

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE DU  
QUARTZ DANS DIFFÉRENTES MATRICES PAR DIFFRACTION DES  
RAYONS X COMBINÉE À LA MÉTHODE RIETVELD

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

JOANNIE MARTIN

FÉVRIER 2012

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

La collaboration entre l'UQÀM et l'IRRSST a permis la réalisation de cette maîtrise où le milieu universitaire a été fusionné à un environnement de travail reflétant de plus près les caractéristiques propres à l'industrie.

Je tiens donc à remercier le département de chimie de l'UQÀM et mon directeur de recherche, le professeur Huu Van Tra, pour m'avoir permis de poursuivre mes études dans son équipe de recherche.

Un remerciement important à M. Jacques Lesage, directeur du Service et expertise de laboratoire de l'IRRSST, qui a mis sur pied et supervisé mon projet de recherche et qui, par ses nombreux conseils, a beaucoup contribué à l'avancement du projet.

Un merci très particulier à M. Martin Beuparlant, professionnel scientifique au Service et expertise de laboratoire de l'IRRSST, qui s'est assuré du suivi au quotidien du projet et qui m'a soutenue et conseillée dans chacune des étapes du projet de recherche. Finalement, j'aimerais remercier Mme Claudette Dufresne, Mme Louise Racine et Mme Annie Ouellet, toutes trois techniciennes de laboratoire à l'IRRSST, sans lesquelles, l'accueil et l'atmosphère de travail auquel j'ai eu droit n'auraient pu être aussi agréables.

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES .....	V
LISTE DES TABLEAUX .....	VII
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	VIII
LISTE DES SYMBOLES.....	IX
RÉSUMÉ.....	XI
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I	
NOTIONS THÉORIQUES .....	10
1.1 Concepts de cristallographie.....	10
1.1.1 Symétrie .....	11
1.1.2 Réseau.....	12
1.1.3 Maille.....	13
1.1.4 Systèmes cristallins .....	15
1.1.5 Réseau de Bravais .....	16
1.1.6 Indices de Miller et plan nodal.....	17
1.2 Rayons X.....	18
1.2.1 Production des rayons X .....	18
1.2.2 Spectre continu .....	22
1.2.3 Spectre de raies.....	23
1.3 Diffraction des rayons X.....	24
1.3.1 Phénomène de diffraction des rayons X.....	25
1.3.2 Diffraction des rayons X appliquée aux poudres polycristallines .....	32
1.4 Méthode Rietveld .....	37
1.4.1 Aspect mathématique.....	38
CHAPITRE II	
MATÉRIEL ET MÉTHODE.....	51
2.1 Produits chimiques.....	51
2.2 Instruments.....	53
2.2.1 Balance analytique .....	53
2.2.2 Procédure de broyage.....	53
2.2.3 Mélangeur à poudre .....	54

2.2.4 Porte-échantillon .....	54
2.2.5 Diffractomètre de rayons X.....	54
2.2.6 Logiciel d'acquisition et de traitement des données.....	55
2.2.7 Granulométrie.....	55
2.2.8 Microscopie électronique à balayage .....	56
2.3 Protocole expérimental pour l'analyse d'un échantillon inconnu.....	56
2.3.1 Préparation de l'échantillon.....	56
2.3.2 Analyse de l'échantillon .....	58
2.3.3 Traitement des données .....	58
2.3.4 Évaluation des résultats .....	59
2.4 Programme d'acquisition Rietveld_50spPt (16 ou 27 mm) .....	60
2.5 Routines d'affinement testées.....	61
2.6 Compositions des échantillons tests utilisés pour la validation .....	62
CHAPITRE III	
RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	67
3.1 Développement d'une méthode d'analyse du quartz dans différentes matrices par diffraction des rayons X .....	67
3.2 Résultats supplémentaires.....	94
3.2.1 Granulométrie.....	94
3.2.2 Erreur quartz .....	98
3.2.3 Choix du standard interne.....	101
3.2.4 Résolution fentes de Soller .....	102
CONCLUSION.....	105
APPENDICE A	
PATRONS DE DIFFRACTION SUPERSPOSÉS À LA MODÉLISATION RIETVELD CONSTRUITE PAR LA ROUTINE D'AFFINEMENT TEST IV POUR CHACUN DES DIX-NEUF ÉCHANTILLONS .....	110
RÉFÉRENCES.....	121

## LISTE DES FIGURES

Figure		Page
0.1.	Illustration des deux polymorphes du quartz, alpha ( $\alpha$ ) et bêta ( $\beta$ ), où les tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ) <sup>4-</sup> sont illustrés par les prismes.....	2
0.2.	Diagramme de phase de la silice cristalline naturelle en fonction de la pression et de la température.....	4
0.3.	Schématisation des régions où les différents types de poussières sont déposés.....	5
0.4.	Aspect histologique d'un nodule fibro-hyalin caractéristique de la silicose.....	6
1.1.	Représentation des axes et des angles décrivant un système cristallin.....	15
1.2.	Représentation d'un plan dont les indices de Miller sont (111).....	18
1.3.	Schéma d'un tube scellé.....	19
1.4.	Spectre émis par une anode de cuivre.....	22
1.5.	Spectre théorique d'émission X d'un élément lourd.....	23
1.6.	Seuil d'absorption d'un filtre de nickel sur la distribution des longueurs d'onde à la sortie du tube avec une anode de cuivre.....	26
1.7.	Schéma de pénétration et de diffraction des rayons X dans une structure ordonnée.....	28
1.8.	Schématisation d'un pic de diffraction pour différent N.....	30
1.9.	Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type $\theta$ - $\theta$ .....	33
1.10.	Correction de la divergence axiale par les fentes de Soller.....	34
1.11.	Effet de l'erreur du déplacement de l'échantillon et l'utilité de la fente anti-diffusion.....	36
1.12.	Schéma de l'extinction primaire à gauche et secondaire à droite....	46
3.1.	Images de microscopie électronique à balayage (MEB) 1A et 1B Alumine broyé au mortier 7 minutes, 2A et 2B Alumine broyé au mortier 14 minutes.....	96

3.2.	Images de microscopie électronique à balayage (MEB) 3 Alumine micronisé 1 minute, 4 Quartz micronisé 1 minute et 5 Sable à béton micronisé 1 minute.....	97
3.3.	Patrons de diffraction théoriques du quartz, du corindon, du rutile et de la zincite.....	102
3.4.	Patrons de diffraction de l'échantillon E2 acquis avec la fente de Soller 0,02 rad et 0,04 rad.....	103
A.1.	Échantillon E1.....	111
A.2.	Échantillon E2.....	111
A.3.	Échantillon E3.....	112
A.4.	Échantillon E4.....	112
A.5.	Échantillon E5.....	113
A.6.	Échantillon E6.....	113
A.7.	Échantillon E7.....	114
A.8.	Échantillon E8.....	114
A.9.	Échantillon E9.....	115
A.10.	Échantillon E10.....	115
A.11.	Échantillon E11.....	116
A.12.	Échantillon E12.....	116
A.13.	Échantillon E13.....	117
A.14.	Échantillon E14.....	117
A.15.	Échantillon E15.....	118
A.16.	Échantillon E16.....	118
A.17.	Échantillon E17.....	119
A.18.	Échantillon E18.....	119
A.19.	Échantillon E19.....	120

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1.	Métrieque des réseaux des sept systèmes cristallins .....	16
1.2.	Fonctions de profils communément utilisées pour l'analyse Rietveld.....	43
1.3.	Quelques indices de qualité du modèle utilisés dans la méthode Rietveld .....	50
2.1.	Liste des produits chimiques et minéraux utilisés.....	52
2.2.	Détails des paramètres d'acquisition des données de DRX.....	60
2.3.	Paramètres pouvant être affinés par une routine automatique avec le logiciel HighScore Plus de PANalytical .....	62
2.4.	Composition des échantillons utilisés pour la validation de la méthode .....	63
3.1.	Statistiques granulométriques détaillées de sept échantillons pour différentes procédures de broyage .....	94
3.2.	Erreur absolue sur le quartz pour chacun des échantillons pour les quatre différentes routines .....	99
3.3.	Erreur absolue du résultat quantitatif de quartz en fonction des différents composés utilisés comme standard interne.....	101



## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ACS	American Chemical Society
CSST	Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail du Québec
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
HSP	Logiciel HighScore Plus
ICSD	Inorganic crystal structure database
IRSST	Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail
LEI	Low secondary Electron Image
LOD	Limite de détection (limit of detection)
LOQ	Limite de quantification (limit of quantification)
LS	Diffraction du laser (laser scattering)
MEB	Microscopie électronique à balayage
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NIST	National Institute of Standards and Technology
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PAN	PANalytical
PDF-2	Powder Diffraction File (version 2)
RIR	Reference Intensity Ratio
RSST	Règlement sur la santé et la sécurité du travail
RTMS	Real Time Multiple Strip
SEI	Secondary Electron Image
SRM	Standard Reference Material

## LISTE DES SYMBOLES

A	Facteur d'absorption
Å	Angstrom
cm <sup>2</sup>	Centimètre carré
cm <sup>3</sup>	Centimètre cube
°C	Degré Celsius
$d_{hkl}$	Distance interréticulaire
$F_k$	Facteur de structure
G	Fonction Gaussienne
g	gramme
h	Constante de Planck
h,k,l	Indices de Miller
kV	kilovolt
keV	kilo électronvolt
L	Fonction Lorentzienne
mA	Milliampère
mg	Milligramme
min	Minute
mL	Millilitre
mm	Millimètre
nm	Nanomètre
$P_k$	Orientation préférentielle
R	Rayon
rad	Radian
s	Seconde
s/rev	Seconde par révolution

$U, V, W$	Paramètres de Caglioti
$Z$	Numéro atomique
$\nu$	Fréquence
$\mu$	coefficient d'atténuation linéaire du spécimen
$\omega$	Vitesse du goniomètre
$\lambda$	Longueur d'onde
$\phi$	Fonction de profil
$\theta$	Angle de diffraction
% (p/p)	Pourcentage poids sur poids total
$^{\circ}$	Degré

## RÉSUMÉ

La silice cristalline quartz est l'une des substances causant le plus de décès reliés aux substances chimiques en milieu de travail au Québec. Les différents intervenants québécois en hygiène du travail aimeraient dans de nombreux cas connaître son pourcentage dans les matériaux dans le but d'optimiser leur plan d'interventions en milieu de travail. La provenance des échantillons étant aussi variée que les mines, les industries des produits en pierre, les sablières et gravières, ces matrices ajoutent une complexité à la quantification de la silice cristalline dans une large gamme de concentrations allant de 0 à 100 % (p/p). Puisqu'il existe différents polymorphes de la silice cristalline et qu'elle est aussi fréquente sous forme amorphe, une technique permettant la distinction entre ces différentes formes doit être utilisée. Le but premier de cette étude était donc de développer une méthode de quantification du quartz, le polymorphe le plus abondant de la silice cristalline. Cette méthode doit convenir à plusieurs types de matrice et permettre une bonne exactitude sur la quantification du quartz sur une large gamme de concentrations. Afin de pouvoir être éventuellement utilisée dans le cadre d'analyses routinières, la méthode devait s'avérer simple d'exécution et relativement rapide. Une procédure standard a donc été mise sur pied utilisant la diffraction des rayons X sur poudre combinée à la méthode Rietveld automatisée. Des échantillons simulés de matrices diverses et de concentrations variables en quartz ont permis d'optimiser chaque étape de la méthode, du montage de l'échantillon à l'affinement Rietveld en passant par les conditions d'analyse. À la suite de tests sur dix-neuf échantillons, une erreur absolue moyenne de 1,07 % (p/p) a été trouvée pour la concentration de quartz ainsi qu'une limite de détection de 0,24 % (p/p). La qualité des résultats obtenus confirme que cette méthode s'avère efficace pour la quantification du quartz à plusieurs concentrations et dans différentes matrices. L'erreur doit toutefois être diminuée pour pouvoir aspirer à la quantification fiable de très faibles quantités de quartz. La méthode est simple et permet l'analyse complète d'un échantillon en moins d'une heure, une certaine expérience est toutefois nécessaire pour valider les résultats obtenus.

Mots-clés : Diffraction des rayons X, Méthode Rietveld, Quartz, Analyse quantitative.

## INTRODUCTION

La silice, de formule chimique  $\text{SiO}_2$ , est le seul dérivé du silicium qui ne contienne que de l'oxygène et du silicium. On le connaît à l'état anhydre et cristallisé, à l'état anhydre et amorphe, à l'état hydraté et amorphe, formant avec l'eau de nombreux hydrates peu stables et mal définis.

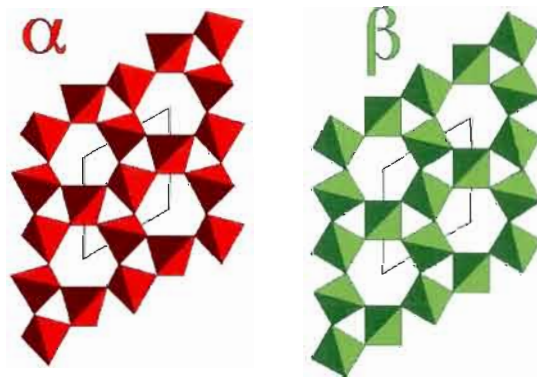
La silice est l'un des corps les plus importants et les plus répandus sur terre. D'abord et surtout à l'état de combinaison avec les bases, car les innombrables silicates naturels constituent l'immense majorité des roches et des terrains. Puis à l'état libre, car en tant que quartz ou que silice amorphe elle se rencontre abondamment dans les formations rocheuses de tous les âges (Fremy 1884). La teneur en silice des différentes formations telles que le grès, le granit ou l'ardoise, varie de 20 % à près de 100 % (Stellman et Dufresne 2000).

La forme cristalline de la silice la plus communément rencontrée est le quartz. La concentration de quartz dans la croûte terrestre est estimée à environ 12 % et jusqu'à 17 % de la roche de surface (Smith 1997). Les principales variétés de silice cristalline sous forme de quartz sont :

- l'améthyste (quartz violet), qui doit sa couleur violette à une faible proportion de fer et/ou de manganèse (quelques centièmes).
- la citrine (quartz jaune), ou fausse topaze, doit sa coloration à la présence d'oxyde de fer. La citrine peut être obtenue en chauffant de l'améthyste
- l'amétrine, quartz qui possède à la fois la couleur de l'améthyste et celle de la citrine
- le quartz fumé (ou enfumé), dont le morion est presque noir
- le quartz hématoïde (rouge-brun)

- le quartz hyacinthe (orange)
- le quartz hyalin (limpide et incolore), dont le cristal de roche, particulièrement transparent
- le quartz laiteux (blanc et translucide)
- le quartz lie-de-vin (rouge opaque)
- le quartz rose.

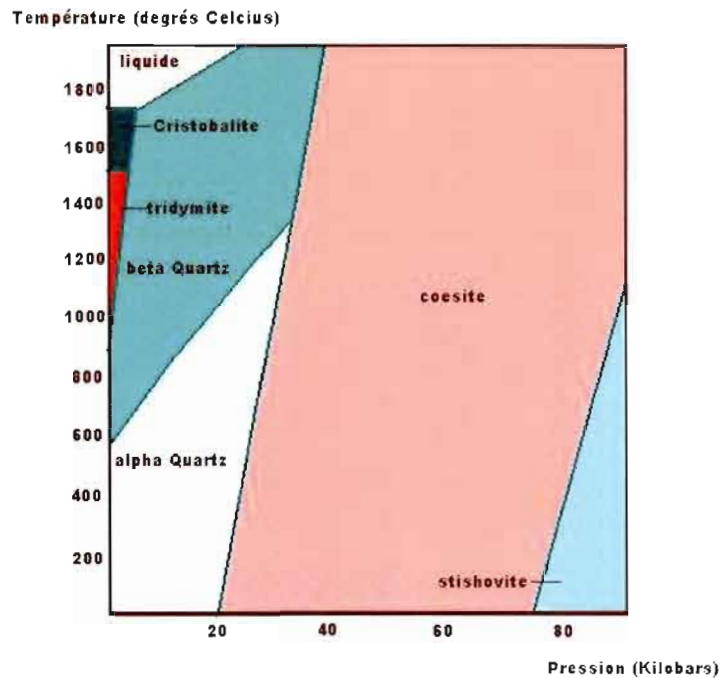
La dureté du quartz est évaluée à 7 sur l'échelle de Mohs et lorsque pur, sa densité est de  $2.69 \text{ g/cm}^3$ . Le quartz peut être rencontré sous deux formes, la forme alpha ( $\alpha$ ) et bêta ( $\beta$ ). La forme alpha est beaucoup plus commune puisqu'elle est stable à température ambiante ; la forme bêta, quant à elle, n'existe qu'à plus de  $573^\circ\text{C}$ . La Figure 0.1 illustre ces deux formes.



**Figure 0.1.** Illustration des deux polymorphes du quartz, alpha ( $\alpha$ ) et bêta ( $\beta$ ), où les tétraèdres  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  sont illustrés par les prismes.

Le bêta quartz se transforme en alpha quartz dès que la température descend sous  $573^\circ\text{C}$ , il est toutefois stable entre  $573^\circ\text{C}$  et  $870^\circ\text{C}$ , il se transforme ensuite en trydimite, sa forme stable jusqu'à  $1470^\circ\text{C}$ , la trydimite se transforme ensuite en cristobalite, stable jusqu'à  $1723^\circ\text{C}$  qui est la température de fusion de la silice. Le refroidissement rapide de certaines laves renfermant de la trydimite ou de la cristobalite peut parfois empêcher la transformation en alpha quartz et c'est pour cette raison qu'il est possible de les retrouver à température ambiante. Ce n'est pas le cas du bêta quartz et ce fait

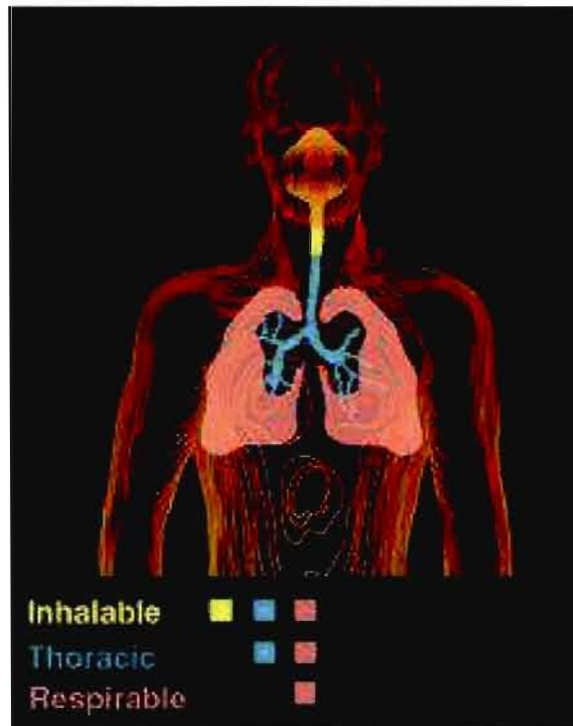
s'explique par la transformation des différentes formes, le bêta quartz ne nécessite qu'un changement de conformation par un point d'inversion alors que la trydimite et cristobalite nécessitent un bris de lien. Ainsi, leur re-transformation en alpha quartz a une constante de vitesse beaucoup moins importante que pour le bêta quartz (Yoder 2006). Les autres formes de la silice cristalline naturelle sont la cristobalite, la tridymite, la coesite, la stishovite et la melanophlogite. La Figure 0.2 présente le diagramme de phase de la silice, la melanophlogite ne s'y trouve pas car cette forme rare est en fait du quartz comportant des traces de matière organique. Bien que toutes ces formes incluant aussi les silices cristallines synthétiques puissent être potentiellement toxiques, seules la cristobalite et la trydimite ainsi que le tripoli (une forme microcristalline de quartz) sont réglementés par le RSST (Règlement sur la santé et la sécurité du travail, 2007). Les autres formes sont trop peu souvent rencontrées pour être réglementées. La cristobalite est considérée comme la deuxième source de silice cristalline rencontrée en milieu de travail bien que celle-ci soit très peu abondante et la tridymite est encore plus rare, pratiquement inexistante à l'état naturel.



**Figure 0.2.** Diagramme de phase de la silice cristalline naturelle en fonction de la pression et de la température.

L'inhalation de poussière de silice cristalline constitue un danger pour la santé des travailleurs qui y sont exposés (Anthoine et Humbert 2007). On distingue trois types de poussières; inhalable, thoracique et respirable. La Figure 0.3 illustre ces trois types de poussière. Les particules de diamètre aérodynamique de 0  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  se déposent dans la partie inhalable du système pulmonaire. Les particules de diamètre de 0  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$  avec une coupure à 50 % à 10  $\mu\text{m}$  se déposent dans la partie thoracique. Les particules de diamètre de 0  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  avec une coupure à 50 % à 4  $\mu\text{m}$  se déposent dans la partie respirable. C'est cette dernière fraction qui est réglementée pour la silice dans le Règlement sur la santé et sécurité du travail (RSST). C'est dans cette région du système pulmonaire que se réalisent les échanges gazeux (Roberge 2004).

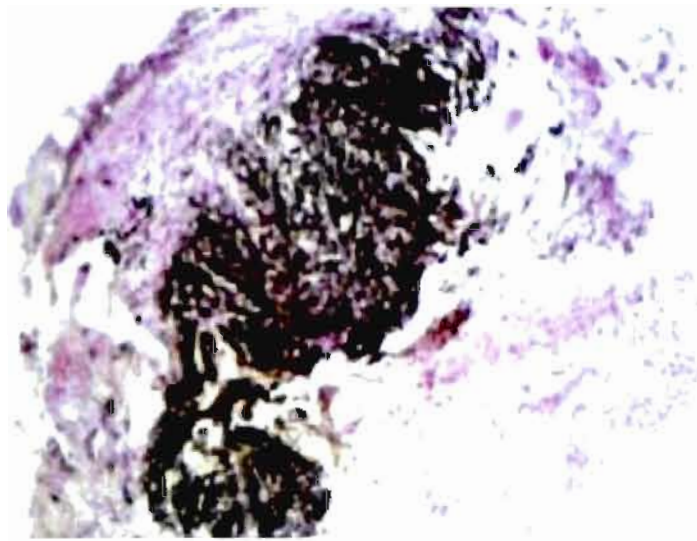




**Figure 0.3.** Schématisation des régions où les différents types de poussières sont déposés. ([http://skcglobal.com/products/product\\_page\\_3a.asp](http://skcglobal.com/products/product_page_3a.asp))

Selon le niveau et la durée de l'exposition, elle entraîne des troubles respiratoires progressifs, de l'essoufflement à l'effort, de la toux et des douleurs thoraciques et ultimement peut causer une silicose. La silicose est une fibrose pulmonaire progressive et irréversible. Trois formes de silicose peuvent être observées : la silicose chronique, la silicose accélérée et la silicose aiguë. La distinction provient, pour ces trois types de silicoses, de la période de temps entre l'exposition et les premiers symptômes. La toxicité de la silice provient du fait que lorsqu'elle atteint le poumon, les particules s'y concentrent en petit dépôt. Elles sont ensuite phagocytées, c'est-à-dire ingérées par un processus immunitaire, par les macrophages pour lesquels la silice est cytotoxique, ces derniers meurent alors, ce qui entraîne la libération de plusieurs substances biologiques qui participent ensuite à la formation de granulome et de fibrose. La silicose est caractérisée par le nodule fibro-hyalin, bien circonscrit avec une zone centrale acellulaire entourant les particules de silice et composé à la partie externe de faisceaux de collagène à disposition concentrique (Schwarz et King 2009). Les nodules peuvent

confluer pour former des masses pseudo-tumorales ou fibrose massive progressive. La Figure 0.4 présente l'aspect d'un nodule de ce type. La croissance de ces masses compromet leur vascularisation et entraîne leur nécrose puis leur cavitation(Jeanbourquin 2004). Ces lésions désorganisent les structures pulmonaires causant ainsi une insuffisance respiratoire évolutive.



**Figure 0.4.** Aspect histologique d'un nodule fibro-hyalin caractéristique de la silicose(Anthoine et Humbert 2007).

La silicose peut continuer d'évoluer même si le travailleur est retiré du travail et si l'exposition à la silice cesse. Il n'est pas rare qu'un patient exposé professionnellement à la silice ou même qu'un patient silicotique présente aussi un cancer primitif du poumon. Par exemple, au Québec, durant la période 1995-2000, 18 travailleurs ont été reconnus par les Comités des maladies professionnelles pulmonaires de la CSST comme étant porteurs d'un cancer pulmonaire professionnel relié à l'exposition à la silice(Lacasse, Martin et al. 2005). La silice cristalline est donc classée, selon le Centre International de Recherche sur le Cancer, comme étant un cancérigène du groupe 1, c'est-à-dire un cancérigène certain pour l'homme. Due à sa grande abondance, elle est très fréquemment rencontrée dans plusieurs milieux impliquant la manipulation de matériaux naturels et comme elle offre des propriétés physico-chimiques très intéressantes, elle est aussi fréquemment utilisée en industrie. Les secteurs suivants

sont de bons exemples de domaines d'activités présentant des métiers à risque : les mines, les carrières et sablières, le traitement des minerais, le creusage de tunnel, la coupe de pierre et le polissage, la maçonnerie, les fonderies, le sablage au jet, les abrasifs, la céramique, les manufactures de verre et les pigments. Le secteur de la construction sur des ouvrages en béton ou en maçonnerie (brique ou mortier) lors de la mise en forme (Règlement sur la santé et la sécurité du travail) en sont aussi de bons exemples.

Comme le danger se situe principalement dans la fraction respirable du quartz dans l'air, il existe depuis un certain temps des procédures légales pour l'échantillonnage du quartz dans l'air et la quantification de celui-ci. Ces méthodes standardisées sont utilisées fréquemment pour contrôler l'air dans différents environnements de travail et sont assez sensibles pour permettre l'application des normes en vigueur. Il s'agit des méthodes IRSST 206-2, NIOSH 7500 et OSHA ID-142. Il existe cependant une note au RSST stipulant que la poussière déposée contenant plus de 1% de silice cristalline doit être identifiée afin de prendre des mesures de protection appropriées. Il devient alors important de déterminer une méthode d'analyse quantitative de la silice cristalline dans les échantillons de différentes matrices. La méthode d'analyse nécessaire doit donc permettre la différenciation entre la silice amorphe et la silice cristalline ainsi que la distinction entre les différents polymorphes de la silice cristalline en plus de permettre la quantification de ces derniers. Bien que cette problématique soit bien connue depuis plusieurs années et malgré le fait que plusieurs études aient été faites sur ce sujet, il n'existe toujours aucune méthode standard ou légalement valable pour la quantification de la silice cristalline. Jusqu'à maintenant, l'absence d'une telle méthode d'analyse pour la composition des échantillons a pour conséquence que les intervenants ont comme seule option l'échantillonnage de la poussière respirable sur filtre pour comparer quantitativement le pourcentage de quartz par rapport à la norme de 1%. Dans cette optique, le projet ayant pour but de développer une méthode de quantification du quartz dans différentes matrices a été mis sur pied.

Par le passé, l'efficacité de différentes méthodes d'analyses a été testée avec plus ou moins de succès (Till et Spears 1969; Bish et Post 1993). Parmi ces dernières, on

retrouve la spectroscopie infrarouge qui permet une bonne sensibilité, mais la présence de silicate ou de silice amorphe cause beaucoup d'interférences et la différenciation des différents polymorphes de la silice est difficile. La microscopie optique permet de bien différencier ces polymorphes mais comme il est difficile de l'automatiser car cela nécessite des logiciels haut de gamme et une installation onéreuse, le temps d'analyse reste très long pour de faibles quantités. Différentes méthodes chimiques ont aussi été proposées. Plusieurs problèmes leur sont cependant associés, tels que la destruction de la phase cristalline, la solubilisation partielle de la silice cristalline ou la solubilisation incomplète des autres silicates; une grande erreur existe donc sur la mesure finale. Les méthodes thermiques n'analysent qu'une très petite quantité de produits et les silices cristallines sont reconnues pour leur très lente réponse aux changements thermiques. Une méthode intéressante consiste en l'utilisation de la microscopie électronique à transmission combinée à l'analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDS) et la diffraction des électrons. Cette méthode permet la distinction des différentes phases de l'échantillon ainsi que l'obtention de résultats sensibles et précis, mais exige de longs délais d'analyse et est très coûteuse.

La méthode développée doit permettre la différenciation des différents polymorphes de la silice, avoir une bonne sensibilité et une bonne précision, permettre une procédure simple et rapide, et minimiser au maximum les erreurs dues aux interférences. Pour ce faire, la technique de diffraction des rayons X sur poudre combinée à la méthode d'analyse Rietveld (Rietveld 1969) sera utilisée. Le principe se base sur la modélisation complète d'un patron de diffraction à partir des propriétés chimiques et cristallographiques de chacune des phases présentes à l'aide d'algorithmes mathématiques. Un modèle de base est donc construit à partir des informations propres à chacune des phases présentes dans l'échantillon, des paramètres instrumentaux ainsi que des fonctions mathématiques visant à décrire les formes de pic typique de la diffraction des rayons X et le bruit de fond. Pour obtenir un résultat sensé, le modèle doit initialement être bien défini et similaire au patron de diffraction acquis. L'affinement est alors appliqué au modèle afin de diminuer au maximum la différence entre le patron acquis expérimentalement et celui calculé. Si l'opération est effectuée correctement, il est alors possible d'obtenir de nombreuses informations du patron

calculé, dont la quantification de chacune des phases et de la portion amorphe de l'échantillon si un standard interne est ajouté à l'échantillon.

