale est également considéré : c'est ainsi qu'avec la raie $K\alpha$, la raie $K\beta$ d'intensité plus faible (env. 5 à 10 fois) doit aussi être présente dans le spectre ; la raie $L\alpha$ apparaît accompagnée de la raie $L\beta$ d'intensité similaire et la raie $L\gamma$ de plus faible intensité.

Les affirmations concernant les pourcentages relatifs de chacun des éléments du composé peuvent être faites à l'appui des intensités relatives de leurs raies de fluorescence.

Pour une analyse quantitative, il faut par contre tenir compte d'une multitude d'autres facteurs qui influencent la relation entre les intensités des raies de différents éléments. C'est ainsi par ex. que les effets de matrice jouent un grand rôle, sachant que par « matrice », on entend l'environnement phy-

sique et chimique de l'élément à étudier. La qualité de la surface et les propriétés géométriques de l'échantillon doivent aussi être considérées. A cela s'ajoute l'impact du système de mesure tel que la probabilité de réponse du détecteur et le temps mort.

Comme l'intensité du pic dépend non seulement de la concentration de l'élément mais aussi de la position de ses arêtes d'absorption par rapport au spectre d'excitation, les effets de matrice surviennent aussi à cause de l'absorption (notamment l'absorption par les arêtes) du rayonnement primaire par les autres éléments du composé. Le rayonnement de fluorescence de l'élément à analyser est lui aussi en partie fortement absorbé par la matrice avant qu'il ne parvienne au détecteur.

Dans cette expérience, il s'agit de procéder à l'analyse quantitative de la composition chimique d'un échantillon de laiton contenant du plomb. Les constituants de cet alliage ont déjà été identifiés dans la fiche d'expérience de physique LD P7.5.1.1. Les effets de matrice ne sont pas pris en compte.

Pour calculer les pourcentages massiques, on exploite le fait que la hauteur d'un pic est proportionnelle au nombre n des atomes rayonnants. Dans le spectre de référence, ce nombre n_0 est déterminé par la densité de la substance ρ , son poids atomique A , la surface irradiée S et l'épaisseur effective d de la couche radiographiée :

$$n_0 = S \cdot d \cdot \frac{\rho}{A}$$

Pour le nombre d'atomes de chaque sorte dans l'alliage, l'expression

$$n = n_0 \cdot \frac{H}{H_0} = V \cdot \frac{\rho}{A} \cdot \frac{H}{H_0}$$

peut être utilisée dans une première approximation, avec H et H_0 les hauteurs des pics correspondants dans le spectre à

Matériel

1 appareil à rayons X avec tube à rayons X Mo et goniomètre ou	554 811
1 appareil à rayons X avec tube à rayons X Cu et goniomètre	
1 détecteur d'énergie de rayonnement X	559 938
1 jeu de cibles Alliages	554 848
1 jeu de cibles Raies de fluorescence K	554 844
1 jeu de cibles Raies de fluorescence L	554 846
1 Sensor-CASSY	524 010
1 adaptateur AMC	524 058
1 CASSY Lab	524 200
1 câble HF, 1 m	501 02
1 PC avec Windows 98/2000 ou version plus récente	

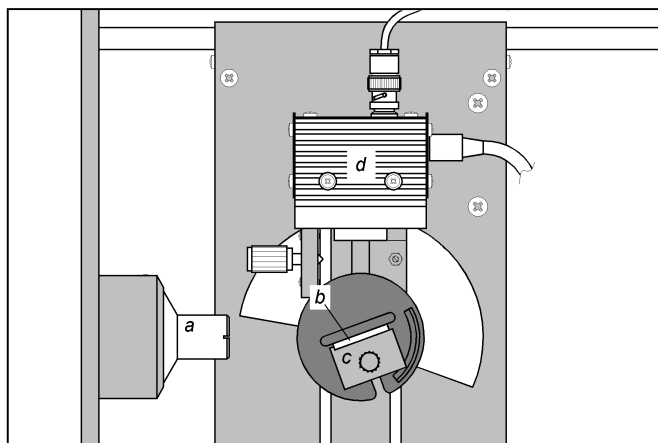


Fig. 1 : Montage expérimental : a – collimateur, b – cible, c – support pour cible, d – détecteur.

