

CEA 1549 - CHARPIN P. , HAUPTMAN A.

DOSEAGE ABSOLU PAR DIFFRACTION X D'UN MELANGE BINAIRE OU TERNAIRE : OXYDE ET FLUORURE DE NICKEL DANS UNE POUDERE DE NICKEL (1960).

Sommaire. - La méthode utilisée, dite "absolue" est basée sur le calcul des intensités théoriques de raies de diffraction convenablement choisies. Elle n'est applicable que si l'absorption est négligeable à travers chaque grain constituant l'échantillon et à travers l'échantillon total.

Elle a été employée pour doser ensemble ou séparément, de l'oxyde et du fluorure de nickel dans une poudre de nickel.

CEA 1549 - CHARPIN P. , HAUPTMAN A.

ABSOLUTE DETERMINATION BY X-RAY DIFFRACTION OF A BINARY OR TERNARY MIXTURE : NICKEL OXIDE AND FLUORIDE IN A NICKEL POWDER (1960).

Summary. - The method employed is based upon the comparison between computed and measured intensities for conveniently selected X-Ray diffraction lines of each component of the powder.

Care must be taken to allow for absorption, both inside each grain and in overall sample.

This method has been applied to the determination of nickel oxide and fluoride in a nickel powder.

- Rapport C. E. A. n° 1549 -

Service d'Etude de la Séparation des Isotopes d'Uranium

**DOSAGE ABSOLU PAR DIFFRACTION X
D'UN MELANGE BINAIRE OU TERNAIRE : OXYDE ET
FLUORURE DE NICKEL DANS UNE POUDRE DE NICKEL**

par

P. CHARPIN et A. HAUPTMAN

**Communication présentée au Colloque de
Radiocristallographie et Spectrométrie de Rayons X
Grenoble, 16-19 novembre 1959**

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

DOSAGE ABSOLU PAR DIFFRACTION X
D'UN MELANGE BINAIRE OU TERNAIRE : OXYDE ET
FLUORURE DE NICKEL DANS UNE POUDRE DE NICKEL

par

P. CHARPIN et A. HAUPTMAN

Rapport C E A N° 1549

1960

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boite postale n° 2 - Clamart-Yvette (S.-et-O.)

**DOSAGE ABSOLU PAR DIFFRACTION X
D'UN MELANGE BINAIRE OU TERNAIRE : OXYDE ET
FLUORURE DE NICKEL DANS UNE POUDRE DE NICKEL**

Nous avons utilisé pour doser les constituants d'un mélange en poudre par diffraction des rayons X, une méthode basée sur le calcul des intensités théoriques de raies de diffraction convenablement choisies.

Le principal avantage de la méthode est de dispenser de la préparation de mélanges étalons, ou de l'introduction d'étalons internes.

Nous envisageons d'abord le cas général (principe, domaine d'application, mode opératoire), puis l'application au cas particulier du dosage de l'oxyde et du fluorure de nickel dans une poudre de nickel.

Principe de la Méthode

Il consiste à comparer les intensités mesurées de quelques raies de chacun des constituants aux intensités théoriques que l'on aurait obtenues si l'échantillon ne comportait qu'un seul de ces constituants. Ceci suppose que les intensités expérimentales sont directement proportionnelles au pourcentage en volume de chacun des constituants.

L'absorption doit être négligeable à travers chaque grain constituant le mélange et rester faible pour l'échantillon total ; il est alors possible de tirer les compositions en volume du système d'équations suivant :

$$x_i \frac{I_i(hkl)_i}{(hkl)_i} = \text{constante} \quad (1)$$

$$\sum x_i = 100$$

où x_i = pourcentage en volume du constituant i

$I_i(hkl)_i$ = intensité théorique de la raie (hkl) du constituant i

$i(hkl)_i$ = intensité mesurée de la raie (hkl) du constituant i

Les compositions pondérales correspondantes x'_i sont alors obtenues

$$x'_i = \frac{x_i \rho_i}{\sum x_i \rho_i} \quad (2)$$

ρ_i étant la masse spécifique du constituant i

1) Calcul des intensités théoriques

Les intensités théoriques des raies d'un diagramme de poudre sont données par la formule :

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \frac{1}{16\pi r} \lambda^3 F_{hkl}^2 \frac{1}{Vc^2} D d^3$$

Nous pouvons simplifier cette formule en éliminant les termes qui sont communs à toutes les raies d'un même diagramme de poudre c'est-à-dire :

I_0 = intensité du faisceau incident

$\frac{e^4}{m^2 c^4}$ où e et m sont la charge et la masse de l'électron,
 c la vitesse de la lumière.