L'utilisation de la méthode Rietveld présente de nombreux avantages en comparaison avec d'autres techniques quantitatives. Premièrement, elle utilise la totalité du patron de diffraction et non des pics uniques dont les intensités peuvent souvent être biaisées. De plus, elle n'est pas affectée par les interférences et peut simuler la microabsorption, l'orientation préférentielle, l'erreur de déplacement du spécimen et plusieurs autres phénomènes problématiques en diffraction des rayons X.

Bien qu'elle soit relativement complexe, cette méthode est aujourd'hui beaucoup plus accessible grâce à des logiciels simplifiant grandement son utilisation, tel que celui utilisé dans le cadre de cette étude (HighScore Plus de PANalytical). La possibilité nouvelle d'automatiser cette procédure la rend d'autant plus attrayante pour son application dans le contexte d'analyses de routine. L'objectif principal est donc d'établir une procédure standard permettant la quantification du quartz sur une large gamme de concentrations dans des matrices diverses. Il s'agira d'évaluer les limites de l'outil Rietveld dans le cadre d'analyses de routine effectuées par des expérimentateurs initiés, mais sans être des spécialistes, afin de déterminer si cette méthode peut s'appliquer en tant que procédure simple et rapide tout en permettant l'obtention de résultats exacts et précis. Pour ce faire, des échantillons de composition connue serviront à simuler des échantillons de terrain dans plusieurs cas de figure en utilisant le plus souvent des matériaux synthétiques bien caractérisés. Des phases naturelles seront aussi utilisées lorsque possible. Les différentes étapes de la procédure seront établies et optimisées tout en respectant les contraintes de temps imposées par l'analyse de routine. Le protocole expérimental sera donc établi pour ensuite optimiser le traitement des données et l'affinement de Rietveld afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles. Il sera alors possible de constater si cette méthode peut s'avérer utile dans un laboratoire analytique de service.

## CHAPITRE I

### NOTIONS THÉORIQUES

#### 1.1 CONCEPTS DE CRISTALLOGRAPHIE

Le domaine de la cristallographie utilise plusieurs concepts et termes qui doivent être bien compris afin d'assurer la maîtrise du sujet présenté. Il est important de considérer comme un cristal tout solide dont la structure atomique est ordonnée et périodique dans les trois directions de l'espace (Karoubi 2009). Cet arrangement est si minuscule qu'un cristal semble généralement homogène à l'échelle macroscopique mais à l'échelle microscopique, il est possible de constater que les cristaux sont le plus souvent hétérogènes ou anisotropes. Ils sont en général différents dans des directions non parallèles et leurs propriétés physiques dépendent grandement de cet arrangement structural (Klug et Alexander 1974).

Les cristaux varient dans leurs constitutions chimiques et leurs arrangements cristallographiques. Par exemple, il n'est pas rare de retrouver la même espèce chimique prendre plusieurs formes cristallographiques suivant la stabilité de ces formes en fonction des conditions de cristallisation. Il existe aussi des arrangements spatiaux identiques mais construits d'atomes différents. Dans ces conditions, la nature des atomes, leurs tailles et les diverses liaisons présentes influenceront la distance entre les plans et les propriétés du cristal.

L'un des postulats important en cristallographie est la loi de constances des angles. Cette dernière stipule que les faces d'un cristal font entre elles des angles dièdres qui sont constants pour une espèce cristalline donnée. Le développement de ces faces peut varier en fonction de l'échantillon observé, mais comme les faces d'un cristal sont déterminées en orientation et non en position, la loi de constance des angles est confirmée (Rousseau et Gibaud 2007).

### 1.1.1 SYMÉTRIE

Un concept très important découlant de l'ordre existant dans les cristaux est la présence d'éléments de symétrie. L'étude des différentes faces d'un cristal permet l'identification de ses différents éléments de symétrie. Il existe trois types d'éléments : les axes, les plans et les centres de symétrie. La présence, l'absence et la nature des éléments de symétrie dans un cristal permettent de les classer selon leurs similitudes. Il existe d'ailleurs une classe de cristaux ne comportant aucun élément de symétrie autre que l'opération identité.

Il est dit d'un cristal qu'il possède un axe de symétrie lorsque pivoté autour d'un axe imaginaire traversant son milieu, il présente plus d'une fois la même apparence en un tour complet. Le nombre de fois où cette même apparence prend forme en un tour permettra d'identifier le type d'axe de symétrie présent en l'identifiant à l'aide d'un chiffre, 2, 3, 4 ou 6. Ce sont les seuls types d'axe de rotation possible, les autres ne sont jamais rencontrés et sont mathématiquement prouvés comme étant impossibles (Hilton 1903). Comme une rotation de  $360^\circ$  permet à tout objet de reprendre son apparence originale, cette opération est appelée identité.

Les deuxièmes éléments mentionnés sont les plans de symétrie ou plans miroir. Lorsque présents, ils divisent le cristal en deux parties, d'un côté et de l'autre du plan de symétrie. L'un côté est alors la réflexion ou l'image miroir de l'autre. Un cristal peut posséder plusieurs plans de symétrie jusqu'à un maximum de neuf. Ces plans sont toujours parallèles aux faces du cristal et leurs normales sont toujours parallèles à l'intersection de deux faces du cristal.

Le cristal possède un centre de symétrie quand il est possible de faire une inversion. L'inversion transforme un vecteur en son opposé et ne laisse qu'un point de l'espace invariant; ce point est donc le centre de symétrie. Le centre de symétrie est le résultat d'un axe de rotation et d'un plan de symétrie lui étant perpendiculaire.

Ces trois éléments de symétrie permettent de décrire toutes les opérations de symétrie possiblement applicables à un cristal : les translations, les rotations, les inversions et les produits d'opérations de symétrie.

### 1.1.2 RÉSEAU

Un réseau est un ensemble de points (ou nœuds) dans l'espace, donc en trois dimensions. Un réseau présente la propriété de retrouver le même environnement lorsqu'on lui applique une translation dans l'espace selon certains vecteurs. Il y a donc une périodicité spatiale à l'origine de la régularité du cristal. Tous les points d'un réseau représentent un même motif. Ce même motif est donc le plus petit constituant qui, lorsqu'il subit une translation, permet de reconstituer l'intégralité du réseau. Il contient donc au moins un exemplaire de chacun des ions du cristal. Le motif n'est pas le même pour tous les cristaux. Chaque cristal ionique étant issu d'un échange d'ions entre deux atomes qui doivent être différents, un motif contient au minimum deux ions différents. La notion de réseau est née en géologie, avant que l'on ne connaisse les atomes. Haüy et Bravais, en étudiant la symétrie extérieure de certains cristaux et notamment le fait que le clivage se fasse selon certains plans, en déduisirent que l'organisation interne de la matière devait avoir les mêmes symétries. S'appliquant à l'origine aux cristaux minéraux, ceci s'applique également aux cristaux ioniques (Rousseau et Gibaud 2007).

Un réseau peut se limiter à une portion de réseau ayant les mêmes symétries que le réseau entier. Cette portion est donc un prisme constitué de plusieurs nœuds. Le réseau est un empilement de ces portions. Par convention, quand on parle d'un cristal, le terme de réseau désigne non pas l'ensemble du réseau du cristal mais cette portion de réseau qui est la plus petite partie dont est constitué exclusivement le cristal. En effet, elle suffit pour caractériser le réseau de l'ensemble du cristal.

Chaque réseau possède différents paramètres. Tout d'abord, il y a trois dimensions notées  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et trois angles notés alpha ( $\alpha$ ), bêta ( $\beta$ ) et gamma ( $\gamma$ ). Ces paramètres permettent de placer un réseau dans l'un des sept systèmes cristallins (section 1.1.4). En plus des nœuds à ses sommets, un réseau peut avoir des nœuds placés en son centre ou au centre des faces. Ce paramètre identifie un réseau à l'un des quatorze réseaux de Bravais (section 1.1.5).



### 1.1.3 MAILLE

La notion de maille est très semblable à celle de réseau. La différence réside dans le fait qu'une maille fait apparaître non pas l'emplacement des motifs mais des ions eux-mêmes. La maille d'un cristal est la plus petite partie du cristal qui caractérise l'organisation spatiale des ions dans le cristal, on parle également de maille élémentaire. Le cristal est un empilement de représentations de sa maille (Klug et Alexander 1974).

La périodicité de la structure d'un cristal est donc représentée par un ensemble de points régulièrement disposés. Cet ensemble est appelé réseau cristallin et les points le constituant sont appelés nœuds du réseau.

La maille élémentaire d'un cristal constitue la base du réseau cristallin. Cette base est définie par un triplet de vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  et les angles entre ces différents vecteurs  $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$ ;  $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$ ;  $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$ . Ces vecteurs sont les arêtes de la maille. À l'intérieur de cette maille, la position de chaque atome du motif cristallin est repérée par le vecteur  $\vec{r}$ . La position de chaque maille est repérée par le vecteur  $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ . Le cristal est entièrement décrit par des translations selon les trois vecteurs de la maille. La direction est donc notée  $[uvw]$  où  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont les coordonnées entières. La direction peut aussi être définie en termes de rangée nodale.

Les paramètres de maille désignent les dimensions de la maille élémentaire.

Toutes les mailles ne se construisent pas de la même façon et il est parfois difficile de choisir la maille; néanmoins, il existe un certain nombre de mailles caractéristiques (appelées également structures) qui peuvent s'appliquer à plusieurs cristaux.

Plusieurs calculs peuvent être effectués sur une maille.

- Nombre d'ions dans une maille

Un ion peut appartenir à plusieurs mailles en même temps, d'une seule à huit, suivant sa position dans la maille. Il est donc possible de déterminer le nombre d'ions dans une maille en fonction de leur taux d'appartenance à la maille.

- Masse d'une maille

Lorsque le nombre d'ions présent dans une maille est connu, il devient alors possible de déterminer plusieurs propriétés de la maille. On peut exprimer la masse d'une maille ( $m_{\text{maille}}$ ) en fonction du nombre d'ions ( $n_{\text{ion}}$ ) par maille et de la masse molaire de chaque ion ( $M_{\text{ion}}$ ) :

$$m_{\text{maille}} = \frac{\sum (M_{\text{ion}} \cdot n_{\text{ion}})}{N} \quad (\text{Équation 1.1})$$

où  $N$  représente le nombre d'Avogadro.

- Volume d'une maille

On peut également calculer le volume d'une maille. Toutes les mailles sont des prismes. À partir des valeurs  $a$   $b$   $c$  qui correspondent aux longueurs des arêtes de la maille, on peut donc donner une formule générale du volume d'une maille :

$$V = a b c \quad (\text{Équation 1.2})$$

Pour une maille hexagonale, il faut légèrement modifier la formule car une maille est constituée de trois prismes égaux; on a alors :

$$V = 3 a b c \quad (\text{Équation 1.3})$$

Pour certaines mailles, quand deux paramètres, voire les trois (pour les mailles appartenant au système cubique par exemple) sont égaux, la formule peut-être simplifiée. Ainsi pour une maille cubique, on a :

$$V = a^3 \quad (\text{Équation 1.4})$$

Lorsque le volume d'une maille et sa masse sont connus, il est facile de calculer sa masse volumique de formule générale :

$$\mu = m / V \quad (\text{Équation 1.5})$$

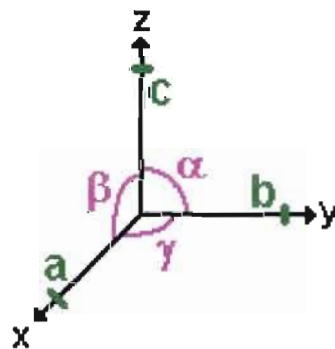
- Compacité d'une maille

Une maille n'est pas totalement remplie par les ions, il y a des espaces entre eux. La compacité d'une maille ( $c$ ) est le rapport entre le volume occupé par les ions et le volume total de la maille ( $V_{\text{maille}}$ ). Cette valeur est donc comprise entre 0 et 1. On peut calculer le volume occupé par les ions à partir de leur nombre dans la maille ( $n_{\text{ion}}$ ) et de leur rayon ( $R_{\text{ion}}$ ). Cela donne la formule suivante :

$$c = \frac{4\pi \sum (R_{\text{ion}}^3 \cdot n_{\text{ion}})}{V_{\text{maille}}} \quad (\text{Équation 1.6})$$

#### 1.1.4 SYSTÈMES CRISTALLINS

Il existe sept systèmes cristallins différents; certains préfèrent n'en compter que six puisque la division trigonal peut être décrite par des axes hexagonaux mais pour simplifier la classification, sept systèmes seront considérés ici. Les systèmes caractérisent les différentes formes géométriques que peuvent avoir les mailles des cristaux. La métrique les caractérisant correspond à la symétrie du réseau. Chacun de ces systèmes est défini par ses axes : trois paramètres de dimension (longueur des axes) et trois paramètres d'angle (angles formés par deux axes). Par convention, on appelle  $a$ ,  $b$  et  $c$  les longueurs des axes, et alpha ( $\alpha$ ), bêta ( $\beta$ ) et gamma ( $\gamma$ ) les angles formés par les axes. On les place dans l'espace tel qu'illustré à la Figure 1.1.



**Figure 1.1** Représentation des axes et des angles décrivant un système cristallin.

Le Tableau 1.1 présente les caractéristiques de la métrique du réseau pour chacun des systèmes cristallins.

**Tableau 1.1** Métrique des réseaux des sept systèmes cristallins

Système cristallin	Métrique du réseau
Triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2$ $\beta > \pi/2$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Trigonal (rhomboédrique)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$
Tétragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma > 2\pi/3$
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

#### 1.1.5 RÉSEAU DE BRAVAIS

Une fois que les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont connus et ainsi le système cristallin identifié, il est possible de déterminer le réseau de Bravais. Il existe parfois des atomes supplémentaires situés au centre de la maille ou au milieu des faces en plus de celles constituant les sommets. Vers 1850, Auguste Bravais distingua ainsi quatorze types de réseaux cristallins différents. La symétrie d'un cristal peut alors être inférieure à celle de sa maille primitive dans le cas où les groupes d'atomes situés aux sommets de la maille ne présentent pas la même symétrie que la maille.

Chaque système, ou réseau élémentaire, peut se décliner de quatre manières (Rousseau et Gibaud 2007):

- primitive (notée  $P$ ) : il y a une particule (ou motif) à chaque sommet;
- centrée (notée  $I$ , de l'allemand *innenzentriert*) : il y a en plus un atome au centre de la maille;

- à faces centrées (notée  $F$ ) : il y a en plus une particule au centre de chaque face;
- à deux faces centrées (notée  $A$ ,  $B$  ou  $C$  suivant l'axe concerné) : il y a une particule au centre de deux faces opposées.

La forme primitive du système rhomboédrique peut également être notée  $R$ .

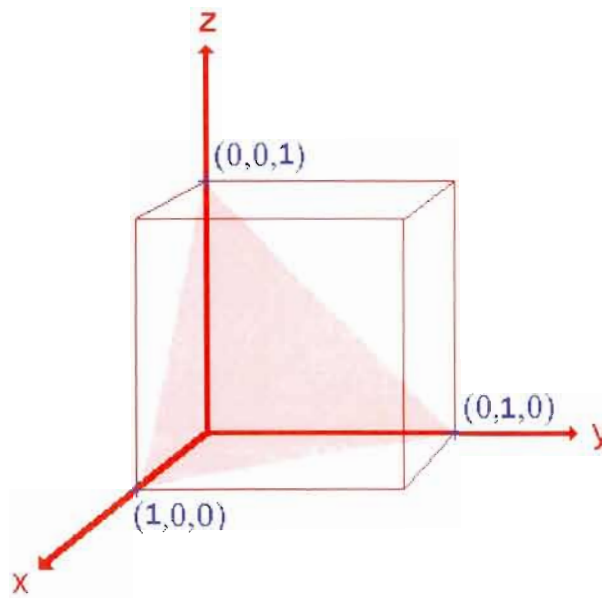
Tous les systèmes possèdent une forme primitive  $P$  mais pas obligatoirement toutes les autres formes dérivées. Voici la liste des réseaux acceptés par chaque système (Rousseau et Gibaud 2007) :

- triclinique :  $P$  (1 réseau);
- monoclinique :  $P$ ,  $C$  (2 réseaux);
- orthorhombique :  $P$ ,  $I$ ,  $F$ ,  $A$  (ou  $B$  ou  $C$  qui sont équivalents au mode  $A$ ) (4 réseaux);
- trigonal (maille rhomboédrique) :  $P$  (ou  $R$  pour rhomboèdre) (1 réseau);
- tétragonal :  $P$ ,  $I$  (2 réseaux);
- hexagonal :  $P$  (1 réseau);
- cubique :  $P$ ,  $I$  et  $F$  (3 réseaux).

#### 1.1.6 INDICES DE MILLER ET PLAN NODAL

Les seules notations indispensables aux calculs cristallographiques sont celles de Miller. Ces notations sont cependant toutes basées sur les longueurs numériques définies par l'intersection du plan cristallographique avec les trois axes cristallographiques. Plus généralement, tout nœud, rangée, ou plan sera identifié par trois nombres correspondants aux trois axes cristallographiques. Chaque axe ayant de part et d'autre de l'origine un côté positif et un côté négatif, il est évident que ces nombres pourront être positifs ou négatifs (Guinebretière 2006). Pour définir l'orientation d'un plan, on donne donc trois nombres entiers mis entre parenthèses. Ces trois nombres sont appelés *indices de Miller* et par convention notés  $h$ ,  $k$  et  $l$ . On définit pour chaque réseau et pour chaque maille une base vectorielle qui leur est liée. Tel que mentionné précédemment, les vecteurs de la base sont les arêtes du réseau (ou de la maille) de longueur  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et formant des angles entre eux de mesure  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Pour le système cubique, la base est orthonormée. L'orientation d'un plan est alors décrite, comme en

mathématiques, par la donnée de son vecteur normal. Dans le cas d'un réseau cubique, ce vecteur est perpendiculaire au plan. Dans le cas d'un réseau quelconque, il n'est plus perpendiculaire au sens "angle droit", mais si on déformait la maille pour la rendre cubique, alors il le deviendrait. Ce sont les coordonnées de ce vecteur qui forment les *indices de Miller*. La Figure 1.2 illustre le plan correspondant aux indices de Miller (111).



**Figure 1.2** Représentation d'un plan dont les indices de Miller sont (111).([http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1\\_1b.htm](http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1_1b.htm))

## 1.2 RAYONS X

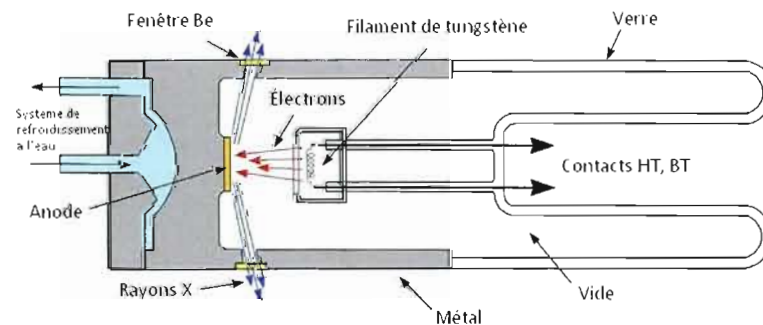
Découverts en 1895 par Röntgen, les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont le domaine de longueur d'onde varie de  $0,1 \text{ \AA}$  à  $100 \text{ \AA}$ , donc en termes d'énergie, de  $0,1$  à  $100 \text{ keV}$ . La particule associée aux rayons X est le photon(Rousseau et Gibaud 2007).

### 1.2.1 PRODUCTION DES RAYONS X

Il existe trois sources principales de rayons X. En premier lieu, certains corps radioactifs émettent des rayons X lors de leur désintégration dont les longueurs d'onde

correspondent à celles servant aux études cristallographiques, mais comme l'intensité de ces sources est très faible, ils sont rarement utilisés. Ils sont toutefois retrouvés dans les dispositifs portables de fluorescence X.

Le tube à rayons X est la source la plus utilisée pour la production des rayons X. Il permet l'obtention d'une bonne intensité et peut être utilisé en laboratoire à un coût abordable. Deux types de tubes peuvent être différenciés, le tube scellé et le tube à anode tournante. Le tube scellé est le plus utilisé et comme c'est ce type de tube qui sert à cette étude, son fonctionnement sera donc élaboré. Le tube consiste en une enceinte sous vide dans laquelle deux électrodes sont retrouvées. Une représentation schématisée est présentée à la Figure 1.3.



**Figure 1.3** Schéma d'un tube scellé. (<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm> 2001)

Une différence de potentiel élevée (de 30 à 50 kV) est appliquée entre les deux électrodes. Les électrons sont donc accélérés vers l'anode par cette différence de potentiel, avec une grande vitesse. Lorsque ces électrons entrent en contact avec l'anode, il leur est possible de déloger des électrons atomiques de l'anode créant ainsi une vacance sur une couche atomique. Afin de combler cette vacance, un électron d'une couche supérieure peut s'abaisser à un niveau inférieur. Comme à un niveau

inférieure l'énergie est aussi inférieure, il y a dégagement d'énergie sous forme de photons et de radiation X.

La cathode est constituée d'un filament de tungstène, entouré d'une cupule de concentration qui permet de diriger les électrons émis par le filament sur la cible (anode ou anticathode); elle est portée à un potentiel négatif.

Le choix de l'anode dépend du type d'échantillon à analyser. Les plus utilisées sont des anodes de molybdène, d'argent, de fer, de cobalt, de chrome, de tungstène mais la plus commune d'entre elles reste l'anode de cuivre. Les rayons X typiquement produits par une anode en cuivre, pour l'analyse par diffraction, proviennent principalement d'une vacance d'un électron 1s de la couche K. Lorsque cette vacance est comblée par un électron 2p de la couche L, l'énergie libérée est la source de la radiation  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ . Lorsque cet électron est 3p et provient de la couche M, alors la radiation  $K\beta$  est créée.

La raie  $K\alpha_1$  du cuivre est de l'ordre de 1,5406 Å et permet donc d'observer plusieurs distances interréticulaires; de plus, l'anode de cuivre permet une bonne intensité de rayonnement. Il est toutefois important de mentionner que cette anode présente le désavantage de créer de la fluorescence avec le fer. Lorsqu'un élément de l'échantillon possède un numéro atomique légèrement plus bas que celui du métal de la cible, les rayons X sont fortement absorbés, ce qui résulte en une baisse de l'intensité du rayonnement diffracté ainsi qu'en une grande quantité de fluorescence, augmentant donc le signal de bruit de fond (Suryanarayana et Norton 1998).

Le rendement d'un tube à rayons X (le rapport entre l'énergie du faisceau X émis et l'énergie du flux d'électrons incidents) est donné par la formule suivante (Jenkins et Snyder 1996) :

$$\epsilon = 1,1 \cdot 10^{-9} ZV \quad (\text{Équation 1.7})$$



où  $\epsilon$  est le rendement du tube,  $Z$  le numéro atomique de l'élément constituant l'anticathode et  $V$  le voltage aux bornes des électrodes (V).

Il existe toutefois une limite supérieure à l'énergie incidente par unité de surface, au-dessus de laquelle l'anticathode est détériorée. Cette limite est d'autant plus élevée que l'élément est un bon conducteur et que son point de fusion est élevé, d'où l'utilisation de métal comme cible (Guinebretière 2006).

L'efficacité du processus d'émission est très faible et même dans les meilleures conditions, avec une tension de 100 kV, seulement 2 % de l'énergie fournie est transmise aux rayons X. Il y a donc environ 98 % de l'énergie du faisceau d'électrons qui est consommée par effet Joule et qui réchauffe donc l'anticathode; le système de refroidissement est donc une composante importante du tube.

Le synchrotron est une source de rayons X qui est beaucoup plus rare et dispendieuse que les tubes à rayons X, mais il présente l'avantage non négligeable d'un rayonnement stable et très intense, permettant ainsi l'obtention d'une qualité de données inégalée. (<http://www.cisr.ca/>) Le synchrotron est un instrument qui permet l'accélération à haute énergie de particules chargées. L'accélération des électrons dans l'anneau de stockage génère une onde électromagnétique. Plus la particule est petite, plus le rayonnement est intense, ce qui convient parfaitement à des électrons qui ont une très petite taille. Ce rayonnement peut aller de l'infrarouge aux rayons X durs. Lors d'une application en rayons X, le faisceau présente l'avantage d'être très intense (10000 fois plus intense que le soleil), stable, pulsé, polarisé et généralement monochromatisé à l'aide d'un cristal ou d'un réseau. Les longueurs d'onde atteintes sont précises et peuvent être variées de façon très sensible.

Tout comme le tube à rayons X, le rayonnement synchrotron présente un spectre continu. Le tube, quant à lui, présente un deuxième type de rayonnement, le spectre

caractéristique. La Figure 1.4 illustre ce type de spectre où des raies caractéristiques se superposent au fond continu.

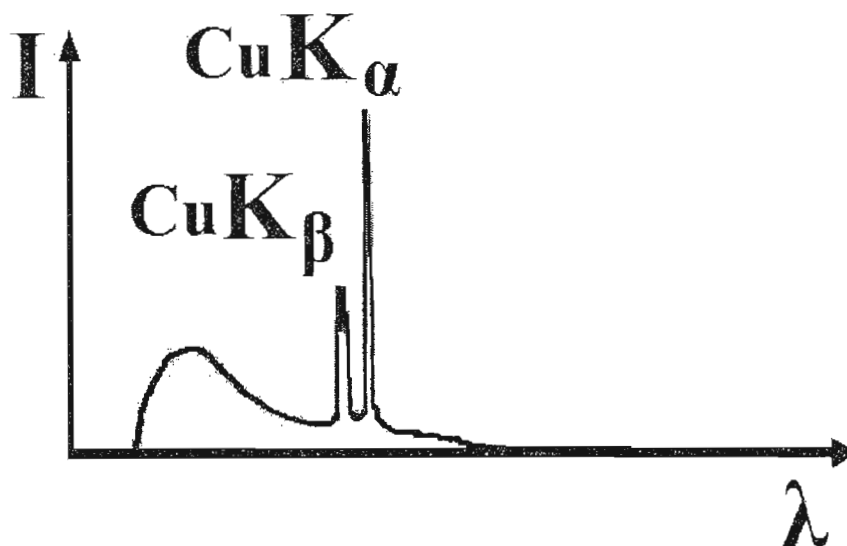


Figure 1.4 Spectre émis par une anode de cuivre.

### 1.2.2 SPECTRE CONTINU

Le spectre continu est, comme son nom l'indique, une distribution continue de longueurs d'onde. Ce spectre correspond au rayonnement de freinage, occasionné dans le tube par la brusque décélération des électrons lorsqu'ils atteignent la cible et par la superposition d'un grand nombre d'harmoniques à cause de l'effet relativiste du phénomène dans le synchrotron. Le spectre continu est dépendant de la tension d'accélération des électrons, donc de l'énergie des électrons incidents. Le seuil d'émission de ce rayonnement est inversement proportionnel à la tension de fonctionnement du tube, une fois ce seuil atteint, l'intensité émise croît jusqu'à un maximum et décroît ensuite pour finalement tendre vers zéro pour les grandes longueurs d'onde. L'explication de ce phénomène est inspirée de l'effet photoélectrique. En supposant le phénomène inverse, l'énergie cinétique de l'électron incident est transformée en énergie électromagnétique (Protas 1999).

## 1.2.3 SPECTRE DE RAIES

Tel que mentionné précédemment, le spectre de raies est caractéristique du métal constituant la cible. Ce spectre est dû à l'ionisation des couches électroniques profondes des atomes de l'anode causée par le bombardement électronique. Alors dans un état excité, l'atome se stabilise ensuite par un réarrangement électronique. Un électron d'une couche supérieure vient combler la vacance sur la couche d'énergie inférieure et ce faisant, il libère de l'énergie sous forme d'un quantum  $h\nu$  caractéristique de la variation d'énergie mise en jeu.

La figure 1.5 illustre les transitions électroniques théoriques d'un élément lourd lors de l'émission X.