analyser ou dans le spectre de référence, $V=S \cdot d$ le volume irradié. Le pourcentage massique C_i de l'élément numéro i de l'alliage est ainsi exprimé par

$$C_i = \frac{n_i \cdot A_i}{\sum_i n_i \cdot A_i} = \frac{\rho_i \cdot \frac{H_i}{H_{0i}}}{\sum_i \rho_i \cdot \frac{H_i}{H_{0i}}} \quad (I)$$

L'appareil à rayons X est conforme, de par sa conception et construction, à un dispositif à rayons X destiné à l'enseignement et à un appareil de protection intégrale répondant aux réglementations sur les rayons X. Il est homologué comme appareil à rayons X à l'usage des établissements scolaires et comme appareil de protection intégrale conformément au règlement allemand sur la radioprotection (NW 807 / 97 Rö).

Grâce aux dispositifs de protection et de blindage intégrés en usine, le taux de dose hors de l'appareil à rayons X est réduit à moins de $1 \mu\text{Sv/h}$, soit une valeur d'un ordre de grandeur correspondant à la dose d'irradiation naturelle.

■ Vérifier le bon état de l'appareil à rayons X avant de le mettre en marche et contrôler la coupure de la haute tension à l'ouverture des portes coulissantes (voir mode d'emploi de l'appareil à rayons X).

■ Tenir l'appareil à rayons X à l'abri des personnes non autorisées.

Éviter toute surchauffe de l'anode dans le tube à rayons X.

■ A la mise en marche de l'appareil à rayons X, vérifier le bon fonctionnement du ventilateur dans la partie tube.

Le goniomètre est exclusivement réglé par le biais de moteurs pas à pas électriques.

■ Ne pas bloquer le bras de cible ni le bras de capteur du goniomètre et ne pas forcer pour en modifier le réglage.


Montage

Le montage expérimental est représenté à la fig. 1.

- Faire passer le câble de raccordement de l'alimentation portable à travers le canal vide de l'appareil à rayons X et le brancher à la douille Mini DIN du détecteur d'énergie de rayonnement X.
- Fixer le porte-capteur avec le détecteur d'énergie de rayonnement X monté au bras de capteur du goniomètre.
- Connecter la sortie du signal du détecteur d'énergie de rayonnement X à la douille BNC SIGNAL IN de l'appareil à rayons X.
- Faire en sorte que le câble de raccordement soit inséré sur une longueur suffisante pour permettre le pivotement complet du bras de capteur.
- Appuyer sur le bouton-poussoir SENSOR et régler manuellement l'angle du capteur sur 90° à l'aide du bouton de réglage ADJUST.
- Brancher le Sensor-CASSY à l'ordinateur et enficher l'adaptateur AMC.
- Connecter la sortie SIGNAL OUT de la zone de connexion de l'appareil à rayons X à l'adaptateur AMC à l'aide du câble BNC.
- Régler respectivement sur 5 à 6 cm la distance entre la fente du collimateur et l'axe de rotation ainsi que celle entre l'axe de rotation et la fenêtre d'entrée du détecteur d'énergie de rayonnement X.
- Placer la cible 3 (laiton contenant du plomb) du jeu de cibles Alliages sur le support pour cible.
- Appuyer sur le bouton-poussoir TARGET puis régler manuellement l'angle de la cible sur 45° avec le bouton de réglage ADJUST.

Réalisation

- Brancher l'alimentation portable au réseau (le témoin lumineux passe au « vert » au bout d'env. 2 min et le détecteur d'énergie de rayonnement X est opérationnel).
- Appeler CASSY Lab et régler les paramètres de mesure « mesure multicanal, 512 canaux, impulsions négatives, gain = -2,5, durée de la mesure = 180 s ».

- Régler une haute tension du tube $U = 35$ kV, un courant d'émission $I = 1$ mA et brancher la haute tension.
- Lancer le relevé du spectre avec  ou la touche F9.
- Relever ensuite les spectres pour les cibles Cu, Zn et Pb des jeux de cibles Raies de fluorescence K ou L.
- Enregistrer toute la mesure sous un nom explicite.

Exemple de mesure

Les spectres relevés sont représentés sur les fig. 2a-d.