$16\pi r$ où r est la distance de l'échantillon au film (ici rayon de la chambre)

λ^3 λ étant la longueur d'onde du rayonnement de l'anticathode utilisée.

et en introduisant un facteur $A(\theta)$ qui, pour un échantillon réel, groupe l'influence de l'absorption dans l'échantillon (identique pour tous les constituants) et celle de l'agitation thermique (facteur D de la formule (3)). Nous obtenons donc :

$$I \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F_{hkl}^2 n \frac{1}{Vc^2} dV A(\theta) \quad (4)$$

avec les notations classiques :

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$: facteur de Lorentz - polarisation

qui tient compte à la fois de la polarisation des rayons X réfléchis et de la population des normales des plans susceptibles de se présenter sous l'incidence de Bragg dans une poudre équi-axée.

- F_{hkl} : facteur de structure du plan hkl considéré avec

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp - 2\pi (h x_i + k y_i + l z_i)$$

la sommation étant étendue à tous les atomes de coordonnées réduites x_i, y_i, z_i constituant la maille élémentaire du composé et de facteur de diffusion f_i .

- n : facteur de multiplicité, c'est-à-dire le nombre de plans équivalents correspondant au même espace réticulaire.

- V_c : volume de la maille

- dV : volume total de l'échantillon irradié, valeur commune à tous les constituants.

et enfin $A(\theta)$ terme défini plus haut. Ce dernier terme est le seul que nous ne soyons pas en mesure de calculer exactement. Le calcul du facteur d'absorption fait intervenir l'absorption réelle de l'échantillon -inconnue- et des limites d'intégration difficilement prévisibles, dans lesquelles interviennent les géométries respectives des faisceaux de rayons X incidents et diffractés. Pour le calcul du coefficient d'agitation thermique, il faudrait connaître les températures de Debye de chacun des constituants. Cependant, l'influence de ce terme trigonométrique peut être minimisée par l'utilisation de réflexions à des angles de diffraction voisins. Son ordre de grandeur peut être déterminé expérimentalement par des mesures d'intensité sur plusieurs groupes de raies à des angles θ assez éloignés et, en général, il n'introduit pas de perturbation sérieuse dans le dosage.

2) Mesure des intensités expérimentales

Nous avons le plus souvent utilisé la méthode photographique, suivie d'une photométrie au microdensitomètre.

Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus avec une chambre Philips de 114 mm de diamètre.

Dans le cas de faibles intensités, nous avons été amenés à employer la technique du "double film", les raies étant affaiblies par absorption à travers le premier film : les raies faibles ont été mesurées sur le premier film, les raies intenses sur le deuxième film, et le coefficient d'absorption a été alors déterminé par la mesure du rapport des intensités d'une même raie, photométrable sur les deux diagrammes.

Les films utilisés (Kodirez) sont réputés de noircissement uniforme jusqu'à une densité de 0,8. Le densitomètre employé était un microdensimètre Joyce et Loeb1.

Nous avons également travaillé avec un montage goniométrique. La méthode est en principe plus rapide, mais les défauts de planéité de l'échantillon peuvent introduire des erreurs dans la mesure de l'intensité aux petits angles de diffraction.

Obtenues au microdensitomètre ou au goniomètre, les raies sont ensuite planimétrées : ce sont, en effet, les surfaces des raies, $S_{(hkl)}$, proportionnelles aux intensités, qui sont introduites dans la formule (1), étant donné que :

$$i_{(hkl)_i} = K S_{(hkl)_i}$$

et que la constante K disparaît dans le rapport des intensités. Les planimétries ont été effectuées plusieurs fois pour chaque surface.

Domaine d'application - Conditions de validité

En plus des conditions d'absorption énoncées plus haut et qui limitent l'utilisation de la méthode pour des poudres à gros grains, et des échantillons très absorbants, un certain nombre de conditions doivent être remplies.

Pour le calcul des intensités théoriques, il est nécessaire de connaître cristallographiquement (paramètres de la maille, groupe d'espace, indexage du diagramme) d'une manière complète tous les constituants du mélange.