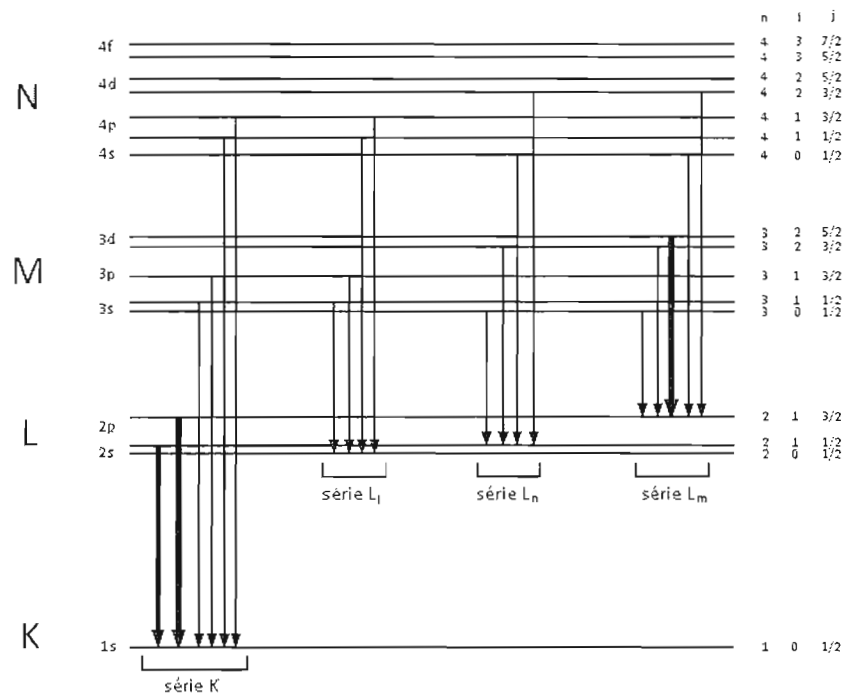


Figure 1.5 Spectre théorique d'émission X d'un élément lourd. (modifiée de l'illustration originale de Pannetier(Pannetier 1966))

L'intensité d'une raie est proportionnelle à la probabilité de transition de l'électron entre le niveau initial et le niveau final. Les fréquences de ces raies ( $\nu$ ) ne dépendent que du numéro atomique ( $Z$ ) de l'atome et suivent la loi empirique de Moseley :

$$\sqrt{\nu} = C \cdot (Z - \sigma) \quad (\text{Équation 1.8})$$

où  $C$  et  $\sigma$  sont des constantes caractéristiques de la série.

La longueur d'onde utilisée doit donc être choisie en fonction des caractéristiques de l'échantillon à analyser tant au niveau cristallographique que chimique.

L'énergie libérée par ces transitions peut permettre l'émission de photons mais elle peut aussi servir à l'éjection d'un électron. Ce phénomène est appelé émission Auger et ne sera pas plus amplement discuté; il est toutefois important de savoir qu'il existe en parallèle de la fluorescence des rayons X.

### 1.3 DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation qui est maintenant bien connue et très courante. Deux types d'échantillons sont le plus souvent analysés par cette méthode : les monocristaux et les échantillons de poudre polycristallins. Certains l'utilisent toutefois sur d'autres types d'échantillons tels que les cristaux liquides (Als-Nielsen, Christensen et al. 1982), les solutions colloïdales (Riwotzki, Meyssamy et al. 2000) et même sur les phases amorphes, mais dans ces cas particuliers, l'information obtenue est différente et la qualité du patron acquis doit être exceptionnelle pour pouvoir l'utiliser.

La diffraction des rayons X sur monocristal est tridimensionnelle et a généralement pour objectif l'élucidation d'une structure cristalline, alors que la DRX sur poudres, qui elle est bidimensionnelle, est principalement utilisée pour l'identification de phase. La DRX sur poudres est une méthode non-destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons solides polycristallins. Cette technique est basée sur les

interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

### 1.3.1 PHÉNOMÈNE DE DIFFRACTION DES RAYONS X

Lorsque les rayons X entrent en contact avec l'échantillon à analyser, plusieurs phénomènes peuvent se produire, l'absorption, la diffraction, la fluorescence ou la transmission.

La transmission mesure la fraction des rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon. L'air et la majorité des composés organiques en sont de bons exemples. Dû à de faibles densités, les rayons X sont très peu absorbés et rarement déviés de leur trajectoire. Ce principe est largement utilisé dans le domaine de l'imagerie et permet d'examiner l'intérieur d'objet sans avoir de visuel direct. Cette propriété s'avère très utile lorsque l'objet en question est un corps humain, une valise ou même une bombe.

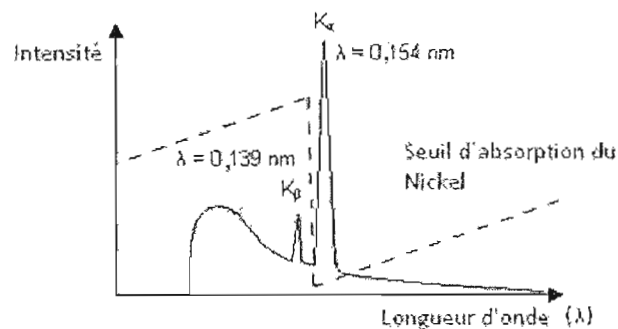
L'absorption au sens propre consiste en la transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau. Dans certains cas, on considère toute la fraction qui n'est pas transmise comme absorbée, qu'elle soit effectivement absorbée ou tout simplement diffractée.

Le coefficient d'absorption massique peut être déterminé par la relation suivante (Jenkins et Snyder 1996) :

$$\frac{\mu}{\rho} = KZ^4 \lambda^3 \quad (\text{Équation 1.9})$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption massique,  $\rho$  est la densité,  $K$  est une constante,  $Z$  est le numéro atomique et  $\lambda$  est la longueur d'onde.

Cette propriété d'absorption des composés permet d'expliquer l'intensité des signaux obtenus mais aussi d'utiliser les bons matériaux pour certaines applications. Un bon exemple de l'utilisation de ces propriétés est l'utilisation du béryllium pour les fenêtres des tubes à rayons X. Elles permettent à la fois de sceller le tube mais aussi de laisser passer le faisceau de rayons X. À l'inverse, le plomb est beaucoup utilisé pour blinder les appareils puisqu'il a un très grand coefficient d'absorption massique. L'absorption est aussi utilisée pour choisir la nature du filtre utilisé. Pour isoler la raie  $K_\alpha$  du cuivre, par exemple, le nickel est utilisé car il absorbe beaucoup la raie  $K_\beta$ ; la Figure 1.6 illustre ce principe sur le spectre d'émission du cuivre.



**Figure 1.6** Seuil d'absorption d'un filtre de nickel sur la distribution des longueurs d'onde à la sortie du tube avec une anode de cuivre.

(<http://www.msm.cam.ac.uk/doi/poms/tlplib/xray-diffraction/printall.php>)

La diffraction consiste en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffraction peut impliquer ou non un changement d'énergie.

- Sans changement d'énergie → diffusion élastique → diffusion Thomson
- Avec changement d'énergie → diffusion inélastique → diffusion Compton

L'interaction rayons X – matière qui sous-tend le phénomène de diffraction peut s'expliquer par les équations de Maxwell décrivant le couplage entre les champs électrique et magnétique de l'onde incidente et les charges des électrons et du noyau d'un atome. La masse apparente d'un photon X est de l'ordre du dixième de la masse de l'électron. L'interaction avec les électrons des atomes est de loin la plus importante; ainsi, celle avec le noyau est considérée comme négligeable(Protas 1999). L'utilisation des rayons X pour l'étude de la matière présente plusieurs avantages, notamment, leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, c'est-à-dire l'angström. De plus, en raison de l'absence de charge, une bonne pénétration des faisceaux dans la matière (environ 100  $\mu\text{m}$ ) est obtenue et donc un volume plus important peut être analysé. Il est toutefois important de noter que bien que la dispersion angulaire des faisceaux diffractés soit grande, la section efficace de diffusion caractérisant le rapport entre l'intensité incidente et l'intensité diffusée est assez faible, de l'ordre de  $10^{-24} \text{ cm}^2$ . Pour obtenir un signal satisfaisant, il est donc nécessaire d'utiliser des sources de rayons X délivrant un flux de photons important.

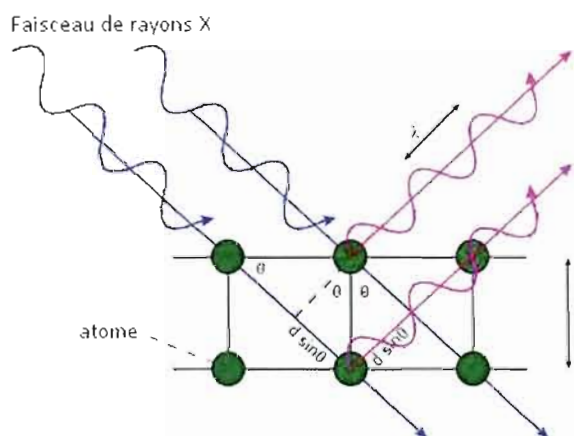
Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du composé analysé. Plus le plan diffracte, plus le pic de diffraction est intense.(Giancoli 1993).

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées très simplement par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Équation 1.10})$$

où  $d$  est la distance interréticulaire,  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X,  $n$  est un entier et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X. Cette loi est d'ailleurs illustrée à la Figure 1.7.



**Figure 1.7** Schéma de pénétration et de diffraction des rayons X dans une structure ordonnée. Modifiée de (<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/05/video/RX/bragg.html>)

Dans un même composé, plusieurs familles de plan peuvent être présentes. C'est pour cette raison que tous les angles possibles sont analysés. La variation de l'angle permet de déterminer les angles pour lesquels  $n$  est entier dans l'équation de Bragg (Warren 1990). L'angle étant ainsi connu et la longueur d'onde étant prédéterminée et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire.

Il est aussi possible de déterminer l'énergie de la radiation ( $E$ ) par une simple relation (Protas 1999) :



$$E = \frac{12,398}{\lambda} \quad (\text{Équation 1.11})$$

où E est donnée en keV et  $\lambda$ , la longueur d'onde, en Å.

Comme la position des pics informe sur l'espacement (d), il est important que les valeurs obtenues soient précises. Les différents facteurs pouvant influencer cette précision sont les suivants :

- La transparence de l'échantillon
- Le déplacement de l'échantillon
- L'alignement du diffractomètre
- La présence de matériau interférent dans le porte-échantillon
- La résolution spectrale
- La dispersion de  $K\alpha_{1,2}$

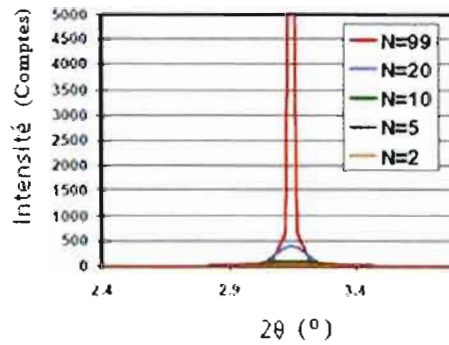
Une autre difficulté peut être la présence de composés amorphes. Leur présence est habituellement détectable mais leur identification est généralement difficile.

L'intensité relative est calculée en divisant l'intensité absolue d'un pic par l'intensité absolue du pic le plus important puis convertie en pourcentage. Les valeurs d'intensité absolue ne sont généralement pas utilisées car elles varient avec les paramètres instrumentaux et expérimentaux. L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés correspondant au plan de ce pic et à la densité du nuage électronique de l'atome. L'équation de Laue (Chatterjee 2008) décrit bien les interactions constructives créées par la répétition des mailles dans un cristal. :

$$I = I_e F^2 \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot N_1 a_1 \sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot N_2 a_2 \sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot N_3 a_3}{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot a_1 \sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot a_2 \sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot a_3}$$

(Équation 1.12)

Ici,  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$  représentent le nombre de mailles selon les directions  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$ ,  $s$  et  $s_0$  sont les vecteurs unitaires des directions incidente et diffracté,  $I_e$  est l'intensité diffractée pour un seul électron,  $F$  est le facteur de structure et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X. Pour que le pic soit fin et intense,  $N$  doit être élevé (Figure 1.8).



**Figure 1.8** : Schématisation d'un pic de diffraction pour différents  $N$ . (PANanalytical 2009)

Une autre relation ayant trait à l'intensité peut être décrite. Elle permet de quantifier l'intensité obtenue de la diffraction cohérente des rayons X d'un seul électron :

$$I = \frac{I_0}{r^2} \left[ \frac{e^2}{m_e c^2} \right]^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (\text{Équation 1.13})$$

où  $I_0$  représente l'intensité du faisceau incident,  $r$  est la distance entre l'échantillon et le détecteur,  $e$  est la charge de l'électron,  $m_e$  est la charge de l'électron,  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\theta$  est l'angle d'incidence (Fultz et Howe 2007).

Lorsqu'un spectre DRX est analysé, certains effets peuvent être trompeurs. En effet, les atomes lourds diffractent mieux, leurs pics seront alors plus élevés que pour les atomes légers. L'orientation préférentielle peut également fausser les résultats. Si l'échantillon est compacté pendant sa préparation, les hauteurs absolues et relatives des pics seront affectées.

Des phases différentes dans un mélange possèdent des coefficients (ou facteurs) de réponse différents. C'est pourquoi, lorsque deux phases différentes sont mélangées dans un rapport 50/50, il ne sera pas possible de voir une même hauteur de pic pour chaque phase. Les hauteurs des pics varieront plutôt selon la nature de la phase et du nombre d'atomes détectés (densité électronique). De plus, une phase n'a pas nécessairement qu'un seul pic. Ce sera alors l'addition de l'aire sous tous les pics qui donnera un résultat.

Pour faire des analyses semi-quantitatives, la méthode de l'étalon interne peut être utilisée. Dans cette méthode, une quantité soigneusement mesurée d'un étalon interne est introduite dans les échantillons à analyser. Le rapport de la hauteur du pic ou de l'aire sous le pic, dépendamment de la méthode utilisée, de l'échantillon par rapport à celle du pic de l'étalon interne constitue le paramètre analytique. En analyse DRX, les pics appartenant à une phase dans un mélange vont voir leurs hauteurs augmenter après l'ajout de cette phase pure au mélange (la phase pure ajoutée est l'étalon interne). Le changement dans la hauteur des pics est proportionnel à l'ajout. Cependant, le standard utilisé reste toujours différent de l'échantillon et ce phénomène induit une erreur. En effet, si du quartz est additionné à l'échantillon, il ne sera jamais identique au quartz que l'on retrouve dans la nature. Il en va de même pour d'autres matériaux. Les résultats obtenus en DRX sont donnés en pourcentage de masse.

Le patron de diffraction est spécifique et unique à une seule phase, même si des phases ont la même composition chimique. La position des pics ainsi que leurs intensités

relatives sert à des comparaisons dans des bases de données menant ainsi à l'identification de la ou des phase(s) présente(s) (Jenkins et Snyder 1996).

Le processus « search & match » peut être appliqué de différentes façons. La première étape consiste à chercher des spectres compatibles dans la base de données. Une comparaison est ensuite faite entre les résultats expérimentaux et le spectre de référence. La dernière étape consiste en l'identification des phases en acceptant ou non la comparaison.

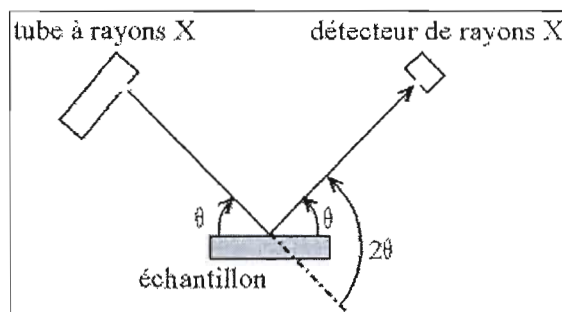
### 1.3.2 DIFFRACTION DES RAYONS X APPLIQUÉE AUX POUDRES POLYCRISTALLINES

La méthode de diffraction sur poudre a été inventée par P. Debye et P. Scherrer (Borchardt-Ott 1995). Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire. En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg. L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire (Guinebretière 2006). Cette intensité est directement proportionnelle au facteur de structure  $F_{hkl}$ . Ce facteur est lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline. Pour plusieurs familles de plans, la diffraction permet d'obtenir un ensemble de cônes de diffraction dont le sommet est commun. L'ouverture du cône correspond à  $2\theta$  et l'axe est le faisceau incident. Il existe un cône pour chaque valeur de distance interréticulaire ( $d_{hkl}$ ) et il est alors possible d'établir la liste des différents  $d_{hkl}$  présents dans l'échantillon étudié. L'indexation de ces anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant de résoudre les patrons très rapidement.

Au fil du temps, différentes méthodes et différentes chambres ont été développées pour convenir à la diffraction sur poudre. Aujourd'hui, les diffractomètres automatiques sont généralement utilisés car l'usage est plus simple. Différents montages sont disponibles,

le plus commun étant le montage Bragg-Brentano à parafofocalisation. Le type  $\theta$ - $\theta$ , où le tube et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle  $\theta$ , est utilisé dans cette étude.

Cette géométrie consiste à avoir une focalisation approchée des rayons X. L'échantillon est éclairé avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin. Ce faisant, on introduit une erreur angulaire, les rayons X ne frappant pas l'échantillon avec le même angle. Ce défaut est corrigé de deux manières. D'une part, en travaillant avec des échantillons polycristallins isotropes, c'est-à-dire sans orientation cristalline préférentielle. D'autre part, en s'assurant que le détecteur soit toujours symétrique au tube par rapport à l'échantillon, c'est-à-dire en fixant l'angle d'incidence ( $\gamma$ ) à  $\gamma = \frac{1}{2} \cdot 2\theta$ ; ainsi, la géométrie du cercle fait que les rayons qui convergent vers le détecteur ont presque tous subi la même déviation. La Figure 1.9 représente un schéma de la géométrie Bragg-Brentano de type  $\theta$ - $\theta$ .



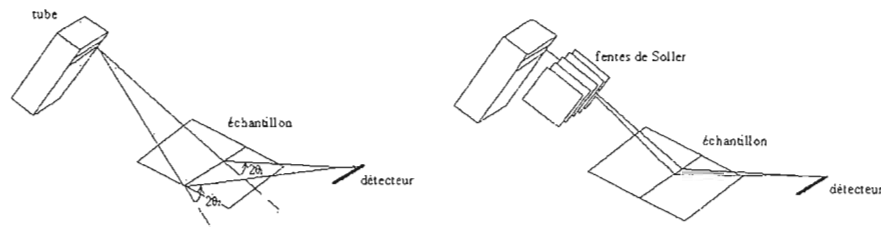
**Figure 1.9 :** Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type  $\theta$ - $\theta$ . ([deuns.chez.com/sciences/drx/d202.gif](https://deuns.chez.com/sciences/drx/d202.gif))

Pour ce type de diffractomètre, la distance entre l'échantillon et le détecteur est constante quel que soit l'angle  $\theta$ . Avec un appareil de type  $\theta$ - $\theta$ , l'échantillon est fixe alors que la source et le détecteur sont mobiles. Ils se déplacent simultanément en sens inverse dans le cercle goniométrique à la vitesse angulaire  $\omega$ . Ces appareils sont généralement plus coûteux car il est difficile d'assurer le déplacement contrôlé du tube à rayons X qui est relativement lourd.

Trois types d'erreurs systématiques sont particulièrement importants avec la géométrie de parafofocalisation (Jenkins et Snyder 1996) :

#### Erreur de divergence axiale

Afin de réduire cette erreur le plus possible, l'utilisation d'un monochromateur et de fentes de Soller est conseillée. Les fentes de Soller sont constituées de plusieurs petites lames de cuivre parallèles qui permettent d'absorber les rayons n'étant pas tout à fait parallèles. La Figure 1.10 démontre la correction de la divergence axiale par les fentes de Soller.



**Figure 1.10 :** Correction de la divergence axiale par les fentes de Soller. (<http://deuns.chez.com/sciences/drx/d905.gif>)

L'erreur de divergence axiale s'exprime ainsi :

$$\Delta 2\theta = \frac{-h^2 (K_1 \cot 2\theta + K_2 \operatorname{cosec} 2\theta)}{3R^2} \quad (\text{Équation 1.14})$$

où  $h$  est la largeur axiale du spécimen,  $R$  le rayon du goniomètre et  $K_1$  et  $K_2$ , des constantes déterminées par les collimateurs utilisés.

### Erreur de spécimen plat

Cette erreur provient du fait que l'échantillon, en étant plat, n'est pas co-concentrique avec le cercle de focalisation. La fente de divergence permet d'assez bien corriger cette erreur. L'expression générale de l'erreur due au spécimen plat est la suivante :

$$\Delta 2\theta = \frac{\alpha \cot \theta}{343,8} \quad (\text{Équation 1.15})$$

où  $\alpha$  est l'ouverture angulaire de la fente de divergence et  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X.

La valeur de 343,8, convenant au diffractomètre utilisé dans le cadre de cette étude, a été fournie par le fabricant. Cette dernière provient de plusieurs constantes propres à chaque diffractomètre. Elle peut donc varier légèrement pour chaque appareil.

### Erreur de transparence de l'échantillon

Cette erreur est due au fait que les photons pénètrent trop en profondeur dans l'échantillon, déplaçant ainsi la surface diffractée sous le cercle de focalisation. Afin d'éviter ce phénomène, les échantillons de faible absorbance sont préparés sous forme de couches fines. Cette erreur peut être calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$\Delta 2\theta = \frac{\sin 2\theta}{2\mu R} \quad (\text{Équation 1.16})$$

où  $\mu$  est le coefficient d'atténuation linéaire du spécimen et R, le rayon du goniomètre.

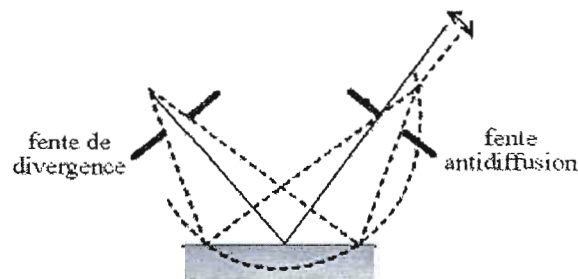
Un autre type d'erreur est possible et induit aussi une variation dans la position du pic. Elle peut être causée par un mauvais positionnement de l'échantillon ou par une mauvaise calibration de l'appareil.

### L'erreur de déplacement de l'échantillon

Lorsque l'échantillon est déplacé, cela induit une erreur qui a un impact sur le spectre de diffraction collecté. Il est possible d'observer un décalage des pics ainsi qu'une perte d'intensité. Il est possible d'estimer cette erreur par l'équation suivante :

$$\Delta 2\theta = -\frac{114.59s \cos \theta}{R} \quad (\text{Équation 1.17})$$

où  $s$  est le déplacement du spécimen par rapport au cercle de focus (focusing circle) et  $\theta$  est l'angle en degrés. La figure 1.11 illustre le déplacement de l'échantillon.



**Figure 1.11** : Effet de l'erreur du déplacement de l'échantillon et l'utilité de la fente antidiffusion. (<http://deuns.chez.com/sciences/drx/d905.gif>)

L'analyse de poudres polycristallines par diffraction des rayons X permet l'identification des différentes phases présentes dans l'échantillon et leurs quantifications respectives selon les mêmes principes que mentionnés à la section 1.3.1. D'autres informations peuvent aussi être déterminées par cette méthode telles que les mesures de contrainte, de texture, de la taille des cristallites et la détermination de structure. (Jenkins et Snyder 1996)



#### 1.4 MÉTHODE RIETVELD

La plupart des méthodes d'analyses se basent sur la hauteur ou la surface des pics de diffraction individuels. Ce n'est pas le cas de la méthode Rietveld qui prend en compte plusieurs autres facteurs. Quelques caractéristiques propres à cette méthode sont l'utilisation du signal de bruit de fond, la séparation des pics qui se chevauchent ainsi que l'utilisation des données obtenues pour les petits comme les grands angles.

Il est possible de simuler un patron de diffraction complet si les paramètres suivants sont connus :

- Le groupe d'espace
- Les dimensions de la maille élémentaire
- La nature des atomes
- Les coordonnées relatives des atomes dans la maille

La méthode Rietveld consiste donc à calculer le patron de diffraction à partir d'un modèle structuré et ensuite tenter de minimiser la différence avec le patron réel en utilisant la méthode des moindres carrées. Pour ce faire, la nature des différentes phases d'intérêt doit être connue; il n'est toutefois pas nécessaire de connaître toutes les phases présentes (Jenkins et Snyder 1996). Dans un affinement de Rietveld, les intensités des pics de diffraction sont affinées en faisant varier légèrement la position des atomes, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermiques. Les taux d'occupation seront toujours de 1 si l'atome est toujours à sa place dans chaque maille de la structure cristalline, en milieu naturel, il arrive souvent qu'un atome abondant, de nature similaire remplace occasionnellement certains autres atomes donnant ainsi un taux d'occupation inférieur à 1. Les facteurs d'agitation thermiques représentent le mouvement des atomes par rapport à leur position moyenne en raison de la température. Il devient plus important de considérer cette valeur lors d'expérience à

haute température. Cette méthode est différente de la méthode de simulation de pic par pic puisqu'ici, chaque point est considéré en tant que tel (Guinebretière 2006).

#### 1.4.1 ASPECT MATHÉMATIQUE

Afin de comprendre le concept de façon numérique, le patron de diffraction de poudre doit exister sous une forme numérisée. C'est d'ailleurs le cas puisqu'il est traité par ordinateur. Pour chaque incrément  $i$  de pas du patron, une mesure d'intensité  $y_i$  lui est associée. L'incrément  $i$  dépend de la méthode utilisée. Il peut s'agir soit de la valeur  $2\theta$ , soit d'un paramètre énergétique tel que vitesse (temps de vol pour mesures neutroniques), soit encore de la longueur d'onde  $\lambda$  pour des mesures de diffraction par rayons X enregistrées par dispersion d'énergie. Le nombre de pas qui est généralement mesuré est de l'ordre de quelques milliers. La méthode de Rietveld est indépendante du type de mesure utilisé. Seul le prétraitement des données variera selon qu'il s'agisse de données angulaires ou énergétiques. L'affinement consiste donc à minimiser l'expression suivante (Guinebretière 2006) :

$$R = \sum w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (\text{Équation 1.18})$$

où  $w_i$  est un coefficient dépendant du taux de comptage,  $y_i^{obs}$  est l'intensité observée au point  $i$  et  $y_i^{calc}$  est l'intensité calculée pour le point  $i$ .

Un diagramme de diffraction par poudre peut être considéré comme un ensemble de profils d'intensités individuelles, chacun d'eux avec son maximum, sa position, sa largeur, la forme du pic qui diminue graduellement en s'éloignant du maximum, sa surface qui est proportionnelle à l'intensité de Bragg  $IK$ , où  $K$  représente les indices de

Miller h, k, l.  $I_K$  est proportionnelle au carré du module du facteur de structure  $|F_K|^2$ . En général, ces profils se chevauchent pour une bonne partie.

Généralement, plusieurs pics de Bragg contribuent à la mesure de l'intensité  $y_i$  observée à un point arbitraire  $i$  du diagramme. Les intensités  $y_{i,calc}$  calculées se composent des contributions des valeurs de  $|F_K|^2$  du modèle de structure et s'obtiennent par sommation des contributions des réflexions voisines (à l'intérieur d'un domaine à spécifier) à laquelle s'ajoute la contribution du bruit de fond :

$$y_i^{calc} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (\text{Équation 1.19})$$

où  $s$  est le facteur d'échelle,  $K$  représente les indices de Miller  $h, k$  et  $l$  de la réflexion de Bragg,  $L_K$  comprend les facteurs de Lorentz, de polarisation et de multiplicité,  $\phi$  est une fonction de profil,  $P_K$  exprime l'orientation préférentielle,  $A$  est le facteur d'absorption,  $F_K$  est le facteur de structure pour la réflexion de Bragg  $K$ ,  $y_{bi}$  représente le bruit de fond au point  $i$  et  $\theta_i$  est l'angle d'incidence au point  $i$  et  $\theta_K$  est l'angle de Bragg pour le plan  $hkl$ .

Le facteur d'absorption  $A$  dépend en général de la géométrie de l'instrument. Cependant, pour la plupart des diffractomètres à rayons X utilisés, équipés d'un échantillon qui se déplace tout en demeurant normal au vecteur de diffraction, ce facteur est constant. Il varie pour d'autres géométries.

L'affinement consiste donc en la minimalisation de l'équation 1.18 en utilisant 1.19 par la méthode des moindres carrés. Par l'intermédiaire des équations normales, on obtient la matrice normale et finalement les variations à apporter à chaque paramètre affiné dans le modèle. Ce procédé est répété jusqu'à ce qu'un modèle satisfaisant soit obtenu.

Comme il s'agit de l'optimisation d'un système non-linéaire, de nombreuses précautions doivent être prises afin d'éviter de tomber dans des minima secondaires, par exemple, la vérification des données physiques obtenues d'un affinement sont un bon indice quant à la validité du résultat obtenu, l'augmentation du nombre d'affinement permet aussi de confirmer la convergence.

Outre les paramètres liés à la position des atomes, la méthode de Rietveld permet d'ajuster un bon nombre de paramètres supplémentaires qui peuvent influencer la mesure. Il s'agit par exemple du bruit de fond, des paramètres de réseau, des caractéristiques optiques et géométriques de l'instrument, les aberrations liées au spécimen pour ne citer que quelques exemples. On peut également affiner plusieurs phases simultanément et par l'intermédiaire des facteurs d'échelles, obtenir des indications précises d'analyse quantitative.

Les différents paramètres pouvant être affinés par la méthode Rietveld sont les suivants :

**Pour chaque phase présente :**

- >  $x_j, y_j, z_j, B_j, N_j$ 
  - $x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées atomiques des atomes  $j$  de la maille,  $B_j$  est un paramètre de déplacement isotrope,  $N_j$  indique le taux d'occupation du site
- > Facteur d'échelle
- > Paramètre caractérisant la largeur des profils
- > Paramètres de réseau
- > Facteur thermique global

- Facteurs individuels de déplacements anisotropes
- Orientation préférentielle
- Dimension des cristallites
- Extinction

#### **Facteurs globaux**

- Origine de  $2\theta$
- Profil de l'instrument
- Bruit de fond
- Longueur d'onde
- Absorption
- Déplacement et transparence du spécimen

#### Bruit de fond

Le bruit de fond peut être pris en compte de plusieurs façons. Il peut être soit obtenu expérimentalement par une mesure préalable, soit par une méthode d'interpolation linéaire entre des points sélectionnés entre les pics de diffraction, ou bien par interpolation polynomiale sur l'ensemble du diagramme.

