

## I. Qu'est ce que la méthode spectroscopique XRF ?

### I.1. Définition

La spectrométrie de fluorescence X (SFX) ou en anglais X-RAY Fluorescence Spectroscopy (XRF) est appliquée pour l'analyse qualitative et quantitative de matière solide et liquide pour déterminer leur composition chimique. (Photo 1)

Lorsque l'on Bombarde de la matière avec des rayons X, la matière va réémettre de l'énergie mais cette fois ci sous forme de rayon X, c'est ce qu'on appelle la fluorescence X. Il consiste à irradier l'échantillon soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées. (Figure 1)



Photo 1:  
Spectromètre de  
Fluorescence X  
portable

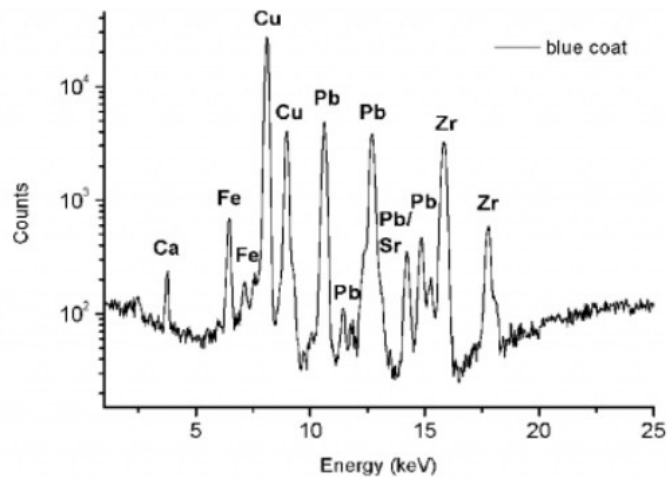


Figure 1: Exemple d'un spectre XRF

## II. Principe

1. l'échantillon à analyser est excité par une source d'énergie primaire<sup>1</sup> à haute énergie. Ces derniers sont émis par un tube à rayons X et frappent l'échantillon. (Figure 2)
2. permet une transposition des électrons des orbites intérieures, situés près du noyau, vers des orbites situées plus à l'extérieur. Grâce à cette excitation, les électrons dotés d'un niveau d'énergie plus élevé peuvent retomber à un niveau plus bas. (processus d'ionisation). Cet effet photoélectrique<sup>2</sup> conduit à l'émission d'un photoélectron et à un atome ionisé à la suite d'une lacune interne. L'énergie de chaque photoélectron a pour valeur la différence entre l'énergie du photon X incident et celle du niveau occupé initialement par l'électron éjecté.

1 Source énergétique qui produit l'ionisation

2 Emission d'électrons par un matériau soumis à l'action de la lumière

3. l'énergie qui est libérée pendant ce processus est évacuée sous forme de rayonnement fluorescent. L'énergie du photon X émis est égale à la différence d'énergie des deux orbitales concernées. Il est donc caractéristique de l'atome où l'émission a été générée. La lacune créée précédemment est suivie d'une réorganisation quasi instantanée (en  $10^{-16}$  s) des électrons situés dans les différents niveaux de cet atome ionisé, ce qui le ramène très vite vers un état de faible énergie.