Enfin les mêmes précautions qu'avec les autres méthodes de dosage par diffraction X doivent être prises : par exemple, il est absolument nécessaire d'effectuer un quartage au moment du prélèvement de l'échantillon pour être certain de ne pas prendre en considération des hétérogénéités locales.

D'emploi commode pour le dosage des mélanges binaires, plus délicat pour le dosage des mélanges ternaires, elle n'a pas d'application précise pour les mélanges plus complexes. Enfin, comme toutes les autres méthodes de diffraction X, elle ne permet pas de doser les traces, bien qu'elle s'étende sur un très large domaine de concentrations.

La principale cause d'erreur est dans la planimétrie des raies (raies larges ou faibles, fond continu).

Application au dosage d'oxyde et de fluorure de nickel
dans une poudre de nickel.

Il s'agit de poudres fines obtenues par voie chimique, à partir d'une poudre fine de nickel (cristallites inférieurs au micron). Les conditions d'absorption se trouvent donc remplies.

1) Dosage binaire Ni-NiO

Le couple de raies choisi pour le dosage est le suivant :

200 pour NiO à $\theta = 21^{\circ}65$
111 pour Ni à $\theta = 22^{\circ}25$

Ces raies sont assez proches pour minimiser et même négliger la correction d'absorption-température ; le calcul des intensités théoriques nous permettra de voir que celles-ci sont assez comparables pour ne pas introduire d'erreur due à un écart à la loi linéaire de noircissement.

Le calcul des intensités théoriques présente une seule difficulté, due à ce que nous utilisons le rayonnement du cuivre pour étudier du nickel et des sels de nickel. Ce rayonnement tombe dans la région de dispersion anormale du nickel : on sait qu'alors les électrons de la couche K n'interviennent pas dans la diffusion des longueurs d'onde supérieures à la discontinuité d'absorption K (pour le nickel, $1,488 \text{ \AA}$).

La valeur du facteur de diffusion à $\theta = 0$ est alors $(Z - 2)$ en unités électroniques. La correction à apporter au facteur de diffusion du nickel peut être approchée par l'artifice suivant.

La répartition des électrons de la couche K étant peu influencée par celles des électrons périphériques, le terme de correction peut être obtenu d'une manière grossière à partir du facteur de diffusion d'une densité K quelconque, l'hélium par exemple, en corrigeant simplement par le facteur de concentration des orbitales K.