La détermination correcte du fond continu est relativement importante car elle affecte la simulation du pied des raies de diffraction. Depuis 1990, certains auteurs ont proposé de simuler le bruit de fond à l'aide de fonctions traduisant la diffusion incohérente, la diffusion cohérente par la fraction amorphe de l'échantillon et la diffusion par l'air. Des exemples ont démontré que cette méthode peut effectivement être pertinente,

particulièrement avec des mélanges de phase amorphe et de cristaux; elle reste toutefois très délicate à mettre en œuvre (Guinebretière 2006).

#### Fonction de profil de réflexion ( $\Phi$ )

Le choix d'une fonction de description du profil des raies est un élément important de la simulation. Cette fonction a pour tâche de prendre en compte les effets de l'instrument, comme l'asymétrie des profils, et aussi les effets d'aberration dus au spécimen. Initialement, la méthode Rietveld était utilisée pour la diffraction des neutrons. Les raies pour la diffraction des neutrons sont correctement décrites par des gaussiennes; pour la diffraction des rayons X, c'est différent. Des fonctions de profil plus complexes ont donc été introduites dans les affinements de structure, les plus utilisées étant la pseudo-Voigt et les Pearson VII. Les fonctions de Voigt permettent aussi l'obtention de bons résultats, mais comme elles entraînent de longs temps de calcul, leur utilisation reste relativement récente (Guinebretière 2006). Les fonctions de profils proposées sont donc nombreuses mais elles sont en général dérivées des fonctions Gaussienne (G) et Lorentzienne (L). Le tableau 1.2 énumère quelques-unes d'entre elles (<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/pvii.htm>).

Tableau 1.2 Fonctions de profils communément utilisées pour l'analyse Rietveld

Fonctions	Expressions mathématiques	
Gaussienne (G)	$f = I_{\max} \exp\left(-\pi(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / \beta^2\right)$	(Équation 1.20)
Lorentzienne (L)	$f = \frac{2}{H\pi} \left/ 1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2} \right.$	(Équation 1.21)
Pseudo-Voigt (pV)	$f = \eta L + (1 - \eta)G$	(Équation 1.22)
Pearson VII (P)	$f = 1 / \left[ 1 + \left( \frac{2(\theta_i - \theta_k) \cdot \sqrt{2^{1/M} - 1}}{w} \right)^2 \right]^M$	(Équation 1.23)
Voigt (V)	$f = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\theta_k) L(\theta_i) d\theta_k$	(Équation 1.24)

où  $I_{\max}$  est l'intensité maximale du pic en comptes,  $\beta$  est relié à la largeur à mi hauteur  $H$  ( $2\theta^\circ$ ) par :

$$\beta = 0.5H(\pi/\log 2)^{1/2} \quad (\text{Équation 1.25})$$

$\eta$  est la fraction Lorentzienne, elle varie de 0 à 1,  $M$  est choisi en fonction de la forme du pic, une valeur de 1 pour un pic Lorentzien et  $\infty$  pour un pic gaussien et  $w$  représente la moitié de la largeur du pic à mi-hauteur.

Comme la forme des raies change avec l'angle de diffraction  $\theta$ , il est important que la fonction choisie soit une formule mathématique qui varie avec  $\theta$ .

L'un des paramètres importants du profil de raie est la largeur à mi-hauteur (H). De façon générale, ce paramètre augmente avec l'angle et la plupart du temps, cette évolution peut être décrite par un polynôme de deuxième degré en tangente de  $\theta$  (polynôme de Caglioti);

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (\text{Équation 1.26})$$

où H est la largeur du pic à mi-hauteur et

$$U = \left( \frac{4\alpha_m^2}{\tan^2 \theta_m} + \frac{2\Delta_m^2}{\tan \theta_m} \right) \quad (\text{Équation 1.27})$$

$$V = \left( \frac{8\alpha_m^2}{\tan \theta_m} + \frac{2\Delta_m^2}{\tan \theta_m} \right) \quad (\text{Équation 1.28})$$

$$W = \left( 4\alpha_m^2 + \frac{1}{2}\Delta_m^2 + \Delta_a^2 \right) \quad (\text{Équation 1.29})$$

où  $\alpha_m$  est la largeur à mi-hauteur de la fonction de distribution de la divergence du faisceau initial,  $\Delta_m$  est la largeur à mi-hauteur de la fonction de distribution de blocs mosaïques du monochromateur et  $\Delta_a$  est la largeur à mi-hauteur de la fonction de distribution de blocs mosaïques du cristal analyseur.

Cette relation a été initialement développée pour des mesures en dispersion d'énergie mais elle est également utilisée pour les mesures de rayons X monochromatiques. Dans un affinement de Rietveld, les paramètres U, V et W sont affinables. Ils vont varier, d'une part, en fonction de la résolution de l'appareil et d'autre part, selon les caractéristiques microstructurales de l'échantillon analysé (Guinebretière 2006).



### Microabsorption

Le phénomène de microabsorption, causé par l'absorption d'une partie du rayonnement par les particules de poudre lorsqu'elles ne sont pas assez fines, peut nuire à la quantification d'un mélange de multiples phases. Si la taille des particules a été réduite et que l'effet de microabsorption est toujours important, il est nécessaire d'appliquer une correction. Il existe différentes méthodes pour cette correction mais seulement deux ont été appliquées à une analyse quantitative. La première est la plus utilisée dans la littérature, la correction de Brindley (Brindley 1945), et la seconde est la correction de Hermann et Ermrich. Le logiciel utilisé, HSP, permet la correction de la microabsorption avec le modèle de Bindley; cette méthode de correction à d'ailleurs été reliée à la méthode Rietveld par Taylor (Taylor et Matulis 1991; De La Torre, Bruque et al. 2001). Cette correction s'applique à des échantillons ayant une granulométrie moyenne et dont les phases ont différents coefficients d'absorption. Cette correction nécessite le coefficient d'absorption de la particule  $\tau$  (Klug et Alexander 1974);

$$K = \frac{\tau_J}{\tau_K} = \frac{V_K \int_0^{V_J} e^{-(\mu_J - \bar{\mu})x} dV}{V_J \int_0^{V_K} e^{-(\mu_K - \bar{\mu})x} dV} \quad (\text{Équation 1.30})$$

où K représente le ratio des coefficients d'absorption,  $\tau_J$  et  $\tau_K$  sont les coefficients d'absorption des particules J et K,  $V_J$  et  $V_K$  sont les volumes des particules J et K, X est le chemin du faisceau à travers une particule et  $\bar{\mu}$  est le coefficient d'absorption linéaire moyen de la matrice.

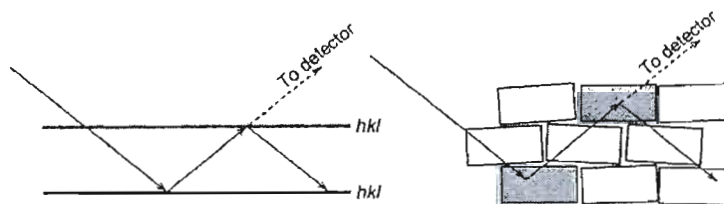
La solution à cette équation permet la correction assez fiable de la microabsorption; la taille des particules doit toutefois être connue ainsi que les coefficients d'absorption des différentes phases. Pour une analyse quantitative très précise, il est important de considérer ce phénomène et lorsque que la réduction de la taille des particules n'est pas suffisante, appliquer cette correction peut être nécessaire. Il est toutefois important de mentionner que l'effet de la microabsorption est parfois difficilement détectable, particulièrement sur un échantillon inconnu. De plus, des études (Winburn 1999;

Winburn, Lerach et al. 2000; Madsen, Scarlett et al. 2001) ont démontré qu'utiliser de mauvaises estimations de la taille des particules pour la correction causait en général l'obtention de résultats moins bons que lors de l'absence de correction de microabsorption. Il est possible de déterminer la taille des particules par différentes techniques de microscopie électronique ou par diffusion de la lumière afin d'utiliser l'information pour la correction de microabsorption. Dans le cadre de ce projet visant le développement d'une méthode d'analyse de routine, un facteur important à respecter est le temps consacré à une analyse. Dans cette optique, le compromis le plus adéquat semble être tout simplement l'omission de la correction de la microabsorption. Cet effet devrait en général être plutôt faible lorsque les constituants du mélange de poudre ont des coefficients d'absorptions massiques similaires et des tailles de particules plutôt faibles, ce n'est toutefois pas toujours le cas.

L'absorption normale peut quant à elle toujours être corrigée avec les coefficients d'absorptions massiques des constituants.

### Extinction

L'extinction est généralement présent dans les cristaux parfaits ou à large mosaïques. L'extinction primaire est située dans le même cristallite et est causée par la réflexion du rayon diffracté par le cristal. Lorsque le même phénomène est produit mais par un autre cristallite, on parle d'extinction secondaire. La Figure 1.12 illustre ces deux phénomènes.



**Figure 1.12** : Schéma de l'extinction primaire à gauche et secondaire à droite. (Pecharsky et Zavalij 2005)

L'abaissement de l'intensité due à l'extinction peut généralement être contré à l'aide d'un broyage adéquat de l'échantillon. Si le phénomène n'est toutefois pas complètement annulé, il est possible d'appliquer une correction. La correction de

l'extinction généralement utilisée est le modèle de Sabine (Sabine 1985). C'est d'ailleurs cette même correction qu'utilise le logiciel HSP et la formule est la suivante :

$$E_k = E_B \cos^2 \theta_k + E_L \sin^2 \theta_k \quad (\text{Équation 1.31})$$

où  $k$  est la réflexion, et  $E_B$  et  $E_L$  sont les conditions d'extinction de Bragg ( $\theta=90$ ) et de Laue ( $\theta=0$ ) respectivement.

$$E_B = \frac{1}{\sqrt{1+x}} \quad (\text{Équation 1.32})$$

$$E_L = \begin{cases} \frac{1 - x/2 + x^2/4 - 5x^3/48 + \dots}{\sqrt{2/\pi x} [1 - 1/8x - 3/128x^2 - 15/1024x^3 + \dots]} & (x < 1) \\ \dots & (x > 1) \end{cases} \quad (\text{Équation 1.33})$$

Avec 
$$x = D \left( \frac{\lambda F_k}{V} \right)^2 \quad (\text{Équation 1.34})$$

où  $D$  représente la taille des blocs mosaïques,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $F_k$  le facteur de structure de la réflexion  $k$ , et  $V$  le volume de la maille élémentaire.

#### Orientation préférentielle ( $P_k$ )

L'orientation préférentielle provient du fait qu'en général, les cristallites de même nature ont tendance à s'orienter dans une même direction. Le plan dans lequel s'orienteront préférentiellement ces cristallites sera donc représenté par un pic beaucoup plus intense que pour les autres plans présents. Bien qu'un support plat favorise l'orientation préférentielle et qu'en général des supports plats sont utilisés, plusieurs techniques de préparation d'échantillon servent à minimiser ce phénomène.

La méthode Rietveld permet toutefois de corriger l'effet de l'orientation préférentielle sans avoir à refaire la mesure. Le paramètre  $P_K$  peut être exprimé selon plusieurs formes :

$$P_K = \exp(-G_1 \alpha_K^2) \quad (\text{Équation 1.35})$$

$$P_K = G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha_K^2) \quad (\text{Équation 1.36})$$

$$P_K = (G_1^2 \cos^2 \alpha + (1/G_1) \sin^2 \alpha)^{-3/2} \quad (\text{Équation 1.37})$$

où  $G_1$  et  $G_2$  sont des paramètres à ajuster et  $\alpha_K$  est l'angle entre le vecteur réciproque  $K$  et la direction de l'axe du grain.

L'équation 1.37 est celle qui semble en général la plus appropriée. Récemment, les harmoniques sphériques ont été utilisées avec succès pour modéliser la distribution spatiale de l'orientation préférentielle (Bunge 1982).

#### Facteur de structure

L'intensité d'un pic est proportionnelle, si on néglige l'absorption dans le cristal, à deux valeurs importantes. La première est une constante qui dépend de la nature des atomes diffusants, ou du coefficient de diffusion atomique, et la seconde correspond à un coefficient géométrique calculable si on connaît la disposition relative des atomes dans la molécule.

Le produit de ces deux coefficients est appelé facteur de structure. Cette valeur tient compte de la diffraction des rayons par des systèmes simples mais aussi par des systèmes plus complexes où le motif est composé de plusieurs atomes.

L'expression du facteur de structure est la suivante (Rousseau et Gibaud 2007) :

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (\text{Équation 1.38})$$

où  $h, k, l$  caractérisent le plan qui diffracte et  $x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées de l'atome  $j$  dans la maille.

$$M_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2} \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (\text{Équation 1.39})$$

où  $\overline{u_s^2}$  est le carré du déplacement moyen de l'atome  $j$  dans la direction du vecteur de diffraction,  $N_j$  exprime le taux d'occupation de l'atome  $j$  et  $f_j$  est le facteur de diffusion atomique.

L'affinement de la structure consiste donc en la minimisation de la valeur résiduelle donnée dans l'équation 1.18. Cette valeur dépend aussi de l'adéquation du modèle et si l'affinement converge vers un minimum global ou secondaire (faux minimum). Afin de déterminer si l'affinement est adéquat, ainsi que pour déterminer à quel moment il est terminé, des indices de qualité du modèle sont utilisés. Le Tableau 1.3 présente quelques exemples de ces indices.

**Tableau 1.3** Quelques indices de qualité du modèle utilisés dans la méthode Rietveld

Indices	Expressions mathématiques	
R- Facteur de structure	$R_F = \frac{\sum  (I_K('obs'))^{1/2} - (I_K(calc))^{1/2} }{\sum (I_K('obs'))^{1/2}}$	(Équation 1.40)
R-Bragg	$R_B = \frac{\sum  I_K('obs') - I_K(calc) }{\sum I_K('obs')}$	(Équation 1.41)
R-profil	$R_P = \frac{\sum  y_i(obs) - y_i(calc) }{\sum y_i(obs)}$	(Équation 1.42)
R-profil pondéré	$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}$	(Équation 1.43)

Les deux premiers indices à être interprétés sont  $R_p$  et  $R_{wp}$ .  $R_p$  quantifie la différence entre les points observés et les points calculés en utilisant un calcul point par point. Le  $R_{wp}$  fait un calcul similaire mais donne plus d'importance aux points d'intensité plus élevée et moins d'importance aux points de faible intensité.  $R_{wp}$  est maintenant plus utilisé mais  $R_p$  reste favorable lorsque l'information est contenue dans les pics de faible intensité. Le model ne peut jamais correspondre exactement au diffractogramme expérimental car il est impossible avec le logiciel utilisé dans le cas présent, de modéliser le bruit. Pour que ces indices puissent avoir des valeurs adéquates, une bonne qualité de données est nécessaire.  $R_B$  est quant à lui, très utile pour identifier la qualité de modélisation de chaque phase séparément.

## CHAPITRE II

### MATÉRIEL ET MÉTHODE

#### 2.1 PRODUITS CHIMIQUES

Différents produits ont servi à la préparation des échantillons servant à tester les différents protocoles proposés. Certains sont des standards de référence parfaitement caractérisés permettant la validation de la quantification, alors que d'autres moins bien caractérisés ont été utilisés afin d'observer les effets de la présence de plusieurs phases cristallines, d'interférences ou de matériau amorphe. Le Tableau 2.1 regroupe ces produits et leurs caractéristiques.

Tableau 2.1 Liste des produits chimiques et minéraux utilisés

Produits	Fournisseur et description
Oxyde de zinc (ZnO)	NIST, SRM 674b, structure wurtzite, pureté phase : 95,28 ± 0,64 % (p/p)
Oxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )	NIST, SRM 674b, structure rutile, pureté phase : 89,47 ± 0,62 % (p/p)
Oxyde de chrome (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	NIST, SRM 674b, structure corindon, pureté phase: 95,91 ± 0,60 % (p/p)
Oxyde de cérium (CeO <sub>2</sub> )	NIST, SRM 674b, structure cerianite, pureté phase : 91,36 ± 0,55 % (p/p)
Oxyde d'aluminium (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	NIST, SRM 676a, structure corindon, pureté phase: 99,02 ± 1,11 % (p/p)
Quartz alpha (SiO <sub>2</sub> )	NIST, SRM 1878a, quartz alpha respirable, pureté phase : 93,7 ± 0,21 % (p/p)
Ciment Portland	NIST, SRM2686a, Portland cement clinker
Silice amorphe (SiO <sub>2</sub> )	Zeochem, Zeoprep 60 eco, silice amorphe 40 – 63 µm
Zircon (ZrSiO <sub>4</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-180-12
Albite (série plagioclases NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> à CaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-190-6
Magnetite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-140-12
Dolomite (CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-090-12
Spinel ((MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-140-14
Microcline (K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-190-2
Muscovite (K <sub>2</sub> O·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-240-4
Wollastonite (CaSiO <sub>3</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-280-8
Silice cristalline, quartz (SiO <sub>2</sub> )	U. S. Silica company, MIN-U-SIL 10, 10 µm, pureté chimique : 98,7-99,9 %
Silice cristalline, quartz (SiO <sub>2</sub> )	U. S. Silica company, MIN-U-SIL 40, 40 µm, pureté chimique : 98,7-99,9 % (p/p)
Silice cristalline, quartz (SiO <sub>2</sub> )	U. S. Silica company, SIL-CO-SIL 106, 106 µm, pureté chimique : 99,0-99,9 % (p/p)
Silice cristalline, quartz (SiO <sub>2</sub> )	U. S. Silica company, SIL-CO-SIL 250, 250 µm, pureté chimique : 99,0-99,9 % (p/p)
Méthanol (CH <sub>3</sub> OH)	Fisher Chemical, Grade ACS
2-Propanol (CH <sub>3</sub> CH(OH)-CH <sub>3</sub> )	Fisher Chemical, Grade ACS



## 2.2 INSTRUMENTS

Les différents instruments utilisés dans les protocoles expérimentaux sont présentés dans cette section.

### 2.2.1 BALANCE ANALYTIQUE

Les produits utilisés pour la préparation des échantillons sont préalablement pesés dans les proportions désirées à l'aide d'une balance analytique Mettler Toledo modèle A6204 permettant une mesure au dixième de milligramme.

### 2.2.2 PROCÉDURE DE BROYAGE

Deux procédures de broyage sont utilisées.

- 1- Les produits sont broyés dans un broyeur à mortier en agate RM 200 de Retsch pendant 14 minutes.
- 2- Suite à la première procédure de broyage, si la sensibilité requise est très grande, un second broyage est effectué sur l'échantillon pour atteindre des tailles de particules encore plus petites. Cette technique proposée par Jenkins et Snyder (Jenkins et Snyder 1996) utilise 3,0 g d'échantillon qui est placé dans un contenant de polypropylène. Dans ce contenant sont placés de petits éléments broyeurs de forme cylindrique en alumine. 20 mL de méthanol sont ajoutés à l'échantillon, le contenant est refermé puis il est installé dans le broyeur micronisant de McCrone pendant une minute.

Lorsque le broyage est terminé, un couvercle troué est placé sur le contenant et le liquide est récupéré. Le contenant est lavé avec trois fois 10 mL de méthanol ou jusqu'à ce que le liquide de lavage soit complètement clair. Le méthanol est ensuite évaporé sous la hotte à l'aide d'un chauffage très doux.

La poudre restante est ensuite placée à l'étuve à 100°C pour un minimum d'une heure.

### 2.2.3 MÉLANGEUR À POUDRE

Pour l'homogénéisation des mélanges de poudre incluant le standard interne, le mélangeur Mini-inversina manuel de Bioengineering AG est utilisé. Ce mélangeur utilise des mouvements de rotation, translation et inversion. Le mouvement tridimensionnel (principe de Paul Schatz) maintient les substances dans un mouvement de pulsations opposées et rythmiques. L'échantillon de poudre est ainsi mélangé manuellement (vitesse variable) pour une durée de 15 minutes dans un vial de verre de 22 mL.

### 2.2.4 PORTE-ÉCHANTILLON

Les deux types de porte-échantillon utilisés sont les PW1811/xx (xx = 16 ou 27 mm) tournants de PANalytical. Le choix dépend seulement de la quantité de poudre disponible. Ils peuvent être utilisés en remplissage arrière ou avant. Ils s'utilisent pour les analyses de poudres générales de basse à moyenne densité et leurs qualités principales résident dans la diminution de l'orientation préférentielle et dans la simplicité d'utilisation.

### 2.2.5 DIFFRACTOMÈTRE DE RAYONS X

Le diffractomètre de rayons X par lequel toutes les analyses ont été effectuées est le Cubix Pro de PANalytical. Ce modèle est spécialement conçu pour l'analyse de routine, car il permet de placer 60 échantillons par lot.

Le tube de rayons X est un tube de cuivre avec un filament de tungstène de type Fine focus utilisant la radiation  $K_{\alpha 1}$  du cuivre à 1,5405945 Å. Des fentes collimatrices ou

fentes de Soller de 0,04 rad sont placées sur le faisceau incident et diffracté. Une fente de divergence de  $\frac{1}{4}^\circ$  est présente sur le faisceau incident et une fente d'anti-diffusion de  $\frac{1}{2}^\circ$  est placée sur le faisceau diffracté.

Un filtre de nickel est utilisé pour éliminer les raies  $K_\beta$  du cuivre et possiblement les raies de tungstène.

Le détecteur utilisé est le X'celerator de PANalytical, qui est un détecteur de type RTMS (real time multiple strip). Ce détecteur utilise le principe du détecteur à semi conducteur standard. Il permet une collection de données jusqu'à 100 fois supérieure à un détecteur ponctuel classique sans compromis sur la qualité des données.

#### 2.2.6 LOGICIEL D'ACQUISITION ET DE TRAITEMENT DES DONNÉES

L'acquisition des données est faite à l'aide du logiciel X'pert Industry de PANalytical, version 2.1a (2008). Le traitement des données et l'affinement de Rietveld sont produits à l'aide du logiciel X'pert HighScore Plus de PANalytical, version 2.2d (2008).

Les bases de données utilisées pour l'identification des phases sont PAN-ICSD, version 1.3 (2007), et PDF-2, version 2.0804 (2008).

#### 2.2.7 GRANULOMÉTRIE

Les analyses granulométriques ont été faites à l'aide d'un appareil de diffusion du laser LS 200 de Beckman Coulter dans l'eau. Cet appareil permet l'étude de tailles allant de 0,375  $\mu\text{m}$  à 2 000  $\mu\text{m}$ . Chaque échantillon a été analysé 60 secondes.

## 2.2.8 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

Afin de confirmer les résultats granulométriques obtenus, les mélanges de poudre ont été observés par microscopie électronique à balayage. Le microscope utilisé est JSM-7600F de Jeol Ltd permettant des grossissements allant de 25 à 1 000 000 x. La source d'électrons est un canon à émission de champ utilisant une pointe Schottky où les électrons sont extraits de la pointe par effet tunnel. Deux détecteurs ont été utilisés, le détecteur d'électrons secondaires, SEI (secondary electron image) et le détecteur d'électrons secondaires bas, LEI (low secondary electron image).

## 2.3 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL POUR L'ANALYSE D'UN ÉCHANTILLON INCONNU

### 2.3.1 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

- 1- L'échantillon est broyé selon la première procédure dans un premier lieu. L'échantillon est ensuite monté sur un porte-échantillon PW1811/xx selon la méthode de remplissage arrière en appliquant une certaine pression afin d'augmenter la densité sans causer trop d'orientation préférentielle.
- 2- L'échantillon est placé dans le diffractomètre et un programme d'analyse est utilisé pour faire une première analyse qualitative. L'information importante à tirer de cette analyse est, dans un premier lieu, l'identification des phases présentes et, dans un second lieu, l'intensité du plan principal du quartz (101)  $d=3,342 \text{ \AA}$ .
- 3- Suite à cette analyse, le choix du standard interne peut être fait. Si l'alumine (SRM 676a) n'est pas présente dans l'échantillon, ce sera le premier choix. Si toutefois l'alumine est présente dans l'échantillon, le rutile (SRM 674b oxyde de titane) sera le deuxième choix de standard interne. Dans le cas où l'alumine et le rutile sont présents initialement dans l'échantillon, alors le zincite (SRM 674b oxyde de zinc) pourra être le troisième choix de standard interne.

- 4- Si l'intensité du plan principal du quartz dépasse 10 000 comptes en hauteur, l'étape 5 peut être ignorée et l'étape suivante est alors l'étape 6.
- 5- Si l'intensité du plan principal du quartz est en dessous de 10 000 comptes en hauteur, l'échantillon est alors récupéré et la procédure de broyage 2 est appliquée.
- 6- Environ 3,0 g d'échantillon sont ensuite pesés, cette valeur peut varier en fonction de la densité de la poudre utilisée, l'important étant qu'au final un volume suffisant de poudre a été pesé pour remplir le porte-échantillon.
- 7- Une quantité de standard interne correspondant à 10 % de la masse totale de l'échantillon et du standard interne combiné est ensuite pesée. Exemple : Si 3,0000 g d'échantillon sont utilisés, alors 333,3 mg de standard interne doivent être pesés et ajoutés à l'échantillon.
- 8- Dans un premier temps, les deux poudres sont doucement mélangées manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon jusqu'à ce qu'une apparence homogène soit constatée.
- 9- Le mélange est ensuite transféré dans un vial de verre de 22 mL qui est placé dans le mélangeur de poudre Mini-inversina décrit à la section 2.2.3. Ce mélangeur est opéré manuellement pendant 15 minutes.
- 10- Le mélange obtenu est ensuite monté sur un porte-échantillon de type PW1811/xx. Le modèle de 16 mm de diamètre est utilisé pour les faibles quantités de poudre alors que le 27 mm est utilisé dans tous les cas où la quantité d'échantillon est suffisante puisqu'il permet une meilleure statistique de particule. La méthode de remplissage arrière est utilisée tel que précédemment.

### 2.3.2 ANALYSE DE L'ÉCHANTILLON

11- L'échantillon est analysé une deuxième fois avec le programme d'acquisition Rietveld\_50spPt. Ce programme est disponible en deux versions, dépendamment du porte-échantillon utilisé; l'aire irradiée est optimisée, mais les autres conditions restent identiques.

### 2.3.3 TRAITEMENT DES DONNÉES

12- Le bruit de fond est en premier lieu déterminé manuellement.

13- Une recherche de pics est ensuite effectuée avec les paramètres suivants :

Importance minimale : 1,00

Largeur minimale de la pointe du pic :  $0,01 \text{ } ^\circ 2\theta$

Largeur maximale de la pointe du pic :  $1,00 \text{ } ^\circ 2\theta$

Largeur du pic à la base :  $2,00 \text{ } ^\circ 2\theta$

Méthode : minimum de la dérivée seconde

Cette action permet de localiser la position de chaque pic et leur intensité respective. De plus, cette fonction, en choisissant les paramètres appropriés, produira la base du profil, qui sera ensuite affiné. Ici encore, la détermination des paramètres est importante pour la qualité des résultats. Le premier à déterminer est l'importance minimale (Minimum Significance); cette valeur peut varier de 0 à 100 et représente la probabilité que le pic trouvé ne soit pas induit par le bruit de fond. La valeur par défaut est souvent 0,75 mais pour une identification simple, des valeurs plus grandes peuvent être utilisées. Par la suite, le maximum et le minimum pour la largeur des pics à l'extrémité doivent être fixés. Ces valeurs sont généralement 0 et 1. Augmenter la valeur maximale permet d'inclure de très larges pics, alors qu'augmenter la valeur minimale

permet parfois d'éliminer certains pics causés par le bruit de fond, mais peut aussi éliminer d'importants petits pics, il faut donc être vigilant. Le dernier paramètre à ajuster est la largeur des pics à la base. Lorsque le bruit de fond est déterminé, cette valeur n'est pas utilisée; elle n'est donc pas importante pour le type d'analyses qui sont réalisées dans ce travail.

Finalement, la méthode utilisée peut être par minimum de la dérivée seconde ou par le dessus des pics lissés. La première méthode est de loin la plus importante dans le cas présent puisqu'elle permet de détecter les pics qui se chevauchent; ce sera donc toujours cette méthode qui sera utilisée pour l'affinement de Rietveld.

- 14- La procédure de comparaison des pics aux patrons de diffraction de la base de données (search & match) est alors appliquée. Elle est appelée Idemin et elle réduit la recherche aux minéraux seulement.
- 15- La quantité de standard interne est ensuite fixée selon les masses pesées aux étapes 6 et 7, et l'affinement Rietveld automatique est ensuite appliqué.

#### 2.3.4 ÉVALUATION DES RÉSULTATS

- 16- La première étape consiste en la vérification des différentes quantifications obtenues pour chaque phase; si l'une de ces valeurs est négative, l'affinement ne sera évidemment pas considéré comme adéquat.
- 17- Si toutes les valeurs sont positives ou nulles, l'étape suivante est la vérification des indices de qualité tel que mentionné à la section 1.4.1.
- 18- Finalement, si les indices de qualité présentent des valeurs raisonnables, c'est-à-dire environ moins de 10 pour  $R_{wp}$  et  $R_B$ , moins de 15 pour  $R_p$ , une évaluation visuelle permettra de confirmer la qualité du modèle affiné, ou dans le cas contraire, d'identifier plus facilement la provenance du problème ayant mené à un modèle erroné.