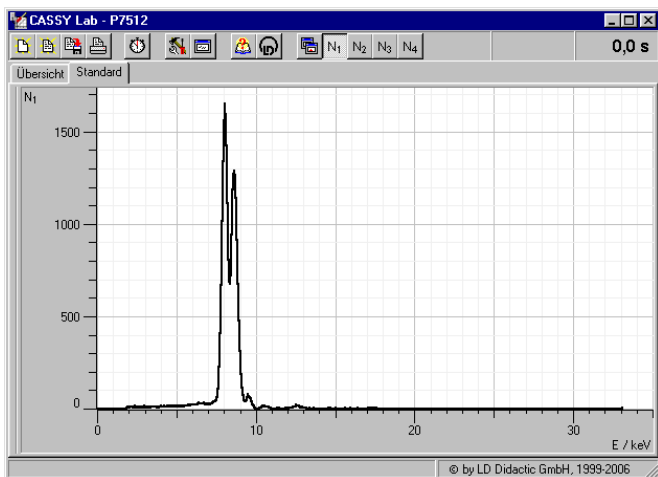


Fig.2a Spectre de fluorescence du lait.

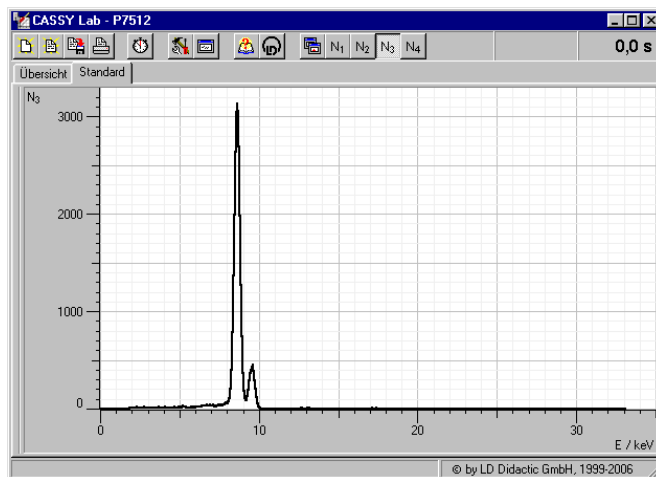


Fig.2c Spectre de fluorescence du zinc (spectre de référence).

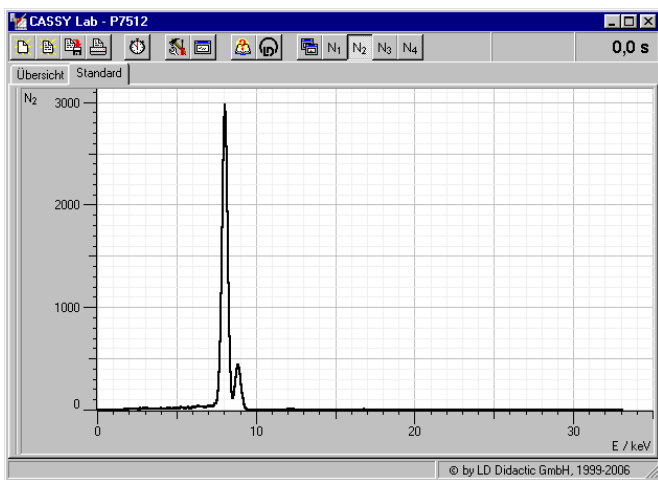


Fig.2b Spectre de fluorescence du cuivre (spectre de référence).

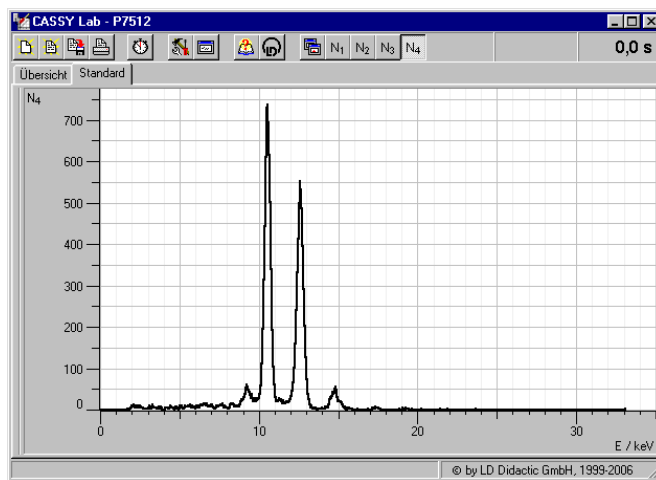


Fig.2d Spectre de fluorescence du plomb (spectre de référence).