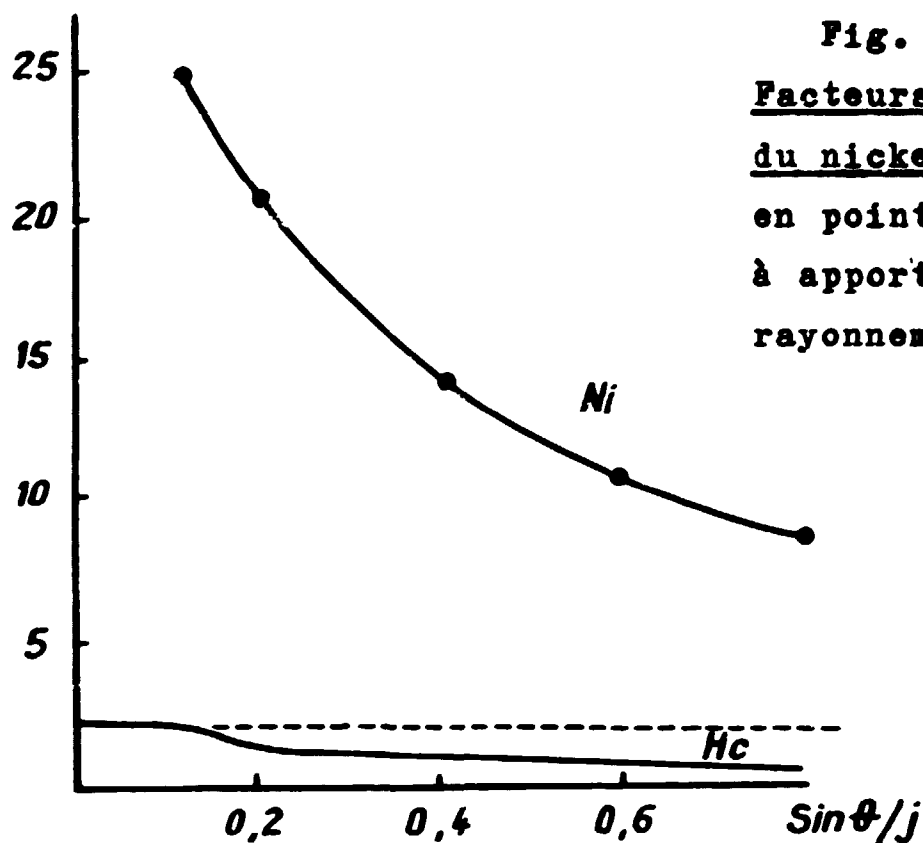


Fig. 1
Facteurs de diffusion
du nickel et de l'hélium
en pointillé la correction
à apporter à f_{Ni} pour le
rayonnement du cuivre.

Le terme de correction est pratiquement constant et égal à deux unités électroniques.

D'autre part, la différence entre les facteurs de diffusion du nickel et de l'ion nickel Ni^{++} est négligeable dans le domaine angulaire utilisé (le grand rayon des orbitales des électrons de valence entraînant une convergence rapide de la transformée de Fourier de leur densité, c'est-à-dire de leur facteur de diffusion).

Le tableau ci-dessous résume les résultats de nos calculs :

Raie	θ	Intensité théorique
NiO 111	18° 63	68,8
NiO 200	21° 55	105,9
Ni 111	22° 25	219,7
Ni 200	25° 92	98,7
NiO 220	31° 46	56,2

Nous donnons ici, à titre d'exemple, les résultats obtenus avec un échantillon nécessitant l'utilisation du "double film". Le coefficient d'affaiblissement à travers la double émulsion du premier film a été déterminé par la mesure du rapport des surfaces de la raie 222 du nickel et a été trouvé égal à 2,2 .

A partir des valeurs des surfaces (5,8 pour la raie 200 de NiO, 27,3 x 2,2 pour la raie du nickel) introduites dans les équations (1) et (2), on trouve pour les pourcentages en poids ⁽¹⁾ :

NiO : 14,3

Ni : 85,7

Ces résultats sont très voisins de ceux fournis par l'analyse chimique :

NiO : 15,4.

Ni : 84,6

(1)

Résultats obtenus à partir de valeurs moyennées des surfaces (dispersion de l'ordre de 1%).

2) Dosage ternaire Ni-NiO-NiF₂

Il devient plus difficile de choisir des couples de raies à des angles de diffraction voisins et d'intensités théoriques comparables dans un mélange à trois constituants. Aussi, après avoir choisi le groupe des trois réflexions 111, à 18°23 20°20 et 22°25 respectivement pour NiO, NiF₂ et Ni, avons-nous effectué des vérifications, par exemple en mesurant les intensités du couple :

$$200 \text{ Ni} \quad \text{à} \quad \theta = 25^{\circ}92$$

$$211 \text{ NiF}_2 \quad \text{à} \quad \theta = 26^{\circ}58$$

ou encore en étudiant l'intensité de la raie mixte (200 NiO superposée à la 210 NiF₂), qui doit être égale à la somme des deux intensités théoriques pour les pourcentages trouvés.

Les intensités théoriques calculées pour NiF₂ sont données par le tableau suivant :

Raie	θ	Intensité théorique
NiF ₂ 111	20° 02	10,7
NiF ₂ 210	21° 65	4,5
NiF ₂ 211	26° 58	33,3

Les intensités théoriques beaucoup plus faibles que celles des raies de Ni et NiO ont nécessité dans la plupart des dosages l'utilisation du double film, l'atténuation étant mesurée soit sur la raie 222 du nickel, soit sur la raie 211 de NiF₂.

L'accord avec l'analyse chimique se bornait ici au bilan en nickel total, résultat le plus immédiat de l'analyse chimique, recoupement pour l'analyse par diffraction X.

La méthode de dosage par diffraction X, -basée sur le calcul des intensités théoriques-, que nous avons utilisée, présente l'avantage d'être rapide et facilement utilisable en routine. Elle peut être employée pour suivre un traitement, une transformation ou, à l'inverse, peut permettre la mise en évidence d'hétérogénéités (par exemple fluoration préférentielle en surface, répartition de l'oxyde dans la poudre de nickel). Elle évite surtout un grand nombre de micro-manipulations pour la préparation des étalons dont l'homogénéité reste parfois douteuse. Il est malheureusement rare que les conditions idéales d'application soient réunies.

Manuscrit reçu le 10 mai 1960.

FIN