## 2.4 PROGRAMME D'ACQUISITION RIETVELD\_50SPPT (16 OU 27 MM)

Le Tableau 2.2 détaille les différents paramètres du programme d'acquisition des patrons de diffraction dans le but d'appliquer la méthode Rietveld.

**Tableau 2.2** Détails des paramètres d'acquisition des données de DRX

Paramètre	Détail
Type de balayage (scan type)	Gonio
Mode de balayage (scan mode)	Continu
Angle de départ ( $^{\circ}2\theta$ )	5,0000
Angle final ( $^{\circ}2\theta$ )	80,0002
Grandeur de pas ( $^{\circ}2\theta$ )	0,02
Temps par pas (s)	50,165
Vitesse de balayage ( $^{\circ}2\theta/s$ )	0,0508
Nombre de pas	3740
Temps total	00 : 25 : 27
Condition d'opération du tube : tension (kV)	45
Condition d'opération du tube : courant (mA)	40
Vitesse de rotation de l'échantillon (s/rev)	1



## 2.5 ROUTINES D’AFFINEMENT TESTÉES

Afin d’établir une routine d’affinement automatique standard, plusieurs affinements semi-automatiques ont été testés permettant ainsi d’observer l’impact de chacun des paramètres affinés sur le modèle construit et sur la quantification résultante.

Une plus grande liberté est possible avec l’affinement semi-automatique mais la procédure est plus longue. Dans le cadre d’une étude cas par cas, elle s’avère plus adéquate car elle peut être adaptée au type d’échantillon; elle est aussi très utile pour compléter l’affinement suite à une routine automatique où le modèle nécessiterait quelques ajustements.

L’expérimentateur doit toutefois avoir de bonnes connaissances en cristallographie et comprendre la signification physique et mathématique de chacun des paramètres affinables. Bien que cette façon de faire soit très utile, ce n’est pas l’objectif recherché dans cette étude. De plus, il serait impossible de considérer la procédure comme standard si cette dernière varie en fonction de l’échantillon et de l’expérimentateur. Pour ces raisons, une routine automatique est utilisée.

Plusieurs routines ont été créées en changeant les paramètres affinés, l’ordre de ces derniers ou les conditions d’affinement. Les quatre routines donnant les meilleurs résultats sont détaillées dans l’article présenté à la section 3.1 et la programmation de ces différentes routines dans le logiciel HighScore Plus est détaillée à l’appendice A. Le Tableau 2.3 regroupe les paramètres affinables par la routine automatique.

**Tableau 2.3** Paramètres pouvant être affinés par une routine automatique avec le logiciel HighScore Plus de PANalytical

**Paramètres**

---

Facteur d'échelle

Bruit de fond

Déplacement du spécimen

Paramètres de maille

W (paramètres de Caglioti)

Orientation préférentielle

Coordonnées atomiques

Facteur d'occupation des sites

B isotropique

B anisotropique

U et V (paramètres de Caglioti)

Paramètres de formes de pic

Absorption

Extinction

## 2.6 COMPOSITIONS DES ÉCHANTILLONS TESTS UTILISÉS POUR LA VALIDATION

Le Tableau 2.4 donne le détail de la composition de chacun des échantillons utilisés dans le cadre de cette étude.

La portion amorphe est en général constituée, soit de la fraction non cristalline des différentes phases présentes, soit de silice amorphe (Zeoprep 60 eco) ou des deux.

Tableau 2.4 Composition des échantillons utilisés pour la validation de la méthode

Échantillon	Phases	Proportions pesées (% p/p)
E1	Quartz (SRM 1878a)	81,97
	Alumine (SRM 676a)	12,40
	Amorphe	5,63
E2	Quartz (SRM 1878a)	46,86
	Alumine (SRM 676a)	49,50
	Amorphe	3,64
E3	Quartz (SRM 1878a)	33,41
	Alumine (SRM 676a)	33,20
	Amorphe	33,39
E4	Quartz (SRM 1878a)	15,03
	Alumine (SRM 676a)	15,02
	Amorphe	69,95
E5	Quartz (SRM 1878a)	30,99
	Alumine (SRM 676a)	33,32
	Oxyde de chrome (SRM 674b)	31,91
	Amorphe	3,78
E6	Quartz (SRM 1878a)	24,93
	Alumine (SRM 676a)	24,95
	Oxyde de chrome (SRM 674b)	25,19
	Amorphe	24,93
E7	Quartz (SRM 1878a)	16,72
	Alumine (SRM 676a)	11,21
	Ciment Portland (SRM 2686a)	70,84
	Amorphe	1,23

	Quartz (SRM 1878a)	14,87
	Alumine (SRM 676a)	16,52
	Oxyde de chrome (SRM 674b)	15,60
E8	Oxyde de cérium (SRM 674b)	16,58
	Oxyde de titane (SRM 674b)	14,97
	Oxyde de zinc (SRM 674b)	15,52
	Amorphe	5,93
	Quartz (SRM 1878a)	15,98
	Alumine (SRM 676a)	19,93
E9	Oxyde de chrome (SRM 674b)	19,98
	Oxyde de titane (SRM 674b)	18,50
	Oxyde de zinc (SRM 674b)	20,29
	Amorphe	5,32
	Quartz (SRM 1878a)	5,73
E10	Alumine (SRM 676a)	9,20
	Oxyde de cérium (SRM 674b)	67,74
	Amorphe	17,33
	Quartz (SRM 1878a)	4,32
E11	Alumine (SRM 676a)	13,94
	Oxyde de zinc (SRM 674b)	16,84
	Amorphe	64,90
	Quartz (SRM 1878a)	0,94
E12	Alumine (SRM 676a)	9,93
	Amorphe	89,13
	Quartz (SRM 1878a)	10,95
E13	Alumine (SRM 676a)	47,73
	Zircon (72-180-12)	40,11

	Amorphe	1,21
	Quartz (SRM 1878a)	0,83
	Alumine (SRM 676a)	9,31
E14	Oxyde de chrome (SRM 674b)	25,01
	Oxyde de titane (SRM 674b)	28,68
	Oxyde de zinc (SRM 674b)	30,09
	Amorphe	6,08
	Quartz (SRM 1878a)	0,99
E15	Alumine (SRM 676a)	10,12
	Amorphe	88,89
	Quartz (SRM 1878a)	1,00
E16	Oxyde de titane (SRM 674b)	9,15
	Amorphe	89,85
	Quartz (SRM 1878a)	43,52
E17	Alumine (SRM 676a)	11,01
	Amorphe	45,47
	Quartz (SRM 1878a)	8,55
	Alumine (SRM 676a)	9,25
	Oxyde de titane (SRM 674b)	8,18
	Albite (72-190-6)	10,13
	Dolomite (72-090-12)	10,14
E18	Magnétite (72-140-12)	9,75
	Microcline (72-190-2)	10,78
	Muscovite (72-240-4)	10,22
	Spinel (72-140-14)	11,21
	Wollastonite (72-280-8)	10,18
	Amorphe	1,61

---

	Quartz (SRM 1878a)	0,09
E19	Alumine (SRM 676a)	9,14
	Amorphe	90,77

## CHAPITRE III

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE DU QUARTZ DANS DIFFÉRENTES MATRICES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Ce chapitre comporte les résultats principaux de l'étude, leurs interprétations ainsi que les conclusions ayant été tirées. La majeure partie de ces observations sont consignées dans un article qui est accepté pour publication dans le « Powder Diffraction Journal ». La problématique nous concernant y est bien expliquée ainsi que la stratégie employée afin d'établir une nouvelle méthode.

La silice cristalline quartz est l'une des substances chimiques causant le plus de décès reliés aux substances chimiques en milieu de travail. Les différents intervenants québécois en hygiène du travail aimeraient, dans de nombreux cas, connaître son pourcentage dans les matériaux dans le but d'optimiser leur plan d'interventions en milieu de travail. La provenance des échantillons étant aussi variée que les mines, les industries des produits en pierre, les sablières et gravières, ces matrices ajoutent une complexité à la quantification du quartz dans une large gamme de concentrations allant de 0 à 100 %(p/p). Pour cette raison, le Service et Expertise de Laboratoire de l'IRSSST a travaillé au développement d'une nouvelle méthode d'analyse du quartz par modélisation des patrons de diffraction des rayons X. Actuellement, les seules méthodes d'analyses quantitatives du quartz standardisées concernent la poussière respirable (Règlement sur la santé et la sécurité du travail); les effets de matrices et les interférences sont beaucoup moins présents dans ce type d'échantillon. Ces méthodes, pour les raisons mentionnées plus haut, ne peuvent être appliquées à des matrices complexes de natures variées.

La diffraction des rayons X est la méthode d'analyse la plus adéquate pour l'identification d'une phase cristalline telle que le quartz. La méthode a été combinée à

l'outil de modélisation Rietveld afin de pallier à certains phénomènes propres à la DRX pouvant nuire à la quantification.

Une procédure d'analyse standard a été mise sur pied, de la préparation des échantillons au traitement des résultats. Des échantillons simulés de compositions connues ont servi à optimiser chacune des étapes de la procédure ainsi qu'à tester l'exactitude, la précision et la sensibilité de la méthode. Une erreur absolue moyenne de 1,07 % (p/p) a été obtenue pour les dix-neuf échantillons testés avec la procédure déterminée ainsi qu'une limite de détection de 0,235 % (p/p). L'ajout d'un standard interne aux échantillons a de plus permis la quantification de la phase amorphe.

Cette étude a permis d'évaluer en profondeur les limitations de la méthode et de diminuer au minimum les cas problématiques en analyse quantitative. Une procédure simple et rapide a été développée et son applicabilité à différents types de matrices a été investiguée.

---



## Development of a quantification method for quartz in various bulk materials by X-ray diffraction and the Rietveld method

Joannie Martin<sup>1,a)</sup> Martin Beuparlant<sup>2</sup>, Jacques Lesage<sup>2</sup> and Huu Van Tra<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, 2101, avenue Jeanne-Mance, Montréal, Québec, H2X 2J6.*

<sup>2</sup> *Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) 505, boul. De Maisonneuve Ouest, Montréal, Québec, H3A 3C2.*

---

Crystalline silica is known for its health hazards, and since 1997 has been listed as Group 1, Carcinogenic to Humans, by the International Agency for Research on Cancer (IARC). This issue is particularly important in the industrial environment, and there is still no method that allows quantification of the different polymorphs of crystalline silica. Many analytical methods have been proposed, and the major problem in almost all cases is due to the very large variety of matrixes encountered. To overcome this problem and to adapt the quantitative analysis of quartz, the most prevalent crystalline silica polymorph, to routine analysis in the health and safety environment, a study was carried out to evaluate the potential of X-ray diffraction techniques combined with automated Rietveld analysis. Matrix simulations were done and many parameters were optimized. Sample preparation, the acquisition program, pattern treatment and Rietveld refinement were evaluated, and a general procedure was determined. Automation of Rietveld refinement led to an important reduction in analysis time but cannot be applied to every type of sample.

---

Key words: quantitative phase analysis, Rietveld refinement, quartz, safety and health

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic Mail : [joannie.martin@irsst.qc.ca](mailto:joannie.martin@irsst.qc.ca)

---

## I. INTRODUCTION

Silica is one of the most important compounds on earth, mostly in combination with bases in silicates, but also as free silica. This free silica can be amorphous or crystalline. Quartz is the most prevalent form of crystalline silica; its concentration in the earth's crust is evaluated at approximately 12% and 17% of surface rock.(Smith, 1997) The other natural polymorphs of crystalline silica are cristobalite, tridymite, coesite, stishovite and melanophlogite. All these forms are potentially toxic, but only quartz, cristobalite and tripoli (a microcrystalline form of silica) are regulated by the Regulation respecting occupational health and safety (ROHS). (Québec, 2011) Inhalation of crystalline silica dust constitutes a health hazard for workers exposed to it. Depending on the level and duration of exposure, the consequences are progressive respiratory disorders that can vary from shortness of breath, cough, and thoracic pain to silicosis. Silicosis is a progressive and irreversible pulmonary fibrosis; it also may continue to evolve even if the worker is removed from duty and silica exposure ceases.(Schwarz and King, 2009) Since there is no way to cure it, it is particularly important to focus on prevention. Regulations on workplace atmospheres and marketed products require analytical methods to be able to comply with them. The detection and quantification of respirable crystalline silica is well established and different analytical techniques are standardized. These procedures are legally accepted and can be used for evaluating respirable crystalline silica in workplace environments.

In the ROHS, a note accompanying the regulation of several other compounds states that it can be applied to dust containing no asbestos and not more than 1% crystalline silica by weight. It is therefore necessary to be able to quantify crystalline silica in bulk materials, and for the note to be applied, a quantification limit under 1 wt % is needed. This regulation applies in the province of Quebec but many countries already have their own regulation about silica's concentration in bulk materials. This regulation concerns every form of crystalline silica but because quartz is by far the most predominant, this study will concentrate on that form.

Although this issue has been well known for several years and despite the fact that several studies on this subject have been conducted, there is still no standardized

procedure for the quantification of crystalline silica in bulk samples. Many analytical methods (Till and Spears, 1969; Bish and Post, 1993; Miles, 1999) have been proposed but they usually apply to a certain type of matrix in particular; in fact, the wide variety of matrixes encountered is one of the greatest difficulties in quantitative analysis. This is particularly true in the context of health and safety in workplace environments. The request came from diverse environments and the response given must be accurate and the procedure used must have legal status. Another factor in the development of this method is the need for a simple and rapid procedure. This method has been developed in view of its possible application to routine analysis; the cost, time and expertise needed are therefore factors taken into consideration in evaluating the method.

This study has been conducted to try to develop a simple routine procedure for the quantification of quartz in bulk materials, including a large variety of matrix and with a quantification limit below 1wt. %.

An intensive literature review has led to the conclusion that X-ray diffraction is probably the most suitable technique for the targeted objectives. It allows differentiation of the different silica polymorphs, and quantification is not affected by the presence of other silicates. It is nondestructive, and sample preparation is simpler than in many other techniques. First, to avoid the problems associated with this technique, the use of Rietveld refinement applied to the diffraction pattern was included in the project, and the possibility of automation also seemed very promising. Another advantage was the possibility of adding an internal standard, which allows determination of the amorphous phase. It is then possible with only one analysis to give complete composition quantification, but it is really important to determine whether this technique can be applied to every matrix possibly encountered and whether a single standard procedure can be developed.

## **II. EXPERIMENTAL**

### **A. Samples**

Many standard mixtures were prepared to simulate real samples but it was impossible to cover all possible cases. Some of these samples were comprised of only NIST standard

because it allows the chemical and crystallographic purity to be known, and therefore the quantitative results can be compared for every phase present. All the information about the product used in samples can be found in Table I, sample compositions are detailed in Table II.

TABLE I. Chemical and mineral products used.

Products	Descriptions
Zinc oxide (ZnO)	NIST, SRM 674b, wurtzite structure, phase purity: 95,28 ± 0,64 wt %
Titanium oxide (TiO <sub>2</sub> )	NIST, SRM 674b, rutile structure, phase purity: 89,47 ± 0,62 wt %
Chromium oxide (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	NIST, SRM 674b, corundum structure, phase purity: 95,91 ± 0,60 wt %
Cerium oxide (CeO <sub>2</sub> )	NIST, SRM 674b, cerianite structure, phase purity: 91,36 ± 0,55 wt %
Aluminium oxide (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	NIST, SRM 676a, corundum structure, phase purity: 99,02 ± 1,11 wt %
Alpha-Quartz alpha (SiO <sub>2</sub> )	NIST, SRM 1878a, respirable alpha-quartz, phase purity: 93,7 ± 0,21 % p/p
Portland cement	NIST, SRM2686a, Portland cement clinker
Amorphous silica (SiO <sub>2</sub> )	Zeochem, Zeoprep 60 eco, amorphous silica 40 – 63 μm
Zircon (ZrSiO <sub>4</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-180-12
Albite (plagioclase series NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> to CaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-190-6
Magnetite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-140-12
Dolomite (CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-090-12
Spinel ((MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-140-14
Microcline (K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-190-2
Muscovite (K <sub>2</sub> O·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-240-4
Wollastonite (CaSiO <sub>3</sub> )	Somar, X- Ray diffraction reference material 72-280-8
Methanol (CH <sub>3</sub> OH)	Fisher Chemical, Grade ACS
2-Propanol (CH <sub>3</sub> CH(OH)-CH <sub>3</sub> )	Fisher Chemical, Grade ACS

TABLE II. Sample composition.

Sample	Phases	Composition (wt %)
E1	Quartz (SRM 1878a)	81,97
	Alumina (SRM 676a)	12,40
	Amorphous content	5,63
E2	Quartz (SRM 1878a)	46,86
	Alumina (SRM 676a)	49,50
	Amorphous content	3,637
E3	Quartz (SRM 1878a)	33,41
	Alumina (SRM 676a)	33,20
	Amorphous content	33,39
E4	Quartz (SRM 1878a)	15,03
	Alumina (SRM 676a)	15,02
	Amorphous content	69,95
E5	Quartz (SRM 1878a)	30,99
	Alumina (SRM 676a)	33,32
	Chromium oxide (SRM 674b)	31,91
	Amorphous content	3,78
E6	Quartz (SRM 1878a)	24,93
	Alumina (SRM 676a)	24,95
	Chromium oxide (SRM 674b)	25,19
	Amorphous content	24,93
E7	Quartz (SRM 1878a)	16,72
	Alumina (SRM 676a)	11,21
	Portland cement(SRM 2686a)	70,84

	Amorphous content	1,23
	Quartz (SRM 1878a)	14,87
	Alumina (SRM 676a)	16,52
	Chromium oxide (SRM 674b)	15,60
E8	Cerium oxide (SRM 674b)	16,58
	Titanium oxide (SRM 674b)	14,97
	Zinc oxide(SRM 674b)	15,52
	Amorphous content	5,93
	Quartz (SRM 1878a)	15,98
	Alumina (SRM 676a)	19,93
	Chromium oxide (SRM 674b)	19,98
E9	Titanium oxide (SRM 674b)	18,50
	Zinc oxide(SRM 674b)	20,29
	Amorphous content	5,32
	Quartz (SRM 1878a)	5,73
	Alumina (SRM 676a)	9,20
E10	Cerium oxide (SRM 674b)	67,74
	Amorphous content	17,33
	Quartz (SRM 1878a)	4,32
	Alumina (SRM 676a)	13,94
E11	Zinc oxide (SRM 674b)	16,84
	Amorphous content	64,90
	Quartz (SRM 1878a)	0,94
E12	Alumina (SRM 676a)	9,93
	Amorphous content	89,13
E13	Quartz (SRM 1878a)	10,95

	Alumina (SRM 676a)	47,73
	Zircon (72-180-12)	40,11
	Amorphous content	1,21
	Quartz (SRM 1878a)	0,83
	Alumina (SRM 676a)	9,31
E14	Chromium oxide (SRM 674b)	25,01
	Titanium oxide (SRM 674b)	28,68
	Zinc oxide (SRM 674b)	30,09
	Amorphous content	6,08
	Quartz (SRM 1878a)	0,99
E15	Alumina (SRM 676a)	10,12
	Amorphous content	88,89
	Quartz (SRM 1878a)	1,00
E16	Titanium oxide (SRM 674b)	9,15
	Amorphous content	89,85
	Quartz (SRM 1878a)	43,52
E17	Alumina (SRM 676a)	11,01
	Amorphous content	45,47
	Quartz (SRM 1878a)	8,55
	Alumina (SRM 676a)	9,25
	Titanium oxide (SRM 674b)	8,18
E18	Albite (72-190-6)	10,13
	Dolomite (72-090-12)	10,14
	Magnetite (72-140-12)	9,75
	Microcline (72-190-2)	10,78
	Muscovite (72-240-4)	10,22

	Spinel (72-140-14)	11,21
	Wollastonite (72-280-8)	10,18
	Amorphous content	1,61
<hr/>		
	Quartz (SRM 1878a)	0,09
E19	Alumina (SRM 676a)	9,14
	Amorphous content	90,77

Sample preparation was simply done by weighing each phase to a tenth of a milligram on an analytical balance, mixing all the phases and then grind the sample according to the grinding procedure describe below. The internal standard was then added and the sample was homogenized by mixing.

All the Somar products are natural, their chemical and crystallographic purity are not really well characterized and therefore they were used just to simulate matrix effect on the quantification of quartz in samples E13 and E18. In every sample, the quartz used for quantification is NIST SRM 1878a, it is natural but heat treated to optimize the purity. The standard SRM 2686a is synthetic and the standards SRM 674b are also heat treated but it is not specified whether they are natural or synthetic. The amorphous silica used to simulate amorphous content is synthetic also.

Quartz and amorphous content concentrations were varied, in samples to cover a large range of concentration and the number of phases present in sample was also varied. The nature of the phase present was chose ether because they often accompany quartz in field sample, because they present problematic phenomenon that could affect quartz quantification or to evaluate their possible use as internal standard.

### **1. Particle size**

Earlier studies(Jenkins, *et al.* 1986; Bish and Post, 1989) suggest that a particle size between 2 and 10  $\mu\text{m}$  is optimal for quantitative phase analysis. To achieve this kind of



size, the sample is first reduced to a powder in an automatic mortar grinder for seven minutes. Generally, the sizes of the majority of the particles obtained by this procedure are around  $1\ \mu\text{m}$ , but the distribution remains really large, and some particles are still bigger than  $300\ \mu\text{m}$ . 3 g of the sample is milled again with a McCrone micronizing mill for one minute in 20 ml of methanol. The sample recovered by successive washings with methanol is subsequently dried in a laboratory oven at  $100^\circ\text{C}$  for approximately 1 h. This procedure allows particle sizes of approximately  $0.69\ \mu\text{m}$  to be produced, depending on the hardness of the phases encountered. The number of large particles is greatly reduced by this procedure, but without sieving, the distribution remains large.

Three compounds were used to characterize the size of the particles obtained. Alumina with a hardness of 9 on the Mohs scale was used to evaluate the impact of milling on a very hard compound. Quartz, with a value of 7 on the Mohs scale, was of course used because it is the compound involved in this study. Finally, a mixture of concrete sand mainly containing quartz, anorthite and microcline, was used to represent the multi-phase field samples. The size of the particles was evaluated using a Beckman-Coulter LS 200 particle size analyzer, and the reliability of the results obtained was verified by scanning electron microscopy (SEM) with a JEOL JSM-7600F. Table III results shows that mortar grinding provided comparable results regardless of whether it was used for 7 or 14 minutes; in order to preserve maximum crystallinity of the sample, the 7-minute procedure was favoured. One also notes that micronization of the sample does not reduce the size of the small particles but contributes greatly to reducing the large size particles, which reduces the size of the distribution.

TABLE III. Particle size statistics for seven samples in different milling procedures.

Sample	Differential number		Differential volume	
	Mean ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	Mean ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )
Alumina milled 7 min	0.721	1.081	101.2	167.9
Alumina milled 14 min	0.703	1.048	120.9	183.8
Alumina micronized 1 min	0.689	1.003	52.44	115.9
Quartz milled 14 min	0.772	1.221	34.57	97.01
Quartz micronized 1 min	0.770	1.205	15.81	38.30
Concrete sand milled 14 min	0.754	1.177	52.75	135.4
Concrete sand micronized 1 min	0.757	1.180	25.11	62.22

These procedures seem to be well adapted to Rietveld analysis, sometimes requiring great precision, sometimes slightly less. The results can be interpreted differently, depending on the value observed. It is difficult to state with certainty that the size of particle sought is achieved with such large distributions. However, the results of the micronized samples suggest that a great majority of the particles correspond to the expected size. Considering the time constraints applied to the method, an excellent compromise is achieved, a good diffraction pattern quality can be obtained, many particles will be irradiated for a better statistical value, and the milling time will be reasonable.

The mean particle size obtain with this procedure is below the ideal range mention before. Below 2  $\mu\text{m}$ , extinction phenomenon become more important but to obtain a sample with particles size only between 2 and 10  $\mu\text{m}$ , sieving would be required, this would modified the composition fraction of the final sample and the result would not representative of the sample.

## 2. Internal standard

The first choice for internal standard is corundum, if it is already present in the sample to be analyzed. If the peak position causes overlapping with the sample peak, rutile will then serve as the internal standard. The internal standard needs to have a well-known amorphous content and the particle size should be similar to that of the sample. The mass attenuation coefficient should also be a factor in the choice of internal standard; it should be as close as possible to that of the analyte. (Asahi *et al.*, 2010) Since quartz is the compound of interest ( $\mu = 34.84 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$  for Cu  $K_\alpha$ ), corundum was the first choice because its mass absorption factor is really close. The addition of the standard phase is what allows quantification of the amorphous phases and is now a common practice in the analysis of many materials such as cement (Guirado *et al.*, 2000; De La Torre *et al.*, 2001) or even NIST materials. (Cline, 1992; Winburn *et al.*, 2000) The use of an internal standard allows a quantitative result in total weight percentage to be obtained from a single XRD analysis without the need for other analysis and, since time is a very important criterion, it is a great advantage. Zincite is another option if both corundum and rutile cannot be used as the internal standard.

These three products are commercially available at very high certified chemical and crystallographic purities. The masses of the sample and internal standard are weighed to a tenth of a milligram on an analytical balance. The mass of the crystalline internal standard is then calculated with the certified percent crystallinity. This value will be used for the Rietveld refinement. The internal standard is therefore added to the sample and it is homogenized in two steps. The sample and the internal standard are mixed together with a manual mortar and the resulting mixture is again mixed for about fifteen minutes in a 3-D manual powder mixer. The resulting powder is then placed on the specimen holder for analysis. The quantity of internal standard is always approximately 10% by weight. This proportion is generally used with good results (Winburn *et al.*, 2000; Gonzalez *et al.*, 2002) and does not create too large a dilution of the phases at low concentration.

### **3. Specimen holder**

X-ray diffraction on powder allows the use of a large selection of specimen holders, each with its advantages and disadvantages. In the literature, the favored sample mounting method for Rietveld quantitative analysis is the spray-drying method (Jenkins and Snyder, 1996). This method is very useful when the relative intensities must be precise; however, it requires the acquisition or construction of a “spray dryer” as well as much more time for sample preparation, which is not favorable in the context of daily routine analyses. For these reasons, the back-loaded method was chosen in the context of these analyses. This method is the one that gives the most reproducibility for routine analyses: it is simple, rapid and also reduces the preferential orientation. It also allows recovery of the unaltered sample, which is very useful when other analyses must be performed.

#### **B. Data measurement**

XRD data were collected on a PANalytical Cubix Pro diffractometer with a sample spinner and a position sensitive detector (PSD) using Copper  $K\alpha_1$  radiation in Bragg-Brentano geometry ( $\theta$ - $\theta$ ). Data were collected between 5 and  $80^\circ 2\theta$  in  $0.02^\circ$  steps at  $50 \text{ s step}^{-1}$  at room temperature. The PANalytical X'celerator detector using real time multiple strip (RTMS) technology allows sensitive analysis in very short collection times. Soller slits of  $0.04 \text{ rad}$  were used in both the incident and diffracted beams. Between the tube and sample, a divergence slit was set at  $1/4^\circ$  and an anti-scattering slit at  $1/2^\circ$ . A nickel filter was used on the diffracted beam to eliminate  $\text{Cu } K\beta$  radiation. Tube operating conditions were at 45 kV and 40 mA. The sample was spun at 1 s/rev in the plane of the surface during the XRD analysis. An attempt was made to obtain a compromise between good resolution, good intensity and a reasonable acquisition time.

#### **C. Rietveld refinement and pattern treatment**

The software used for data analysis and for the Rietveld refinement was HighScore Plus from PANalytical. In all cases, the background noise was determined manually. PDF-2

databases from the ICDD and ICSD for HighScore Plus software were used to identify the phases; only index quality (*I*) or star (*S*) patterns were used. Tests were performed to determine whether it was preferable for the refinement to refine the background noise or not. The results demonstrated that quantification was generally more accurate when the background noise was not refined, even if the fit agreement indices were increased. The reduction in the number of refined parameters also allowed the refinement to be simplified, and to have a more accurate idea of the quality of the model. Indexes  $R_1$ ,  $wR_2$ ,  $R_{\text{bragg}}$  and Goof (goodness of fit) were used as indicators. Values below 10 were expected for  $R_1$  and  $R_{\text{bragg}}$ , below 15 for  $wR_2$ , and below 4 for Goof.  $R_{\text{sigma}}$  was used to assess whether the quality of the data was sufficient.  $R_{\text{bragg}}$  was used to detect more easily the more problematic phases that the model does not describe well. The value of Goof is greatly influenced by the number of refined parameters and, as a result, it is not considered very reliable. Generally, visual inspection combined with the values of the agreement indices obtained allows a good evaluation of the model. Since the goal is to find an automatic refinement routine for quantifying quartz in any type of matrix until low concentrations are obtained in the absence or presence of amorphous material, several tests were carried out on a wide range of samples. For all the refinement tests, a Pseudo Voigt profile function was used and the Newton-Raphson non-linear least-squares fit type.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Acquisition and refinement

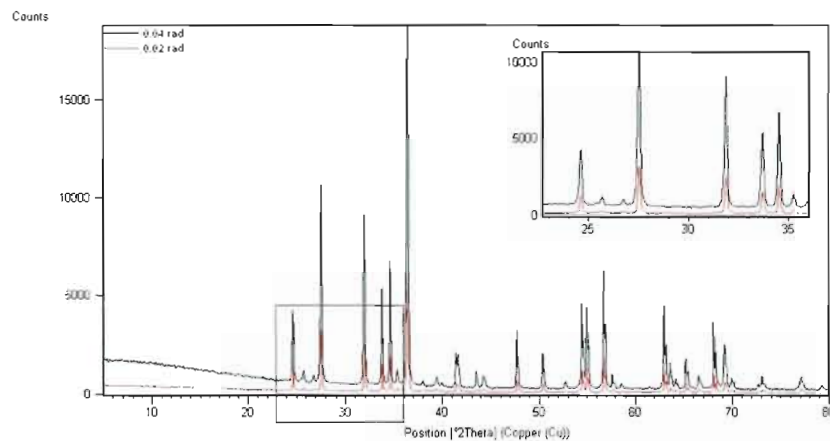
The first step in the development of this method was of course to ensure that diffraction patterns of sufficient quality are obtained to allow subsequent application of Rietveld refinement. Since one of the objectives was to determine low concentrations of quartz, obtaining sufficient intensity was also a criterion. For this reason, the optical path did not include a monochromator. In order to obtain better resolution and greater accuracy, tests were performed with Soller slits of 0.02 rad and 0.04 rad to evaluate whether the loss in intensity due to a reduction in the slits was very important and whether the gain in resolution was significant.