Exploitation

a) Etalonnage énergétique des spectres

L'étalonnage énergétique est réalisé sur les spectres du cuivre et du plomb à partir des spectres de référence.

- Ouvrir la fenêtre de dialogue « Etalonnage énergétique » avec Alt+E, sélectionner « Etalonnage énergétique global » et inscrire les énergies de la raie $K\alpha$ du Cu (8,04 keV) et de la raie $L\alpha$ du Pb (10,56 keV).
- Sélectionner le point de menu « Autres exploitations » → « Calcul valeur principale du pic » dans le menu déroulant de la fenêtre du graphe, marquer la raie $K\alpha$ du Cu et inscrire le résultat dans la fenêtre de dialogue « Etalonnage énergétique ».
- Déterminer ensuite le centre de gravité de la raie $L\alpha$ du Pb puis l'inscrire.

b) Identification des raies dans le spectre du lait

Pour l'identification et le marquage des raies (voir fig. 3a)

- Sélectionner le point de menu « Energie des rayons X » dans le menu déroulant de la fenêtre du graphe.
- Cliquer sur le symbole de l'élément Cu puis sur le bouton « Appliquer ».
- Tracer ensuite les raies du zinc (Zn) et du plomb (Pb).

Il s'avère que le deuxième grand pic du spectre est constitué de deux raies non décomposées : $K\alpha$ du Zn et $K\beta$ du Cu. La raie $K\alpha$ du Cu est en partie superposée avec la raie $K\alpha$ du Zn.

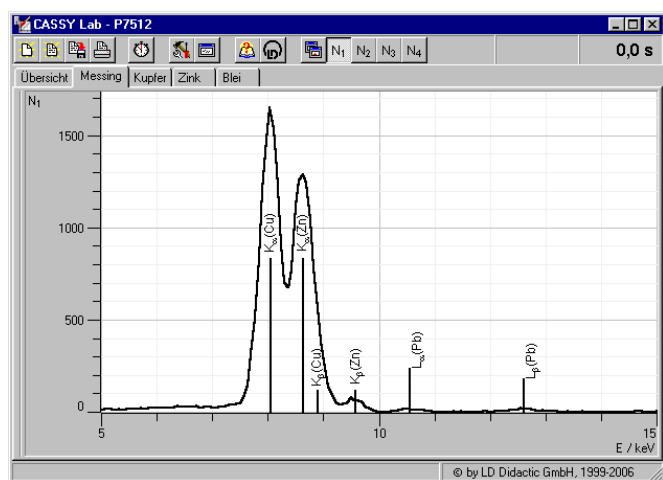


Fig. 3a Spectre de fluorescence de l'échantillon de lait avec les raies identifiées des constituants de l'alliage.

c) Déploiement des raies superposées dans le spectre de fluorescence de l'échantillon de lait

Les pourcentages massiques des constituants de l'alliage sont calculés par comparaison des hauteurs des raies les plus fortes du spectre de fluorescence du lait et des spectres de référence. Ces raies sont : la raie $K\alpha$ du cuivre, la raie $K\alpha$ du zinc et la raie $L\alpha$ du plomb.

Pour la détermination des hauteurs de la raie $K\alpha$ du Cu et de la raie $K\alpha$ du zinc, le spectre de fluorescence du lait doit être déployé dans le domaine d'énergie de 7,5 keV à 9,1 keV. Pour ce faire, le spectre est adapté dans ce domaine avec

trois courbes de Gauss de même largeur pour les énergies connues des raies $K\alpha$ du Cu ($E = 8,04$ keV), $K\beta$ du Cu (8,91 keV) et $K\alpha$ du Zn (8,64 keV).

- Sélectionner le point de menu « Autres exploitations » → « Courbes de Gauss d'énergie prédéfinie » dans le menu déroulant de la fenêtre du graphe.
- Marquer des points de mesure dans le domaine d'énergie de 7,5 keV à 9,1 keV (sans la raie $L\alpha$ du Pb).

Le résultat est un contour adapté du spectre de fluorescence (voir fig. 3b). Les valeurs finales des paramètres sont disponibles dans la ligne d'état et doivent être reportées dans un tableau (H au tab.1).