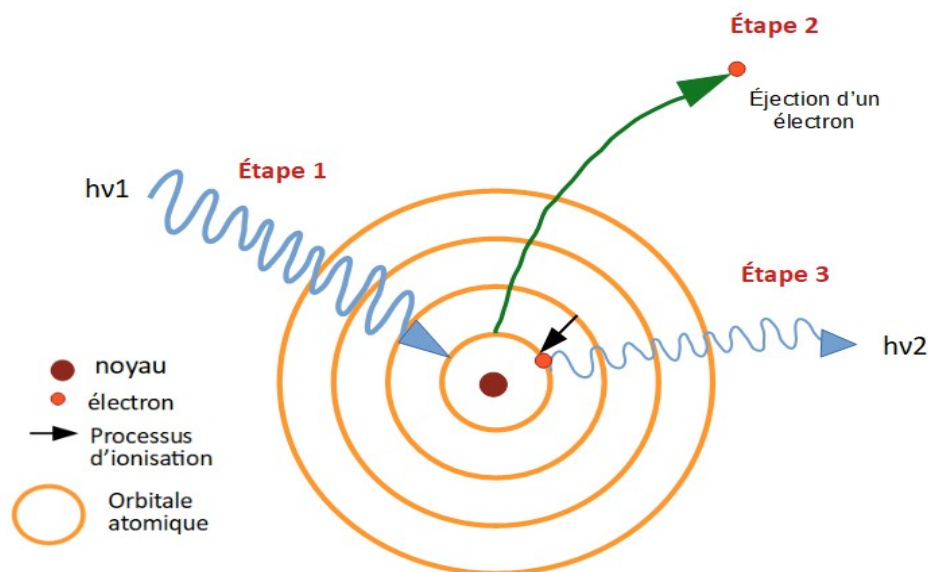


Figure 2: Étape du fonctionnement de la fluorescence X

### III. Détermination du spectre

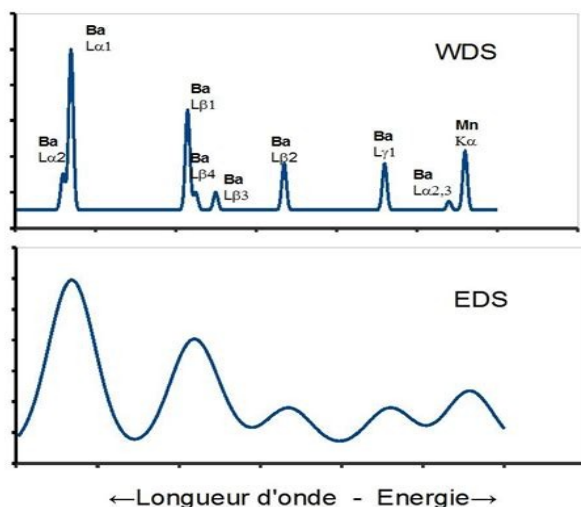


Figure 3: Comparaison du spectre WDS avec EDS

Les photons issus des désexcitations électroniques sont collectés par le détecteur, où ils sont absorbés et convertis en un signal électrique. Il y'a deux détecteurs de la fluorescence (Figure 3) :

- WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) : détecteur dispersif en longueur d'onde
- EDS (Energy Dispersive Spectrometry) : détecteur dispersif en énergie

### III.1. EDS

Elle permet d'obtenir une analyse chimique semi-quantitative des échantillons étudiés.

Soit un dispositif semi-conducteur. Généralement c'est le Silicium (Si) dopé à un autre élément (exemple : le lithium (Li)). Il y aura création d'un défaut de charge après le dopage qui consiste à enlever quelques atomes de Si et à les remplacer par ceux de lithium. On fait passer le courant à condition de passer certaines barrières en créant une différence de potentiel (DDP). Il y'aura ionisation de tous les atomes de Si en couche externe. Le nombre d'atome de silicium ionisé en couche externe correspond à l'énergie du photon.

Cette méthode demande moins d'efforts à fournir mais ne permet pas une bonne résolution. Elle permet de voir tous les éléments suffisamment présents, c'est pour cela qu'elle est très efficace pour déterminer la nature d'un minéral et sa composition en éléments majeurs et mineurs.

### III.2. WDS

Cette méthode nécessite un cristal analyseur qui va réfléchir les rayons X ainsi qu'un récepteur pour quantifier le signal émis par le cristal. c'est une méthode quantitative

La méthode en WDS consiste à diffracter sur le cristal analyseur les rayons X émis pour séparer chaque longueur. Pour cela il faut modifier l'angle de déviation du cristal par rapport au faisceau incident de  $2\theta$  que l'on retrouve dans la loi de Bragg :  $2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ .

Cette technique moins rapide que l'EDS offre une meilleure résolution spectrale et permet la détection des éléments traces jusqu'à 50-100 ppm, elle demande en revanche plus d'efforts physique.