**TABLE IV.** Average absolute error in the quantification of quartz in relation to the Soller slits used.\*

Soller slit	Absolute error (wt %)
0.02 rad	2.45
0.04 rad	2.07

\* The absolute error presented and the average of the absolute errors calculated on 19 samples for the 0.04 rad Soller slit and 18 samples for 0.02 rad following 8 different refinement routines.

Since the refinement routine had not yet been optimized, several routines were applied to the different patterns acquired. As Table IV shows, contrary to the starting hypothesis, better resolution did not increase the accuracy of fit, and the accuracy in the measurements was reduced. In addition, the loss of intensity was very significant. A sample, E14, containing less than 1% quartz by weight (Figure 1) showed that it was very difficult to detect quartz with a 0.02 rad slit and that it was totally undetectable in a sample (E19) of 0.1 wt % quartz.



**Figure 1.** Comparison of the diffraction patterns obtained in the analysis of a polycrystalline sample containing 0.83% quartz by weight with Soller slits of 0.02 rad and 0.04 rad.

A 0.04 rad Soller slit was therefore used to optimize the method. The other optical path and diffractometer adjustments were determined in a more intuitive way or by following the supplier's instructions.

The irradiated surface was optimized for better counting statistics. When the amount of powder is sufficient, a 27-mm diameter sample holder is used, and when necessary, a smaller one, 16 mm in diameter, can be used. If the amount of powder is still insufficient, automatic quantitative Rietveld analysis will not be applied. Rietveld analysis could be possible with a zero background plate and variable slits, but then the conversion of the diffraction pattern would greatly complicate the analysis, and since time is an important concern, it is not desirable.

Since the primary aim of the study was to develop an automated refinement procedure, several different routines were tested on the 19 samples. In total, 18 different routines were tested, but only four will be presented here. Table V gives the details of the refinement steps for the different routines presented.

**TABLE V.** Details of the 4 different tested refinement routines.

Test I	
Scale factor ( $S$ )	All phases
Specimen displacement	
Lattice parameters	All phases
$W$ (halfwidth)	All phases
Test II	
Scale factor ( $S$ )	All phases
Specimen displacement	
Lattice parameters	All phases
Test III	
Scale factor ( $S$ )	All phases
Specimen displacement	
Lattice parameters	All phases
$W$ (halfwidth)	More than 20 wt %
Test IV	
Scale factor ( $S$ )	All phases
Specimen displacement	
Lattice parameters	All phases
$W$ (halfwidth)	More than 20 wt %
Peak parameter	More than 20 wt %

The first parameter refined, the scale factor, represents the relative intensity of a phase.(Snyder, 1992) By definition, the measured intensity of the strongest line of each phase should be used to calculate the scale factor, but in the software used (X'Pert



HighScore), it is determined by a least-squares fit through all matching reference pattern lines. This should help counteract texture effects to some extent, but does not exactly follow the original definition.

Specimen displacement is another important parameter in the refinement. It can be caused either by a misalignment of the goniometer or by an uneven sample surface. It will result in both a change in the measured value of  $d$  and a decrease in the diffraction intensity (Hurst *et al.*, 1997)

The lattice parameters were also refined in the suggested procedure. Since almost all the samples encountered contained only well-known phases, the variation in lattice parameters was not really large but still had a non-negligible impact on the quantitative results. A large amount of natural material was analyzed and the lattice parameters were different for the same phase from different samples.

One of the important parameters of the ray profile is the width at mid-height. In general, this parameter increases with the angle, and most of the time, this evolution can be described by a  $\tan \theta$  second degree polynomial (Caglioti polynomial). (Caglioti *et al.*, 1958) In a Rietveld refinement, parameters  $U$ ,  $V$  and  $W$  are refinable. They will vary in relation to the instrument's resolution and according to the microstructural characteristics of the analyzed sample. (Guinebretière, 2006) The instrument's contribution to the value of these parameters can be determined if a very high quality pattern is used for the calibration. The sample's contribution can then be calculated by the refinement. Refining all these three values at the same time makes the refinement unstable. In the case of an automatic refinement, only one is refined, namely  $W$ . Its impact on fit is more important than the two others, so the integrated area is a better evaluation for the quantification, even if the value determined cannot be logically interpreted without further refinement of the  $U$  and  $V$  parameters.

These 18 different routines were tested by including and excluding background noise refinement. In all cases, the average absolute error was greater but the quality indices were all better. For this reason, the chosen procedure does not include background noise refinement, and thus the quantifications obtained are more accurate and the quality indices reflect more the quality of the model by being less influenced by a large number of parameters.

**TABLE VI.** Average absolute error in the quantification of quartz in relation to the applied refinement routines\* and agreement indices.

Routine	Absolute Error (wt %)	$R_1$ (mean)	$wR_2$ (mean)
Test I	1.42	8.47	10.97
Test II	1.16	10.93	14.28
Test III	1.06	8.97	11.57
Test IV	1.07	8.60	11.20

\* The absolute error presented and the average of the absolute errors calculated on 19 samples with the 0.4 rad Soller slit.

From table VI it's possible to see that the test III and IV routines gave very similar results, and test IV allowed visual observation of a great similarity between the diffraction pattern and the model; this refinement procedure will therefore be used for this method.

No correction was applied for microabsorption or extinction since the size of the particles in the sample must be known precisely for these corrections to improve the model; otherwise, it could worsen the result.(Madsen, Scarlett *et al.*, 2001) For this

reason, a general milling procedure describe before was established in order to achieve a particle size that reduces to a minimum the effects of microabsorption and extinction. Since several phases are generally present in the samples, it is normal to expect a larger distribution of particle sizes than for samples containing only one phase.

### B. Limit of detection

In order to ensure the applicability of the method, the limit of detection was studied. A literature review rapidly determined that there is no standard way to calculate the limit of detection in X-ray diffraction. It is generally taken for granted that a limit of detection of 0.1 wt % is achieved for bulk samples that are free of interference. However, it is impossible for our method to make this assumption due to the large variety of matrixes encountered and the major possibility of interference at one of the planes of quartz. Two methods were therefore used to attempt to evaluate the LOD.

The first method is the one proposed by Jenkins (1996). The equation below defines the net counting error ( $n$ ), where  $N_p$  is the integrated intensity of the peak and background, and  $N_b$  is the background intensity.

$$\left[ \sigma(n) = \frac{100 \left[ (N_p + N_b)^{1/2} \right]}{N_p - N_b} \right] \quad (1)$$

The lower detection limit  $2\sigma$  (95% probability) was calculated with 19 samples using the data of the three most intense diffraction peaks: (101)  $d = 3.342 \text{ \AA}$ , (100)  $d = 4.257 \text{ \AA}$  and (112)  $d = 1.8179 \text{ \AA}$ .

**TABLE VII.** Calculated limit of detection for the three most intense diffraction peaks of quartz.

Plane	<i>I</i> rel (%)	LOD (wt %)
(101)	100	0.24
(100)*	21	3.50
(112)*	12	4.12
Average		2.62

\* Only eighteen samples were used for these calculations because the last one was not sufficiently concentrated for these planes to be detected.

The results obtained, showed in Table VII, take into account only the quality of the acquired diffraction pattern and the intensity of the planes used; they do not consider pattern treatment and the application of Rietveld refinement using the complete diffraction pattern. They therefore indicate the sensitivity of the instrumentation used. However, these calculations made it possible to observe that the LOD was greatly increased in samples containing more than 80 wt % amorphous materials, which is reasonable, considering the significant increase in the background noise signal in this type of sample, causing a major reduction in the signal/noise ratio.

To take into account the entire procedure applied to the sample to quantify it, another method for calculating the LOD was used. The method used by Németh *et al.*, (2010) was reproduced with our samples.

Two samples containing close to 1% quartz were used. The general method consists of taking a sample containing a quantity of the studied compound that is assumed to be close to the LOD value, which is then quantified seven times by repeating every time each of the steps in the method. The standard deviation between the values thus obtained is then used to calculate the LOD by multiplying the standard deviation by 3.3

and by 10 to obtain the limit of quantification. This calculation uses the quantification values found by the application of the Rietveld method, thus including the intensities of the complete pattern. The calculation was done with a sample E12 containing two crystalline phases and one amorphous phase with 0.94 wt % quartz and 89.13 wt % amorphous phase, and another sample E14 containing five crystalline phases and one amorphous phase with 0.83 wt % quartz and 6.08 wt % amorphous phases.

**TABLE VIII.** Limits of detection and quantification calculated for the complete method on samples A and B.

Sample	LOD (wt %)	LOQ (wt %)
A	0.259	0.786
B	0.210	0.637
Average	0.235	0.711

The samples were removed between acquisitions, remixed and then remounted in the specimen holders. The background noise was determined for each of the patterns in order to include in the calculation the variations caused by the experimenter. This calculation technique seems to be more representative of the actual sensitivity of the developed method since it includes all the analytical steps, particularly the Rietveld refinement. The results obtained, as shown in Table VIII, make it possible to state that samples of concentrations of 1.0 wt % quartz or more can be detected and quantified with the proposed method and the instrumentation used.

#### IV. CONCLUSION

Development of this quantitative analysis method and the evaluation of its limits have led to several conclusions. The method respects the criteria necessary for a routine analysis, namely being simple, rapid, and easy to execute. The quartz in simulated matrixes containing 0.1 to 82.0 wt. % quartz could be determined with a good accuracy

in matrixes of variable composition. The limits of detection and quantification calculated for the entire method are encouraging regarding the possibility of obtaining a reliable result for samples of low concentration. However, certain limitations are proposed by this study, mainly the impossibility of analyzing samples presenting an important phenomenon of microabsorption, consisting of one or more crystalline phases of unknown structures, or containing more than a dozen crystalline phases. For samples presenting any of these characteristics, a more thorough analysis becomes necessary, and systematic automation is impossible. While the Rietveld method was simplified as much as possible for this procedure, it is still important that it be used by an experimenter who can detect inconsistent results for the phases present, who can interpret the quality indicators ( $R_p$ ,  $R_{wp}$  and  $Goof$ ) correctly, and who can develop an appropriate initial model for each of the patterns encountered. Since these limits are clearly identified, it then becomes possible to perform an automated Rietveld analysis on the great majority of the samples encountered.

The method developed in this study can be really useful in certain cases but the primary objective is not totally achieved because it does not apply to all types of samples. Problematic type of sample must be studied further to allow their analysis to be accurate as well as simple and rapid. When this problem will be overcome, more testing of natural field samples will need to be done to evaluate the impact of the microstructural default of quartz in the quantification.

#### **ACKNOWLEDGMENTS**

The authors wish to thank the Association Québécoise pour l'Hygiène, la Santé et la Sécurité du Travail (AQHSST); Claudette Dufresne, Catheline Pelletier and Sébastien Gagné of IRSST for the technical support and good advice; PANalytical application specialists Dr. Jennifer Anderson, Dr. Thomas Dortmann and Dr. Thomas Degen; Dr. Gilles L'espérance and all the members of the Centre for Characterization and Microscopy of Material, the CM<sup>2</sup> de l'École Polytechnique de Montréal; Dr. Joel Reid of ICDD; Dr. Thomas N. Blanton of the Eastman Kodak Company; Dr. Susan Quick of

Pennsylvania State University; and all the Rietvelders for their invaluable help and advice.

- Asahi, T., Matsudaira, T., Kobayashi, S., Nakayama, K., and Nakamura, T. (2010). "Estimation of Purity of Chrysotile Asbestos by X-ray Diffractometry/Rietveld Refinement." Analytical Sciences **26**(12): 1295-1300.
- Bish, D. L. and J. E. Post (1989). Modern powder diffraction, Mineralogical Society of America.
- Bish, D. L. and J. E. Post (1993). "Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method." American Mineralogist **78**: 932-940.
- Caglioti, G., Paoletti, A., and Ricci, F. P. (1958). "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction." Nuclear Instruments **3**(4): 223-228.
- Cline, J. P. (1992). NIST XRD Standard Reference Materials: Their Characterization and Uses. Accuracy in Powder Diffraction II, Gaithersburg, MD.
- De La Torre, A. G., Bruque, S., and Aranda, M. A. G. (2001). "Rietveld quantitative amorphous content analysis." Journal of Applied Crystallography **34**(2): 196-202.
- Gonzalez, R. M., Lorbieke, T. D., McIntyre, B. W., Cathcart, J. D., Brownfield, M., and Winburn, R. S. (2002). "Factors Influencing Quantitative Results for Coal Combustion By-Products Using the Rietveld Method." Advances in X-ray Analysis **45**: 188-193.
- Guinebretière, R. (2006). Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Paris, hermes.
- Guirado, F., Galí, S., and Chinchón, S. (2000). "Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases." Cement and Concrete Research **30**(7): 1023-1029.
- Hurst, V. J., Schroeder, P. A., and Styron, R. W. (1997). "Accurate quantification of quartz and other phases by powder X-ray diffraction." Analytica Chimica Acta **337**(3): 233-252.
- Jenkins, R., Fawcett, T. G., Smith, D. K., Visser, J. W., Morris, M. C., and Frevel, M. K. et al. (1986). "JCPDS-International Center for Diffraction, Data sample preparation methods in X-ray powder diffraction." Powder Diffraction **1**(2): 51-63.
- Jenkins, R. and R. L. Snyder (1996). Introduction to X-ray Powder Diffraction. New York, John Wiley & sons, inc.
- Madsen, I. C., Scarlett, N. V. Y., Cranswick, L. M. D., and Lwin, T. (2001). "Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1a to 1h." Journal of Applied Crystallography **34**(4): 409-426.



- Miles, W. J. (1999). "Issues and Controversy: The Measurement of Crystalline Silica; Review Papers on Analytical Methods." American Industrial Hygiene Association Journal **60**: 396-402.
- Német, Z., Sajó, I., and Demeter, A. (2010). "Rietveld refinement in the routine quantitative analysis of famotidine polymorphs." Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis **51**(3): 572-576.
- Québec, G. d. (2011). Regulation respecting occupational health and safety. S-2.1, r.13. G. d. Québec.
- Schwarz, M. I. and T. E. J. King (2009). Interstitial Lung Disease, People's Medical Publishing House.
- Smith, D. K. (1997). "Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods " Powder Diffraction **12**(4): 200-227.
- Snyder, R. L. (1992). "The Use of Reference Intensity Ratios in X-Ray Quantitative Analysis " Powder Diffraction **7**(4): 186-193.
- Till, R. and D. A. Spears (1969). "The Determination of Quartz in Sedimentary Rocks Using an X-Ray Diffraction Method." Clays and Clay Minerals **17**(5): 323-327.
- Winburn, R. S., Grier, D. G., McCarthy, G. J., and Peterson, R. B. (2000). " Rietveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials " Powder Diffraction **15**(3): 163-172.

### 3.2 RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES

Les résultats principaux sont présentés plus haut, mais certains de ces résultats ainsi que leurs analyses seront plus amplement détaillés dans cette section.

#### 3.2.1 GRANULOMÉTRIE

Le Tableau 3.1 reprend certains résultats des analyses granulométriques effectuées sur sept échantillons pour lesquels différentes méthodes de broyage ont été testées. D'autres informations sont présentées afin de mieux faire ressortir les effets observés.

**Tableau 3.1** Statistiques granulométriques détaillées de sept échantillons pour différentes procédures de broyage

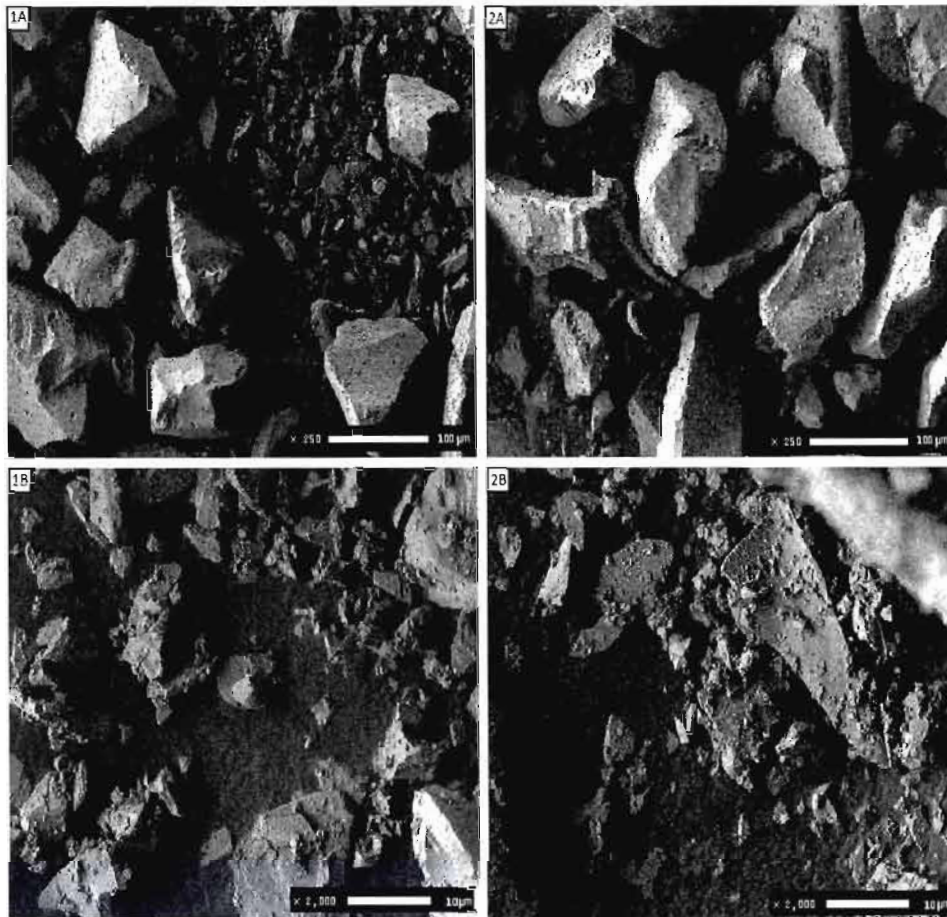
Échantillon	Nombre différentiel					Volume différentiel				
	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Médiane ( $\mu\text{m}$ )	Écart- type ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Médiane ( $\mu\text{m}$ )	Écart- type ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )
Alumine broyée 7 min	0,721	0,603	0,599	0,429	1,081	101,2	109,3	54,88	11,86	167,9
Alumine broyée 14 min	0,703	0,597	0,587	0,428	1,048	120,9	125,5	51,95	44,91	183,8
Alumine micronisée 1 min	0,689	0,578	0,566	0,42	1,003	52,44	43,07	41,97	4,272	115,9
Quartz broyé 14 min	0,772	0,62	0,607	0,427	1,221	34,57	18,46	38,00	1,741	97,01
Quartz micronisé 1 min	0,770	0,613	0,623	0,426	1,205	15,81	9,858	16,99	1,508	38,30
Sable à béton broyé 14 min	0,754	0,612	0,586	0,426	1,177	52,75	33,24	52,4	2,068	135,4
Sable à béton micronisé 1 min	0,757	0,612	0,596	0,426	1,180	25,11	16,11	25,88	1,647	62,22

Les résultats peuvent être interprétés en termes de nombre de particules différentiel ou en volume différentiel. Afin d'avoir une idée plus réaliste des échantillons observés, les deux seront considérés avec plus ou moins d'importance selon le cas.

Dans le cas d'un mélange de très petites particules n'ayant pas été tamisées, la statistique de nombre semble plus fiable puisqu'une minorité de grosses particules biaise les résultats en volume alors que dans le cas contraire, le volume différentiel sera considéré plus représentatif.

La procédure de broyage la plus simple consiste en le broyage automatique au mortier. Deux temps de broyage ont donc été comparés afin d'évaluer l'effet du temps. Un maximum de 14 minutes de broyage a été effectué afin de modifier au minimum la cristallinité de l'échantillon. Que ce soit en nombre ou en volume différentiel, il est possible de constater qu'il n'existe pas de différence significative entre les résultats granulométriques obtenus pour un broyage de sept minutes et un broyage de quatorze minutes. Le temps de broyage minimal est donc la meilleure option permettant de conserver les phases cristallines intactes. Cette procédure génère une très large distribution de taille de particules qui semble se situer sous les cent microns pour la grande majorité, ce qui constitue une taille raisonnable pour l'analyse préliminaire ainsi que pour une analyse quantitative ne nécessitant qu'une exactitude modérée.

La procédure de broyage n'inclut pas de tamisage, bien que cette étape permettrait en effet d'obtenir une distribution de taille de particules plus étroite, elle causerait aussi ségrégation préférentielle des phases en fonction de leur tendance à former de plus ou moins grosses particules. Dans un échantillon multiphase inconnu, ce n'est pas favorable à la quantification.

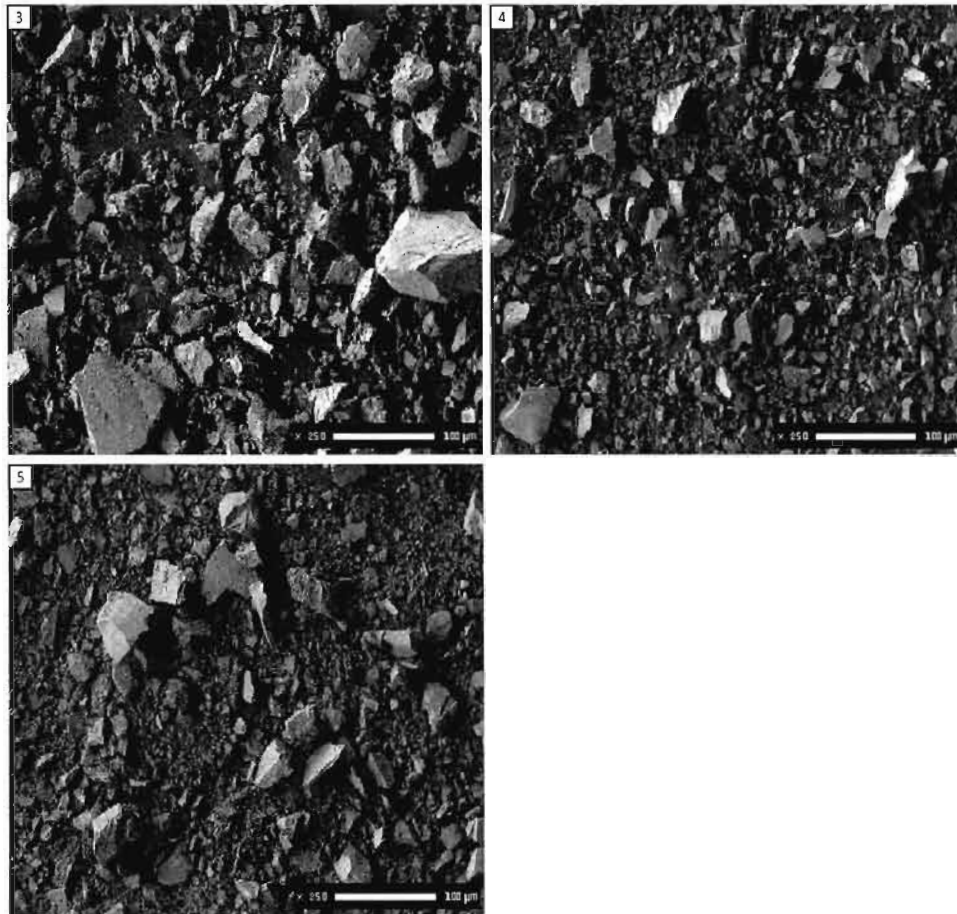


**Figure 3.1** Images de microscopie électronique à balayage (MEB) : 1A et 1B, Alumine broyé au mortier 7 minutes; 2A et 2B, Alumine broyé au mortier 14 minutes.

Les images obtenues par MEB confirment bien la présence d'une large gamme de taille de particules. Les images 1A et 2A de la Figure 3.1 permettent d'observer les plus grosses particules alors que les images 1B et 2B permettent, avec un grossissement plus important, d'étudier les particules plus fines. La similitude entre les échantillons 1 et 2 est aussi frappante que celle remarquée dans les résultats de diffraction du laser.

Pour les échantillons nécessitant une analyse sensible et exacte, le broyage par micronisation a été évalué pour une durée de broyage d'une minute. La différence majeure dans les résultats de granulométrie est observée dans les valeurs de volume différentiel; il est possible de comprendre que les fines particules causées par le broyage au mortier ne sont presque pas altérées par la micronisation mais les plus grosses

particules, elles, sont réduites de façon importante. Le but est donc atteint : bien que la distribution de taille reste large, elle est tout de même considérablement diminuée. Les images MEB de ces trois échantillons, présentées à la Figure 3.2, permettent de constater visuellement cette conclusion.



**Figure 3.2** Images de microscopie électronique à balayage (MEB) : 3, Alumine micronisé 1 minute; 4, Quartz micronisé 1 minute, et 5, Sable à béton micronisé 1 minute.

La dureté a un effet visible sur la taille des particules résultantes du broyage. En effet, l'alumine présente de plus larges particules que le quartz et le sable à béton, constitué de quartz, d'anorthite et de microcline, présente les plus petites particules. Sur l'échelle de dureté de Mohs, l'alumine a un indice de 9, le quartz 7, et l'anorthite et le microcline

ont chacun un indice de 6. La logique est donc respectée lorsque la taille des particules est comparée.

### *3.2.2 ERREUR QUARTZ*

Les erreurs absolues moyennes sur les résultats quantitatifs de quartz obtenues avec les différentes routines testées ont servi à établir la procédure utilisée et sont présentées dans l'article à la section 3.1. Les résultats individuels obtenus pour chacun des échantillons sont détaillés dans le Tableau 3.2 afin d'approfondir l'analyse des résultats ayant été faite un peu plus haut et mettre en relief certaines observations intéressantes.

**Tableau 3.2** Erreur absolue sur le quartz pour chacun des échantillons pour les quatre différentes routines

Échantillons	Erreur absolue sur le quartz % (p/p)			
	Test I	Test II	Test III	Test IV
E1	9,36	7,42	2,40	0,72
E2	1,07	0,83	1,07	1,31
E3	0,74	0,14	0,74	1,05
E4	0,15	0,42	0,15	0,54
E5	0,77	1,02	0,77	0,50
E6	1,59	1,63	1,59	0,64
E7	2,79	2,18	2,91	3,48
E8	1,40	1,39	1,39	1,39
E9	0,91	1,09	0,09	1,29
E10	0,39	0,66	0,66	0,67
E11	0,29	0,10	0,81	1,04
E12	0,11	0,13	0,11	0,15
E13	2,86	2,73	1,94	1,23
E14	0,04	0,30	0,20	0,19
E15	0,11	0,10	0,11	0,16
E16	0,82	0,49	0,26	0,19
E17	1,08	1,02	4,80	5,56
E18	2,48	0,32	0,17	0,21
E19	0,06	0,10	0,06	0,05
<b>Moyenne</b>	<b>1,42</b>	<b>1,16</b>	<b>1,06</b>	<b>1,07</b>

Les routines ont été créées en tentant à chaque fois d'améliorer la modélisation et le résultat quantitatif obtenu; de façon générale, le but est atteint. Il est toutefois possible avec ces résultats d'identifier des échantillons plus problématiques.

L'échantillon E7 est un bon exemple de ce cas. Le résultat de quartz obtenu n'est pas tout à fait satisfaisant et les raisons de cette difficulté ont été étudiées. L'échantillon E7 est constitué principalement de ciment Portland, lui-même constitué de plusieurs composés. La difficulté semble provenir des patrons de référence choisis pour construire le modèle. Effectivement, pour certains constituants, la composition chimique est difficile à retrouver et donc le modèle de départ est initialement déficient. Il est donc très difficile par la suite, de réussir à faire converger l'affinement dans un minimum représentant la réalité.

Un tel affinement serait bien sûr possible mais pas en utilisant seulement une routine automatisée. Un important travail supplémentaire est demandé pour construire parfaitement les phases retrouvées dans l'échantillon et une expertise notable est demandée pour ce type d'application. Cette procédure ne cadre pas dans l'objectif du projet de développer une méthode simple et rapide. Une limitation est donc identifiée, une attention particulière doit être portée au modèle de départ pour que le résultat soit représentatif.