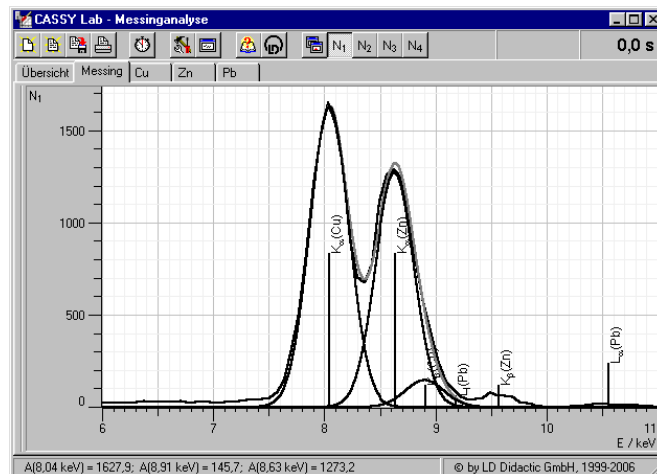


Fig. 3b Résultat de l'adaptation du spectre de fluorescence du lait avec trois courbes de Gauss (raies) d'énergie prédéfinie.

Pour déterminer la hauteur de la raie $L\alpha$ du plomb dans le spectre de fluorescence de l'échantillon de lait, on adapte celle-ci avec une courbe de Gauss.

- Sélectionner le point de menu « Autres exploitations » → « Adapter les courbes de Gauss » (Alt+G) dans le menu déroulant de la fenêtre du graphe.
- Marquer la raie $L\alpha$ du Pb (domaine d'énergie de 10 keV à 11,5 keV).
- Inscrire le résultat (A_1) dans le tab. 1 (H).

d) Détermination des hauteurs des raies dans les spectres de référence

- Sélectionner le point de menu « Autres exploitations » → « Adapter les courbes de Gauss » (Alt+G) dans le menu déroulant de la fenêtre du graphe.
- Marquer la raie $K\alpha$ du Cu dans le spectre de référence.
- Inscrire le résultat (A_1) dans le tab. 1 (H_0).
- Déterminer ensuite les hauteurs de la raie $K\alpha$ du Zn et de la raie $L\alpha$ du Pb dans leurs spectres de référence et inscrire les valeurs obtenues dans le tab. 1.

e) Détermination des pourcentages massiques

Les pourcentages massiques des constituants de l'alliage sont déterminés selon l'éq. (I). Les valeurs de la hauteur des pics dans le spectre de fluorescence du lait (H) et dans les spectres de référence (H_0) sont données dans le tab. 1.

Tab. 1 Détermination des pourcentages massiques C des constituants de l'alliage de l'échantillon de laiton.

Elément	ρ , g/cm ³	Raie	H	H_0	$\rho \cdot H/H_0$	C , %
Cuivre	8,96	K α	1628	2959	4,91	61,3
Zinc	7,10	K α	1273	3132	2,79	35,9
Plomb	11,34	L α	14,6	711	0,23	2,9

Résultat

Les pourcentages massiques déterminés des constituants de l'alliage de l'échantillon de laiton coïncident bien avec la composition chimique connue (CuZn39Pb3).

Tab. 2 Comparaison des valeurs expérimentales avec les pourcentages massiques donnés des constituants de l'alliage.

Elément	Valeur donnée	Valeur expérimentale
Cuivre	58 %	61,3 %
Zinc	39 %	35,9 %
Plomb	3 %	2,9 %

Informations supplémentaires

L'exemple des alliages de cuivre et de zinc (laiton) montre dans quelle mesure la *fluorescence secondaire* modifie la forme du spectre. A l'irradiation d'un tel échantillon avec des photons X, aussi bien les raies K du cuivre que celles du zinc sont excitées. Mais comme la raie K β du zinc est au-dessus de l'arête K du cuivre ($E = 9,57$ keV ou $8,99$ keV), elle peut aussi exciter « secondairement » les raies K du cuivre.

Ceci est la raison pour laquelle l'intensité des raies du cuivre dans le rayonnement de fluorescence émis par l'échantillon est plus élevée au détriment de la raie K β du Zn et le rapport entre les intensités des raies K α et K β du Zn ne coïncide pas avec ce rapport dans l'échantillon de zinc pur. De ce fait, le rapport de masse des constituants de l'alliage déterminé aux raies K α présente une teneur légèrement trop importante de cuivre.