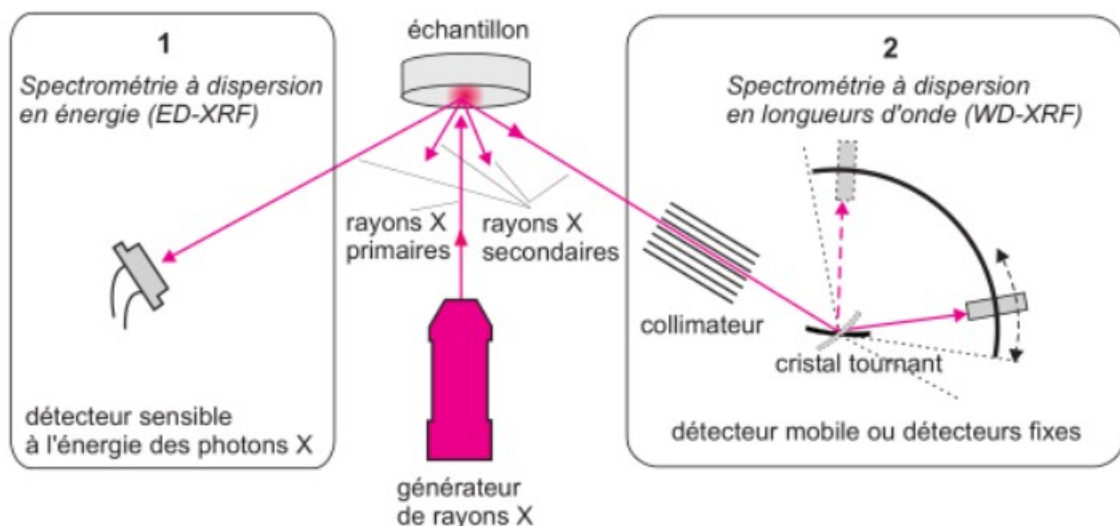


Figure 4: Schéma synthétique des deux méthodes principales présentées ci dessus, EDS à gauche et WDS à droite

## IV. Les limites

### Règle de sélection

Toutes les transitions électroniques ne sont pas autorisées. Il est nécessaire de transiter d'une couche électronique à une autre et d'une sous couche à une autre.

L'hydrogène et l'hélium n'ont que une seule couche électronique (1S), la fluorescence X est par conséquent impossible puisque les transitions entre sous couches sont impossible.

**Les limites physiques ne permettent pas de voir tout les éléments, on ne pas pas déterminer 4 éléments.**

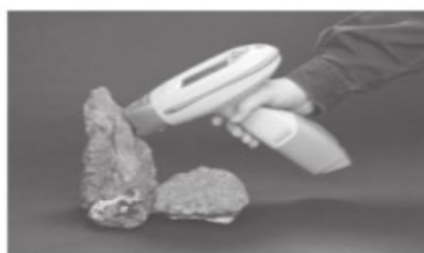
La fluorescence X commence à déterminer les éléments à partir du Bore dans le tableau de Mandeleïev. A noter que la fluorescence X reste compliqué pour déterminer le carbone, l'azote, l'oxygene et le fluor.

## V. Les Avantages

- Pas d'exigences (ou exigences minimales) de préparation des échantillons
- Peut analyser de petites zones, jusqu'à 100-150 µm
- Peut analyser des solides et aussi des liquides
- méthode rapide à réaliser
- permet de déterminer avec précision la composition élémentaire d'échantillons
- **La technique XRF est robuste, combinant haute précision avec une préparation d'échantillons simple et rapide.**

## VI. Dans quel contexte utiliser cette méthode ?

Cette méthode est souvent utilisée dans l'industrie métallurgique, pour examiner le verre, la céramique et les matériaux de construction, ainsi que pour l'analyse de lubrifiants et de produits pétroliers. On l'utilise aussi dans l'analyse (composition, toxicité ...) des sols, des roches (Photo 2)



Reading 2		
NomSec	62.3	
Super Teach		
AISI 304		
Sn	5.29	0.00
Pd	45.98	0.00
Ag	37.41	0.00
Al	84.97	0.00
Mo	34.67	0.00
Nb	1.82	0.00
Zr	1.35	0.00
[Cd]		

Photo 2: utilisation du XRF portable pour la détermination de la composition chimique de la Roche

## **BIBLIOGRAPHIE**

CAUZID, Jean. « Technique spectroscopiques, interactions photon-matière, XRF » [en ligne], septembre 2019. [https://arche.univ-lorraine.fr/pluginfile.php/105258/mod\\_resource/content/1/techniques-spectroscopiques/xrf.pdf](https://arche.univ-lorraine.fr/pluginfile.php/105258/mod_resource/content/1/techniques-spectroscopiques/xrf.pdf).

HIBOU, Vincent. « Spectrométrie de fluorescence X » [en ligne], 10 avril 2017. <https://www.analyticaltoxicology.com/spectrometrie-de-fluorescence-x/>.

« Spectrométrie de fluorescence des rayons X » [en ligne]. Wikipédia, 21 septembre 2019. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrométrie\\_de\\_fluorescence\\_des\\_rayons\\_X](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrométrie_de_fluorescence_des_rayons_X).

« Spéctrométrie WDS & EDS [en ligne] ». Camparis 2017, s. d. <http://camparis.ecceterra.fr/spectrometrie-wds-eds/>.

<https://quantum-rx.com/principe-de-la-xrf/>

<https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/technology/x-ray-fluorescence/wavelength-dispersive-x-ray-flourescence> Fluorescence X à dispersion d'onde (WDXRF)

<http://www.gm.univ-montp2.fr/spip/spip.php?article111> (Image du Spectre)