L'échantillon E17 est un autre échantillon qui ne présente pas une bonne réponse à la méthode. Il est toutefois difficile d'identifier la cause de cet écart avec la valeur pesée en quartz. En effet, ce mélange ne présente que trois phases et aucune d'entre elles ne présente de microabsorption importante ou une autre caractéristique pouvant altérer le résultat de façon importante. La quantité de matériau amorphe est grande mais d'autres échantillons (E4, E11, E12, E15, E16 et E19), en contenant autant sinon plus, ne présentent pas ce problème; au contraire, ils ont une erreur absolue très faible. Il est probable que le problème provienne d'une mauvaise homogénéisation de l'échantillon.

Il est aussi possible de constater que l'échantillon E1 présente lui aussi d'importantes erreurs pour les tests I et II, l'erreur est toutefois très acceptable pour le test IV. Il est possible que puisque le quartz est le composant majeur de cet échantillon, optimiser la



modélisation en fonction de cette phase principale tout en accordant moins de soin à la modélisation des deux autres phases puisse expliquer cette nette amélioration.

### 3.2.3 CHOIX DU STANDARD INTERNE

Le choix du standard interne est bien expliqué à la section 3.1 et les résultats expliquant ces choix sont présentés dans le Tableau 3.3. Trois composés ont été testés afin d'être utilisés comme standard interne. Ces trois composés sont le corindon, le rutile et la zincite. Ces composés ont été choisis suite à une revue de la littérature (Bish et Post 1993; Winburn 1999; Gonzalez, Lorbieke et al. 2002) et qu'il est possible de les retrouver sur le marché à un haut degré de pureté et très bien caractérisés.

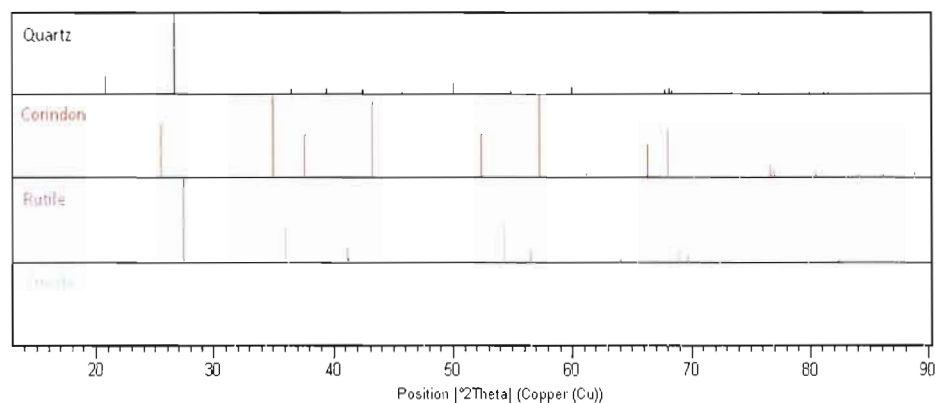
Des échantillons de compositions variées contenant dans chaque cas les trois composés étudiés ainsi que du quartz ont été utilisés. Ces échantillons ont tous été analysés et lors du traitement de données, les trois composés ont été utilisés comme standard interne séparément. Le résultat quantitatif de quartz obtenu a ensuite été comparé aux résultats attendus.

**Tableau 3.3** Erreur absolue du résultat quantitatif de quartz en fonction des différents composés utilisés comme standard interne

Standard interne	Erreur absolue moyenne sur le résultat de quartz (% p/p)*
Corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	0,956
Rutile ( $\text{TiO}_2$ )	0,659
Zincite ( $\text{ZnO}$ )	0,456

\* Les moyennes ont été calculées sur 3 échantillons (E8, E9 et E14)

Le corindon est le premier choix de standard interne bien qu'il soit celui qui présente la plus grande erreur absolue sur le résultat de quartz. Deux raisons principales justifient ce choix. En premier lieu, le corindon est celui des trois composés qui cause le moins d'interférences avec le patron de diffraction du quartz, simplifiant ainsi beaucoup la modélisation. Il est possible d'observer les patrons de diffraction théoriques des trois composés et du quartz à la Figure 3.3. Deuxièmement, le patron de diffraction du corindon présente trois plans particulièrement intenses, et en tant que standard interne, c'est un avantage lorsqu'il est utilisé dans des matrices complexes puisqu'il a plus d'un signal. Il y a moins de chance qu'un des composés du mélange interfère avec tous ses plans les plus intenses. Il est cependant très intéressant de constater que les trois composés testés offrent d'excellents résultats et permettent des alternatives très acceptables au corindon en tant que standard interne.



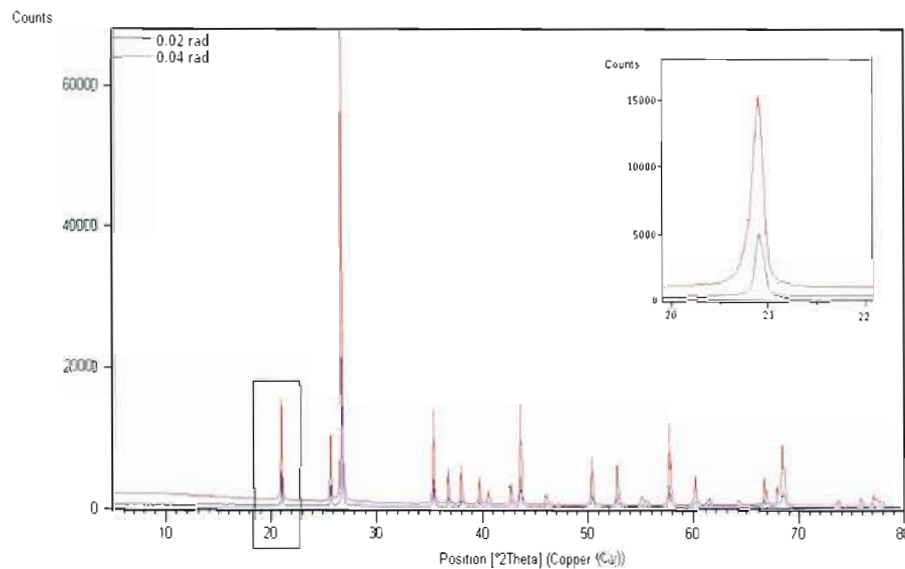
**Figure 3.3** Patrons de diffraction théoriques du quartz, du corindon, du rutile et de la zincite.

#### 3.2.4 RÉSOLUTION FENTES DE SOLLER

L'utilisation de la fente de Soller 0,04 rad a été choisie en raison des meilleurs résultats quantitatifs de quartz obtenus avec cette dernière en comparaison avec la fente de 0,02 rad. Elle permet aussi une plus grande intensité et donc une meilleure sensibilité, particulièrement pour les échantillons très peu concentrés en quartz. Les résultats

obtenus avec ces deux types de fentes sont présentés à la section 3.1; il est toutefois mentionné que la fente de Soller 0,02 rad permet une meilleure résolution sans toutefois qu'aucun exemple ne vienne appuyer cette affirmation.

La Figure 3.4 illustre donc la comparaison d'un patron de diffraction acquis avec la fente de Soller 0,02 rad avec un patron de diffraction acquis avec la fente de Soller 0,04 rad dans les mêmes conditions d'acquisition. L'échantillon observé est l'échantillon E2 contenant du quartz, du corindon et une phase amorphe minoritaire.



**Figure 3.4** Patrons de diffraction de l'échantillon E2 acquis avec la fente de Soller 0,02 rad et 0,04 rad.

La Figure 3.4 permet effectivement de constater visuellement qu'une meilleure résolution est obtenue avec la fente de Soller 0,02 rad. Comme la méthode Rietveld utilise des expressions mathématiques pour simuler le patron, mieux les pics sont résolus, plus il est simple de bien les modéliser. La comparaison pour de nombreux

échantillons n'a toutefois pas démontré que ce facteur avait un impact considérable sur la qualité du modèle construit.

Il est aussi possible de constater que la perte d'intensité de plus de deux tiers est assez importante pour justifier le choix de l'utilisation de la fente de Soller 0,04 rad.

## CONCLUSION

L'absence de méthode d'analyse quantitative standardisée du quartz dans différentes matrices est une lacune dans le domaine de la santé et de la sécurité au travail qui persiste depuis plusieurs années. Les études et la recherche portant sur cette problématique sont nécessaires, et bien qu'il soit difficile de développer une méthode permettant l'analyse de toutes les matrices possibles, couvrir une majorité des cas rencontrés serait une nette amélioration par rapport à la situation actuelle.

C'est cet objectif global que le projet de recherche de maîtrise tentait de rencontrer. Le développement d'une telle méthode a été fait en considérant plusieurs aspects analytiques. La diffraction des rayons X a rapidement été identifiée comme étant la technique de choix pour l'identification et la différenciation des phases cristallines rencontrées telle que le quartz. L'aspect quantitatif de cette technique n'étant pas suffisamment précis et exact pour le type d'analyse étant visé, la méthode de modélisation Rietveld a été combinée à la DRX.

Bien que la méthode Rietveld soit de plus en plus utilisée dans le domaine de la DRX, son utilisation demande de bonnes connaissances cristallographiques et elle est généralement utilisée de façon différente selon l'échantillon analysé. Dans le but d'élaborer une méthode permettant l'analyse routinière d'échantillon, la possibilité d'automatiser l'affinement de Rietveld à l'aide du logiciel HighScore Plus de PANalytical est apparue possible. Ainsi, la méthode pourrait être effectuée selon une procédure simple qui serait la même pour tous les échantillons et qui serait exempte de variation due au traitement de l'opérateur. Cette procédure se devait aussi d'être relativement rapide bien qu'un patron de diffraction de bonne qualité soit nécessaire pour pouvoir lui appliquer l'affinement de Rietveld. Cette condition peut être remplie

par un diffractomètre muni d'un détecteur moderne et de bonne qualité disponible à des coûts moyennement élevés.

Finalement, comme la norme de silice cristalline quartz est fixée à 1,0% (p/p), une sensibilité suffisante est requise. C'est donc dans cette optique que chaque étape de la méthode a été étudiée et optimisée afin d'obtenir au final une procédure simple, rapide et permettant une quantification suffisamment sensible, précise et exacte.

Une revue exhaustive de la littérature a bien sûr été la première étape de cette étude puisque l'application de la méthode Rietveld à la diffraction des rayons X est relativement récente (environ 35 ans) et que la technologie permet de plus en plus, au fil des ans, de simplifier son utilisation. C'est cette revue qui a inspiré plusieurs des procédures utilisées par la méthode développée, par exemple, les conditions d'acquisition du patron de diffraction, la méthode de montage et de broyage de l'échantillon, le choix du standard interne ainsi que certains paramètres de l'affinement de Rietveld.

Chacune des procédures de la méthode a été déterminée à l'aide d'un compromis entre qualité, simplicité et rapidité. La méthode Rietveld étant généralement réservée à de longues et complexes études, le défi de transposer cette méthode à des analyses de routine est donc significatif.

Les procédures de broyage ont été déterminées suite à différentes analyses granulométriques qui ont permis de confirmer que les tailles de particules obtenues correspondaient approximativement à celles conseillées dans la littérature, c'est-à-dire en moyenne entre 2  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ .

L'utilisation d'échantillons de compositions connues, et dont les phases ont été choisies pour représenter la plus grande partie des échantillons rencontrés dans la réalité, a permis d'évaluer l'impact des différents paramètres variés à chaque étape. La comparaison des résultats quantitatifs du quartz obtenus de la méthode avec ceux ayant été pesés, les indices de qualité, les valeurs obtenues des paramètres affinés et l'allure générale du modèle final ont permis de juger si les changements apportés amélioraient ou non la méthode. Ainsi, les conditions d'acquisition des données de diffraction, la méthode de montage de l'échantillon, le traitement du patron et la routine d'affinement ont été déterminés.

Le choix du corindon comme standard interne a été déterminé par comparaison avec différents produits, présélectionnés en raison de leurs qualités, et la quantité utilisée d'environ 10,0 % (p/p) a été directement tirée de la littérature.

La combinaison de toutes ces étapes a permis l'obtention d'une procédure correspondant aux critères initialement visés. Un temps d'acquisition de moins de 30 minutes est utilisé et le traitement du patron et l'application de l'affinement Rietveld automatisé au patron sont eux aussi très rapides. Il est donc possible de faire l'analyse complète d'un échantillon, broyage initial inclus, en moins d'une heure. Si l'échantillon présente une faible quantité de quartz, une plus grande sensibilité est requise et la procédure est modifiée par l'ajout d'une étape supplémentaire de broyage qui induit un temps d'attente additionnel d'une heure.

L'application de la méthode aux 19 échantillons simulés a permis de déterminer une erreur absolue moyenne sur le résultat de quantification du quartz de 1,07 % (p/p), une limite de détection de 0,235 % (p/p) ainsi qu'une limite de quantification de 0,711 % (p/p). Ces résultats confirment que la méthode est assez sensible pour permettre la quantification du quartz à de faibles concentrations. L'erreur absolue moyenne, quant à elle, n'est pas assez petite pour garantir une quantification exacte à 1,0 % (p/p),

concentration où se situe la norme. Il est toutefois possible de comprendre que cette moyenne a été fortement influencée par des erreurs absolues plus grandes obtenues pour des échantillons de concentrations beaucoup plus importantes en quartz.

Les différents objectifs établis initialement ont été rencontrés de façon relativement satisfaisante. Une méthode simple, rapide et permettant une quantification sensible a été développée. Certaines limitations ont toutefois été identifiées, notamment la nécessité pour l'expérimentateur d'avoir de bonnes connaissances cristallographiques afin de pouvoir critiquer le résultat obtenu puisqu'il ne peut être pris pour acquis. L'utilisation d'une routine d'affinement automatique crée aussi des limites quant à la nature des échantillons analysés. En effet, l'impossibilité d'inclure un affinement plus exhaustif a pour conséquence que les échantillons comportant plus d'une dizaine de phases sont difficilement quantifiables ainsi que les échantillons présentant une ou plusieurs phases nécessitant un affinement plus pointu en raison de microabsorption, d'orientation préférentielle ou autre. Il est important de pouvoir reconnaître ce type d'échantillon, ainsi, bien que la méthode soit simple, elle doit être utilisée par un expérimentateur initié.

Les résultats quantitatifs ont aussi permis d'identifier une limitation quant à la quantification de la norme de quartz causé par l'erreur moyenne absolue. Afin de déterminer si cette limitation en est réellement une, plusieurs échantillons de concentration en quartz près de la norme de 1,0 %(p/p) devrait être analysés pour obtenir une valeur s'appliquant à ce domaine de concentration et une meilleure statistique.

Il y a donc encore du travail à faire avant de penser pouvoir standardiser cette méthode; néanmoins les résultats obtenus sont prometteurs et ce projet a sans aucun doute permis d'évaluer clairement le potentiel, l'applicabilité et les limitations de la combinaison de la diffraction des rayons X à la méthode Rietveld dans un contexte



d'analyses de routine. Une continuation est envisagée pour cette étude afin d'améliorer l'exactitude des résultats quantitatifs ainsi que pour la comparer à d'autres méthodes quantitatives en DRX, telle que la méthode utilisant le ratio des intensités de référence « RIR » (reference intensity ratio) avec laquelle des logiciels de déconvolution améliorés peuvent maintenant être utilisés et qui semble prometteuses.

## APPENDICE A

PATRONS DE DIFFRACTION SUPERSPOSÉS À LA MODÉLISATION RIETVELD  
CONSTRUITE PAR LA ROUTINE D’AFFINEMENT TEST IV POUR CHACUN DES DIX-NEUF  
ÉCHANTILLONS

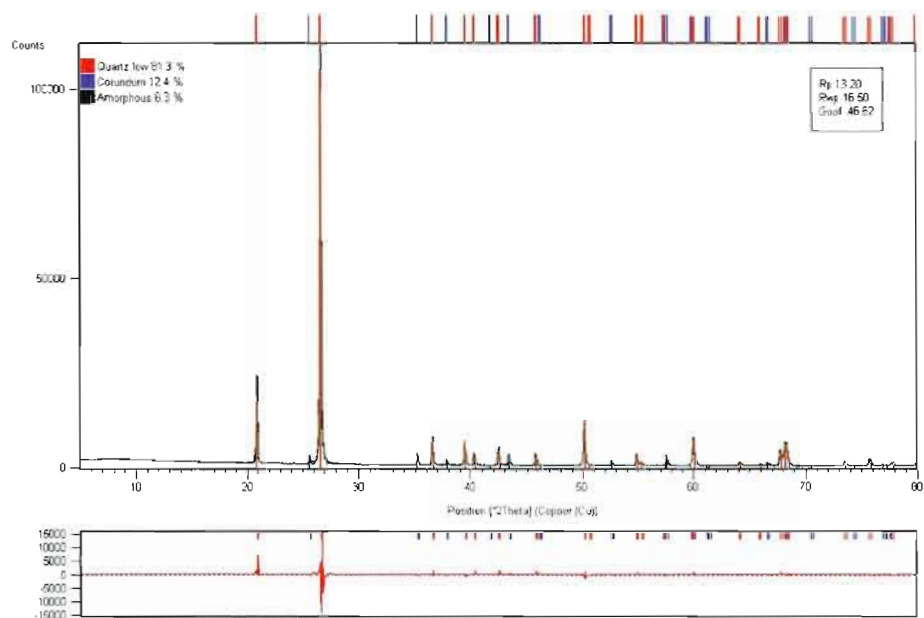


Figure A.1. Échantillon E1

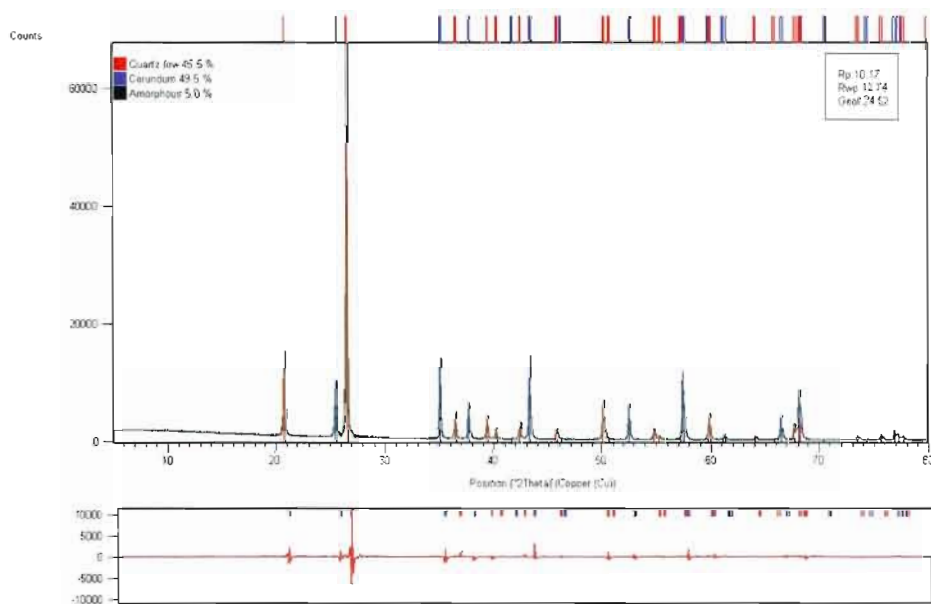


Figure A.2. Échantillon E2

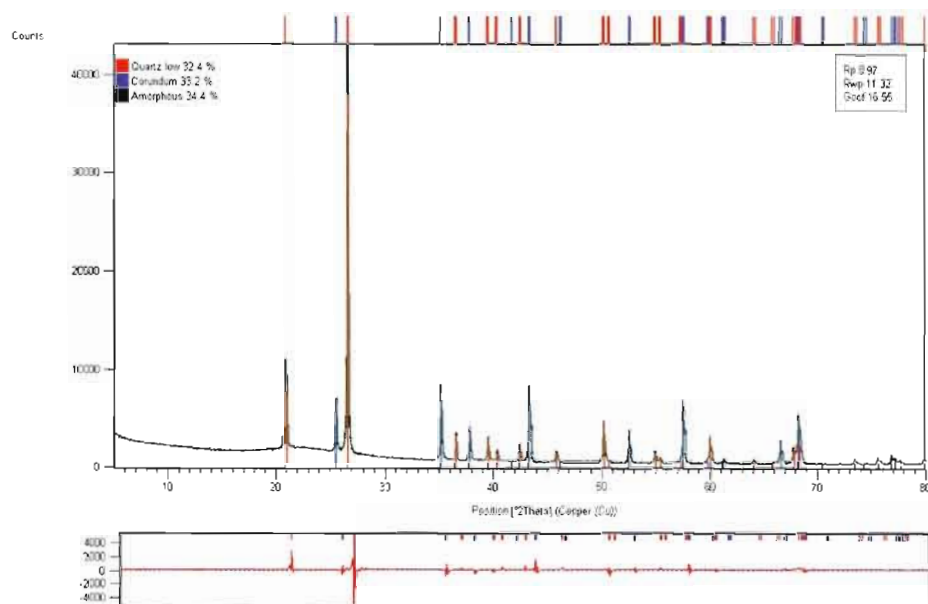


Figure A.3. Échantillon E3

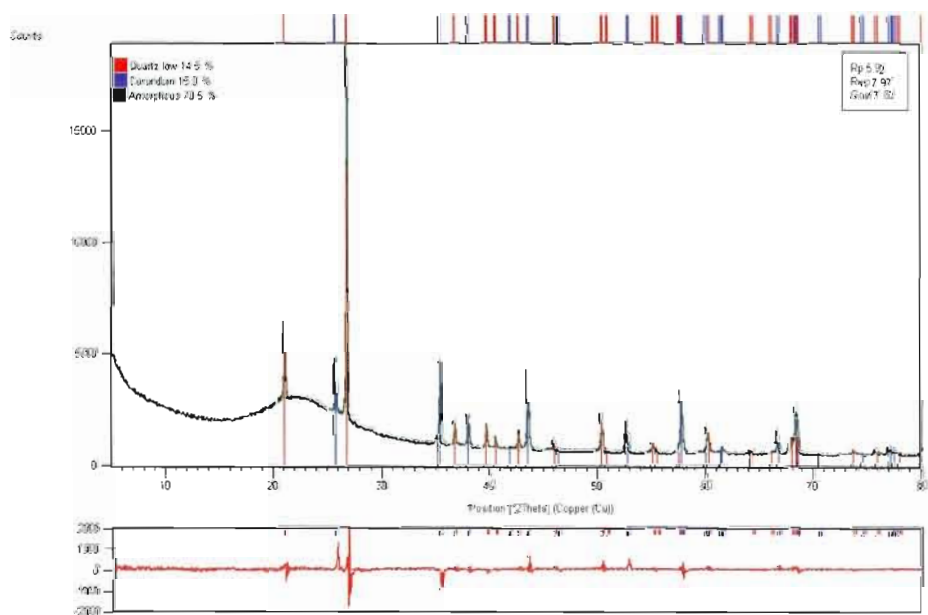


Figure A.4. Échantillon E4

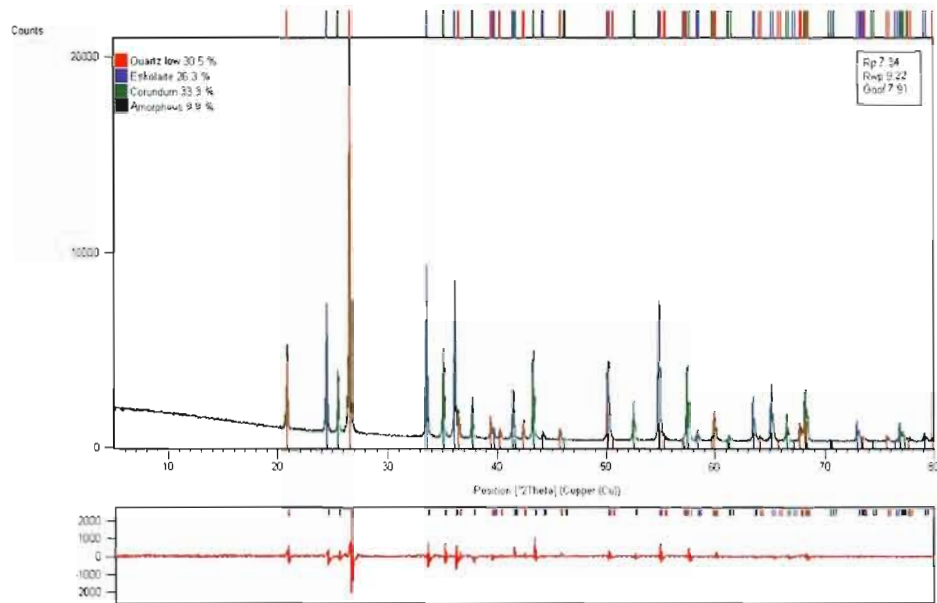


Figure A.5. Échantillon E5

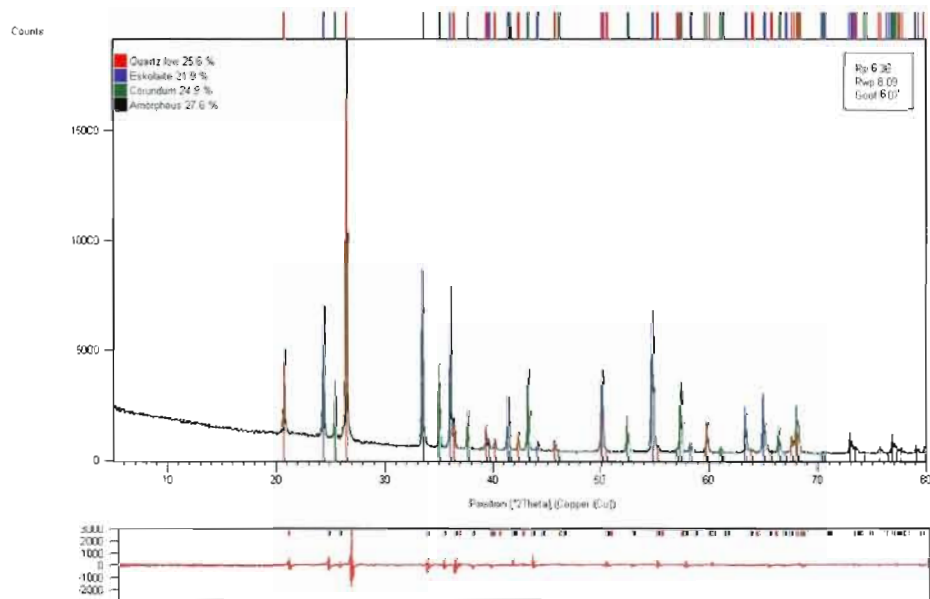
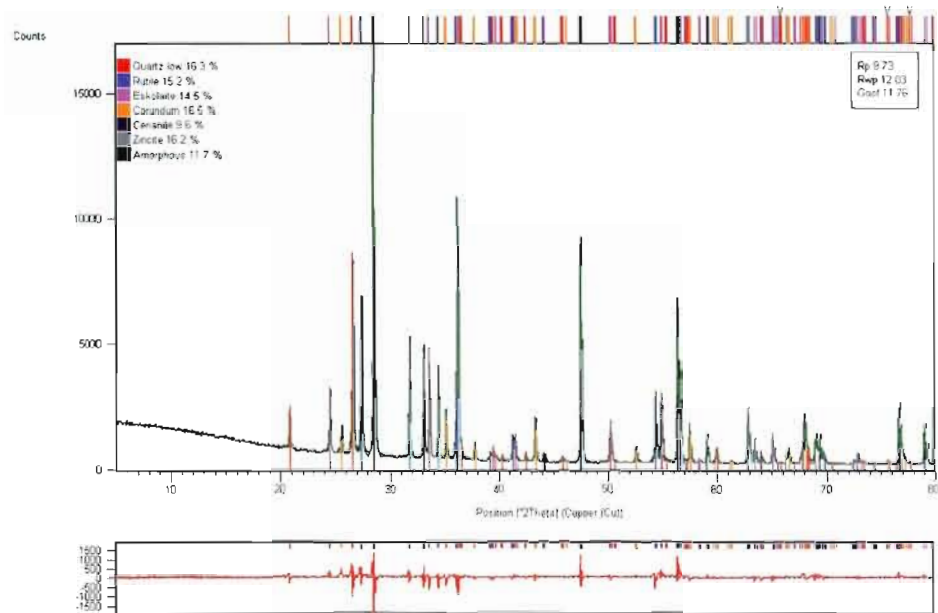
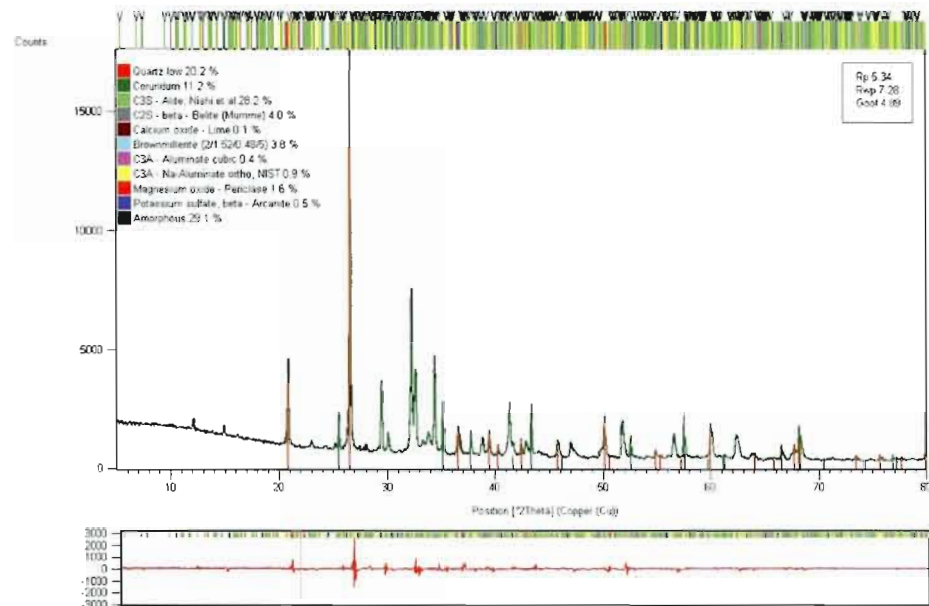


Figure A.6. Échantillon E6



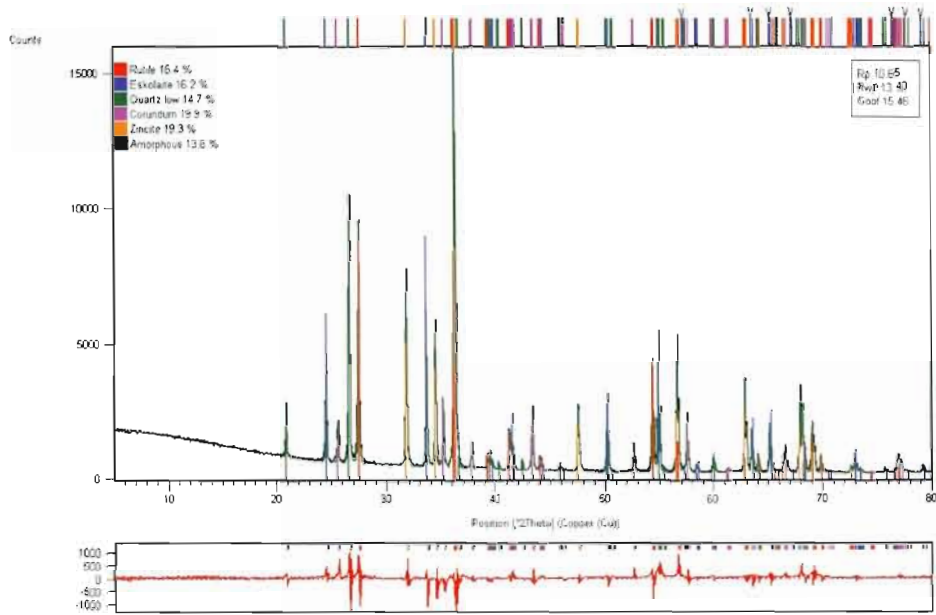


Figure A.9. Échantillon E9

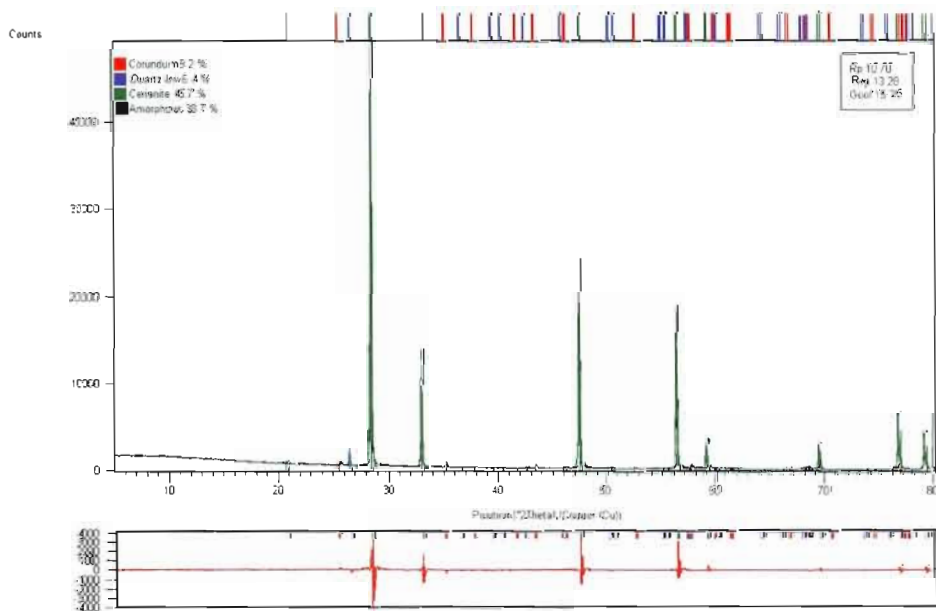


Figure A.10. Échantillon E10

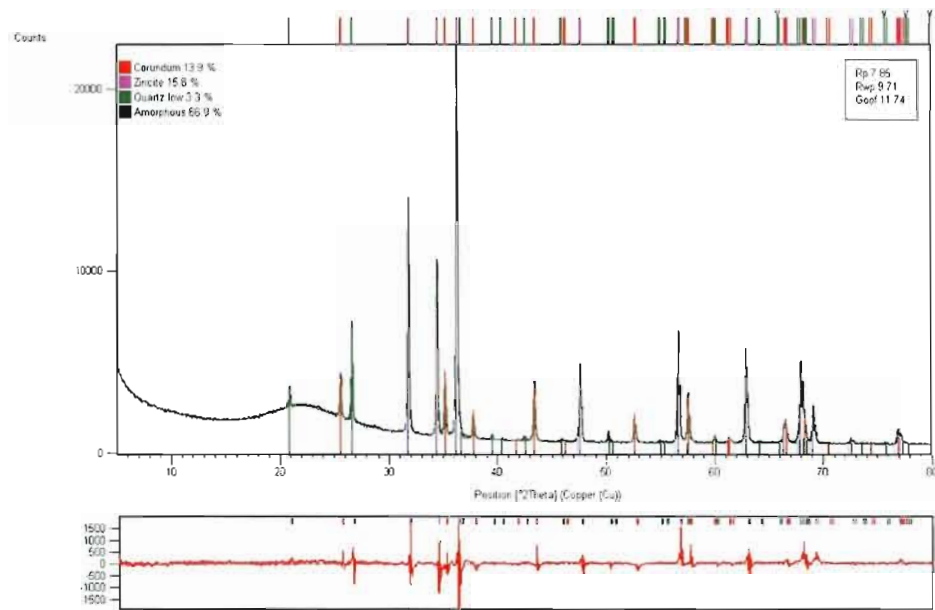


Figure A.11. Échantillon E11

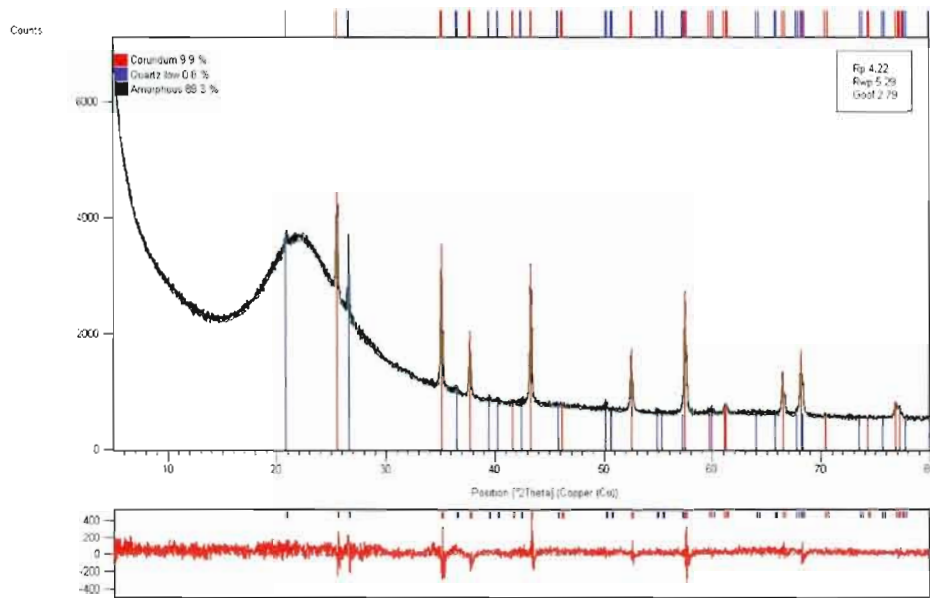


Figure A.12. Échantillon E12



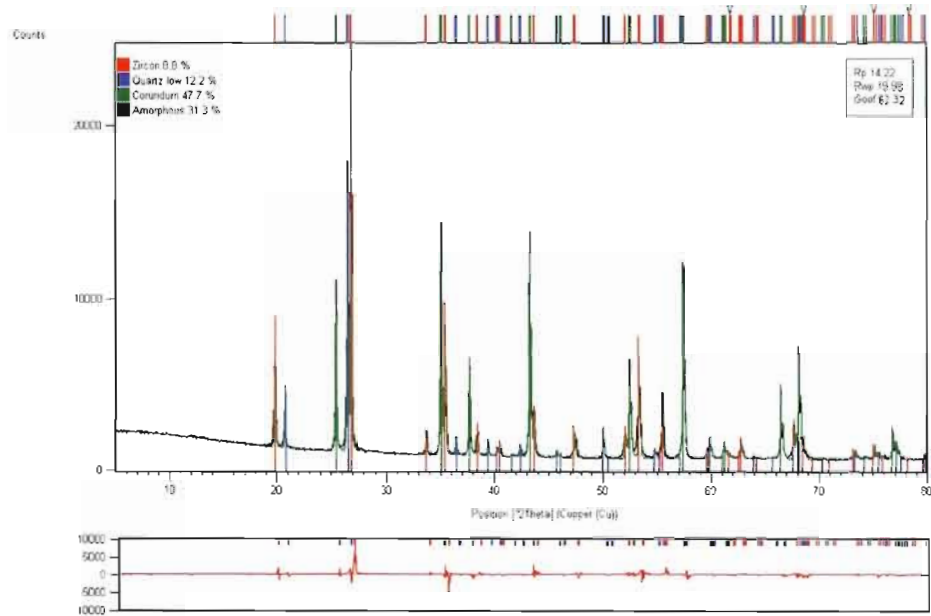


Figure A.13. Échantillon E13

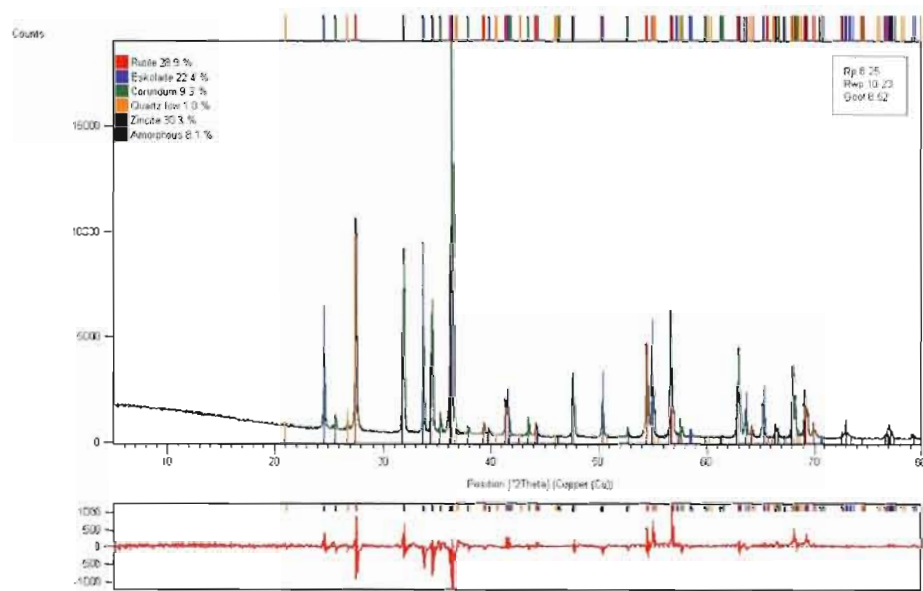


Figure A.14. Échantillon E14

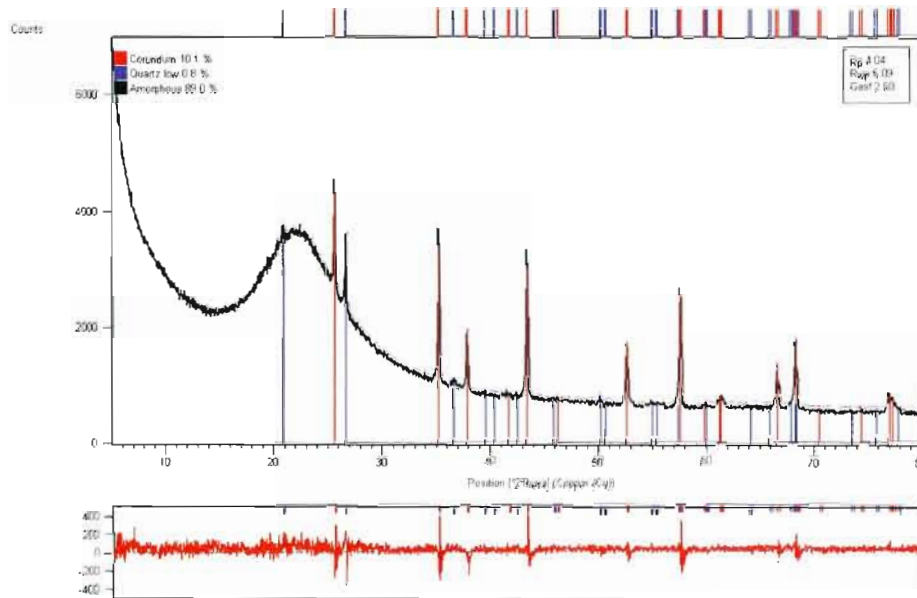


Figure A.15. Échantillon E15

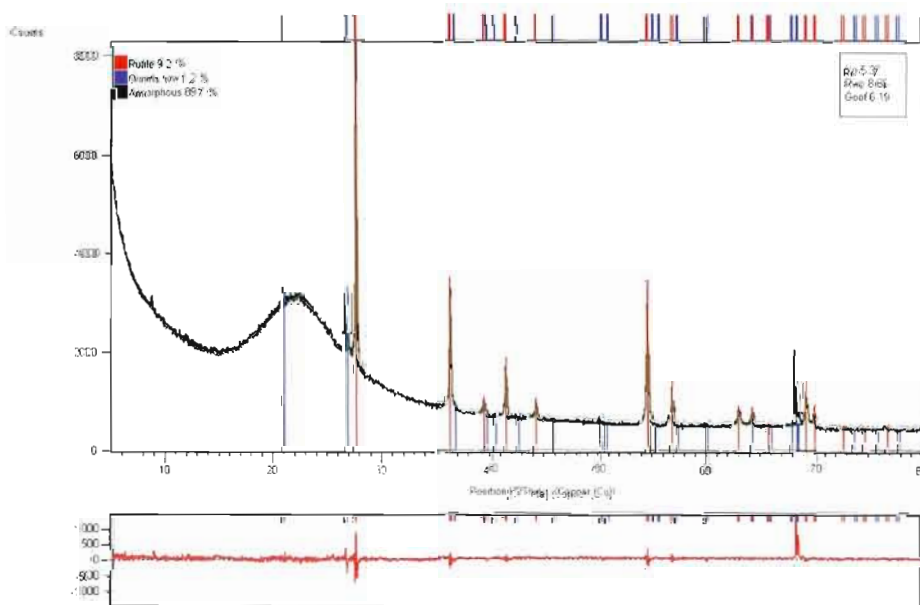


Figure A.16. Échantillon E16

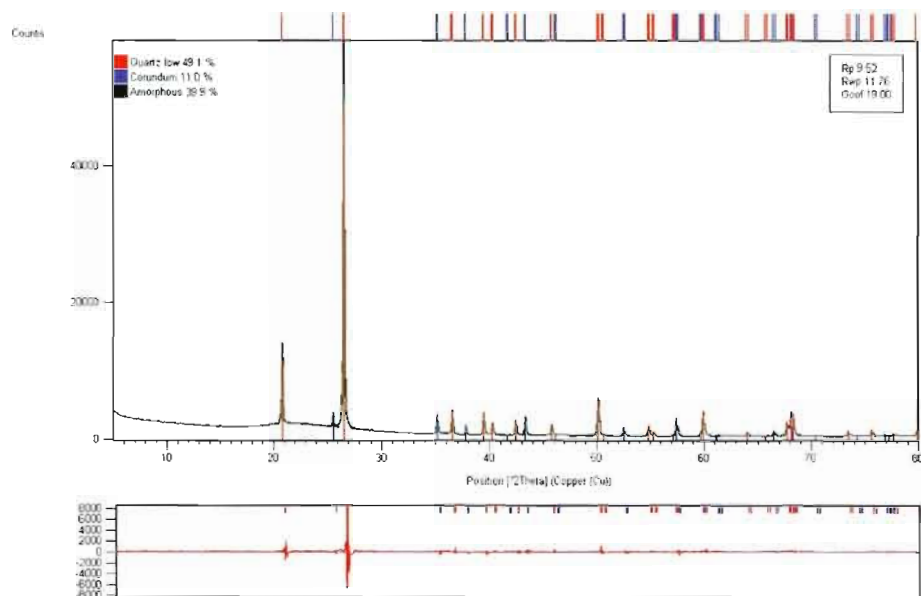


Figure A.17. Échantillon E17

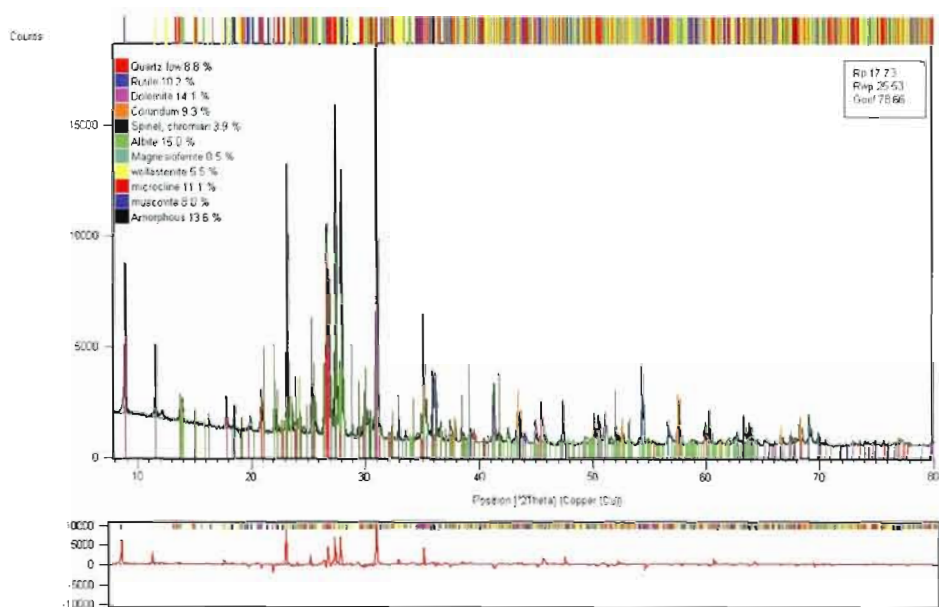


Figure A.18. Échantillon E18

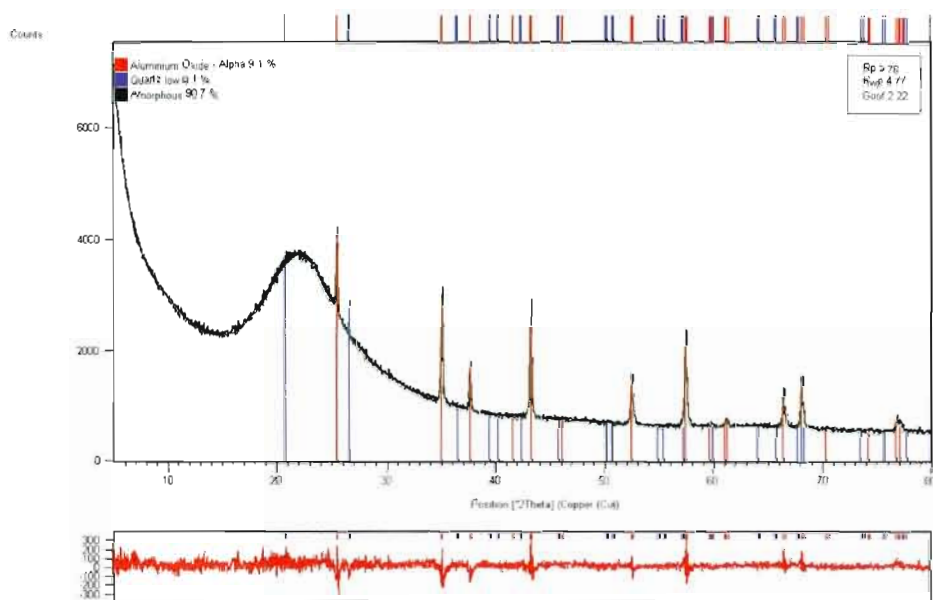


Figure A.19. Échantillon E19

## RÉFÉRENCES

- Als-Nielsen, J., F. Christensen, et Pershan, P. S. (1982). "Smectic-A Order at the Surface of a Nematic Liquid Crystal: Synchrotron X-Ray Diffraction." Physical Review Letters **48**(16): 1107.
- Anthoine, D. et J. C. Humbert (2007). Atlas de pathologie thoracique, Springer.
- Asahi, T., Matsudaira, T., Kobayashi, S., Nakayama, K. et Nakamura, T. (2010). "Estimation of Purity of Chrysotile Asbestos by X-ray Diffractometry/Rietveld Refinement." Analytical Sciences **26**(12): 1295-1300.
- Bish, D. L. et J. E. Post (1989). Modern powder diffraction, Mineralogical Society of America, Paul H. Ribbe éditeur.
- Bish, D. L. et J. E. Post (1993). "Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method." American Mineralogist **78**: 932-940.
- Borchardt-Ott, W. (1995). Crystallography, Springer.
- Brindley, G. W. (1945). "XLV. The effect of grain or particle Size on x-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by x-ray methods." Philosophical Magazine Series 7 **36**(256): 347 - 369.
- Bunge, H. J. (1982). Texture analysis in materials science: mathematical methods, Butterworths.
- Caglioti, G., Paoletti, A. et Ricci, F. P. (1958). "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction." Nuclear Instruments **3**(4): 223-228.
- Chatterjee, S. K. (2008). Crystallography and the world of symmetry, Springer.
- Cline, J. P. (1992). NIST XRD Standard Reference Materials: Their Characterization and Uses. Accuracy in Powder Diffraction II, Gaithersburg, MD.
- De La Torre, A. G., Bruque, S. et Aranda, M. A. G. (2001). "Rietveld quantitative amorphous content analysis." Journal of Applied Crystallography **34**(2): 196-202.
- Fremy, E. (1884). Encyclopédie chimique: Applications de chimie inorganique: [pt. 1] Produits chimiques. 2 v. [pt. 2] Industries chimiques. 15 v, Dunod.
- Fultz, B. et J. M. Howe (2007). Transmission electron microscopy and diffractometry of materials, Springer.
- Giancoli, D. C. (1993). Physique générale: Ondes, optique et physique moderne, De Boeck Université.
- Gonzalez, R. M., Edwards, T. E., Lorbieke, T. D., Winburn, R. S. et Webster, J. R. (2002). "Factors Influencing Quantitative Results for Coal Combustion By-Products Using the Rietveld Method." Advances in X-ray Analysis **45**: 188-193.
- Guinebretière, R. (2006). Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Paris, hermes.
- Guirado, F., Galí, S. et Chinchón, S. (2000). "Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases." Cement and Concrete Research **30**(7): 1023-1029.
- Hilton, H. (1903). Mathematical crystallography and the theory of groups of movements, The Clarendon press.
- Hurst, V. J., Schroeder, P. A. et Styron, R. W. (1997). "Accurate quantification of quartz and other phases by powder X-ray diffractometry." Analytica Chimica Acta **337**(3): 233-252.

- Jeanbourquin, D. (2004). Imagerie thoracique de l'adulte, Masson.
- Jenkins, R., Fawcett, T. G., Smith, D. K., Visser, J. W., Morris, M. C. et Frevel, M. K. (1986). "JCPDS-International Center for Diffraction Data sample preparation methods in X-ray powder diffraction." Powder Diffraction **1**(2): 51-63.
- Jenkins, R. et R. L. Snyder (1996). Introduction to X-ray Powder Diffractometry. New York, John Wiley & sons, inc.
- Karoubi, L. (2009). Le petit Larousse illustré [2010] en couleurs: 87 000 articles, 5 000 illustrations, 341 cartes, chronologie universelle, atlas géographique, drapeaux du monde, Larousse.
- Klug, H. P. et L. E. Alexander (1974). X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, Wiley.
- Lacasse, Y., Martin, S. et Desmeules, M. (2005). Silicose, silice et cancer du poumon : méta-analyse de la littérature médicale. Montréal: 98.
- Madsen, I. C., Scarlett, N. V. Y., Cranswick, L. M. D. et Lwin, T. (2001). "Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1a to 1h." Journal of Applied Crystallography **34**(4): 409-426.
- Miles, W. J. (1999). "Issues and Controversy: The Measurement of Crystalline Silica; Review Papers on Analytical Methods." American Industrial Hygiene Association Journal **60**: 396-402.
- Német, Z., Sajó, I. et Demeter, Á. (2010). "Rietveld refinement in the routine quantitative analysis of famotidine polymorphs." Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis **51**(3): 572-576.
- PANanalytical (2009). Notes de cours HSP de PANanalytical PANanalytical
- Pannetier, G. (1966). Chimie générale: atomistique et liaisons chimiques, Masson.
- Pecharsky, V. K. et P. Y. Zavalij (2005). Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, Springer.
- Protas, J. (1999). Diffraction des rayonnements : Introduction aux concepts et méthodes. Paris, Dunod.
- Règlement sur la santé et la sécurité du travail [S-2.1, r.19.01]. (2007).. Québec, Éditeur officiel du Québec.
- Rietveld, H. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." Journal of Applied Crystallography **2**(2): 65-71.
- Riwotzki, K., Meyssamy, H., Kornowski, A. et Haase, M. (2000). "Liquid-Phase Synthesis of Doped Nanoparticles: Colloids of Luminescing LaPO<sub>4</sub>:Eu and CePO<sub>4</sub>:Tb Particles with a Narrow Particle Size Distribution." The Journal of Physical Chemistry B **104**(13): 2824-2828.
- Roberge, B. (2004). Manuel d'hygiène du travail: du diagnostic à la maîtrise des facteurs de risque, Modulo-Griffon.
- Rousseau, J. J. et A. Gibaud (2007). Cristallographie géométrique et radiocristallographie: cours et exercices corrigés, Dunod.
- Sabine, T. M. (1985). "Extinction on polycrystalline materials." Australian Journal of Physics **38**: 507-518.
- Schwarz, M. I. et T. E. J. King (2009). Interstitial Lung Disease, People's Medical Publishing House.

- Smith, D. K. (1997). "Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods " Powder Diffraction **12**(4): 200-227.
- Snyder, R. L. (1992). "The Use of Reference Intensity Ratios in X-Ray Quantitative Analysis " Powder Diffraction **7**(4): 186-193.
- Stellman, J. M. et C. Dufresne (2000). Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Bureau international du travail.
- Suryanarayana, C. et M. G. Norton (1998). X-Ray diffraction: a practical approach, Plenum Press.
- Taylor, J. C. et C. E. Matulis (1991). "Absorption contrast effects in the quantitative XRD analysis of powders by full multiphase profile refinement." Journal of Applied Crystallography **24**(1): 14-17.
- Till, R. et D. A. Spears (1969). "The Determination of Quartz in Sedimentary Rocks Using an X-Ray Diffraction Method." Clays and Clay Minerals **17**(5): 323-327.
- Warren, B. E. (1990). X-ray Diffraction. Mineola, Dover Publications.
- Winburn, R. S. (1999). Development of the Rietveld Method for Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Complex Mixtures Including Coal Combustion By-Products. Chemistry. Fargo, North Dakota State University. **Ph. D.**
- Winburn, R. S., Grier, D. G., McCarthy, G. J. et Peterson R. B. (2000). " Rietveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials " Powder Diffraction **15**(3): 163-172.
- Winburn, R. S., Lerach, S. L., Jarabek, B. R., Wisdom, M. A., Grier, D. G. et McCarthy G. J. (2000). "Quantitative XRD Analysis of Coal Combustion By-Products by the Rietveld Method. Testing with Standard Mixtures." Advances in X-ray Analysis **42**: 387-396.
- Yoder, C. H. (2006). Ionic compounds: applications of chemistry to mineralogy, Wiley-Interscience.

#### Sites internet

<http://deuns.chez.com/sciences/drx/d905.gif>, consulté en janvier 2012.

<http://deuns.chez.com/sciences/drx/d905.gif>, consulté en janvier 2012.

<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>. (2001). "A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction." from <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>, consulté en janvier 2012.

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/05/video/RX/bragg.html>, consulté en janvier 2012.

[http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1\\_1b.htm](http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1_1b.htm). "Miller Indices (hkl).", consulté en janvier 2012.

<http://www.cisr.ca/>, consulté en janvier 2012.

<http://www.msm.cam.ac.uk/doi/poms/tlplib/xray-diffraction/printall.php>, consulté en janvier 2012.

<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/pvii.htm>, consulté en janvier 2012.