Historique de l'analyse par fluorescence X

J. Despujols

► To cite this version:

J. Despujols. Historique de l'analyse par fluorescence X. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-611-C4-618. 10.1051/jp4:1996457 . jpa-00254340

HAL Id: jpa-00254340

<https://hal.science/jpa-00254340>

Submitted on 1 Jan 1996

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Historique de l'analyse par fluorescence X

J. Despujols

L.A.S.S.I., Université de Reims-Champagne-Ardenne, 30 rue de la Bienfaisance, 75008 Paris, France

Résumé : Avant la seconde guerre mondiale, les principes et les conditions d'utilisation de l'analyse par spectrométrie de fluorescence X avaient été bien définis ; les expérimentateurs préféraient cependant l'excitation cathodique, à cause notamment du manque de sensibilité de la plaque photographique ; dans le même temps la spectroscopie X fondamentale progressait et les résultats de ces recherches devaient faciliter ultérieurement le développement de la fluorescence X. Après la guerre, l'utilisation des compteurs de photons a permis la conception, la fabrication et la commercialisation de plusieurs types de spectromètres utilisables en routine (appareils séquentiels ou simultanés, à dispersion de longueur d'onde ou d'énergie ...) ; le nombre d'appareils en service a cru rapidement, accompagné de progrès dans la préparation d'échantillons, l'étalonnage et l'analyse des résultats. Enfin, depuis environ vingt cinq ans, avec l'arrivée de la micro-informatique et l'essor des détecteurs à semiconducteur, la facilité d'emploi et le champ d'application de cette méthode d'analyse se sont encore accrus ; le nombre d'appareils en service augmente régulièrement, mais d'une manière plus modérée en ce qui concerne la spectrométrie en dispersion de longueur d'onde.

Abstract : Before the second world war, principles and excitation conditions of X-ray fluorescence analysis had been precised ; however cathodic excitation was in greater favor, specially because of the lack of sensitivity of the photographic plate ; in the meantime, fundamental spectroscopy was in progress and the benefits of it would furthermore facilitate the expansion of the X-ray fluorescence. After the war, the use of photon counters allowed design, building and trading of several types of spectrometer suitable for routine analysis (sequential or simultaneous, wavelength or energy- dispersive ...). The number of units in use rapidly increased, with progresses in sampling and quantization. Finally, since about twenty five years, with the advent of the microcomputing and the development of the semiconductor detectors, the analysis was made easier and the application field larger ; the number of the units in use still increases, but not so much as far as the wavelength-dispersive devices are concerned.

Le développement des techniques d'analyse par fluorescence X constitue un bon exemple de collaboration efficace entre la recherche "académique" et la recherche industrielle. On peut distinguer trois phases successives (fig. 7).

1. PHASE D'EXPLORATION

1.1. Premiers essais

Quelques années après la découverte de Röntgen, les travaux concernant la nature ondulatoire du rayonnement X, permettant la diffraction par les cristaux (Von Laue, Friedrich et Knipping 1912, W.L. Bragg 1912), ainsi que l'identification des spectres caractéristiques d'émission (Moseley 1913-14) [1], ont conduit à l'analyse élémentaire par excitation cathodique

qualitative (M. Siegbahn 1921, Hadding 1922) et quantitative (Coster 1923, Coster et Nishina 1925).

Le rayonnement secondaire avait été découvert antérieurement [2] ; ses propriétés ont été étudiées notamment par Barkla et Sadler en 1907 et 1908 ; Barkla lui a donné le nom de "rayonnement de fluorescence". Notons que le premier spectre de fluorescence fut obtenu en 1914 [2]. Malgré son intensité relativement faible, ce rayonnement put être utilisé pour l'analyse chimique élémentaire, notamment par Coster et Druyvenstein (1927), Glocker et Schreiber (1928), von Hevesy, Bohm et Faessler (1930), Alexander et Faessler (1931) ; les calculs concernant le rayonnement de fluorescence d'une cible soumise à un faisceau X primaire avaient été faits dès 1918 par Glocker ; les effets d'absorption et d'excitation sélectives étaient abordés en 1925 (Gunther et Stranski) et l'influence d'un troisième élément étudiée par Schreiber en 1929. Les conditions d'excitation optimales ont été définies en 1930 par von Hevesy, Bohm et Faessler, en précisant, pour un grand nombre d'éléments (de numéro atomique compris entre 11 et 92), les raies de comparaison à choisir pour un étalonnage interne. La cible constituée par l'échantillon à analyser était située à l'intérieur du tube à rayons X (fig. 1), ou dans un porte-échantillon accolé au tube et au spectromètre (fig. 2)

Figure 1 : Schéma d'un tube à rayons x utilisé pour l'analyse par fluorescence (Coster et Druyvenstein 1927)

A = anticathode

F = cible secondaire (échantillon)

S = fente d'entrée du spectrographe.

Schema of a X-ray tube used for fluorescence analysis

A = target

F = secondary target (sample)

S = spectrograph input slit

Figure 2 : Dispositif porte-échantillon pour l'analyse par fluorescence (Shreiber 1929)

R = tube à rayons X

Str = cible secondaire (échantillon)

Sp = fente d'entrée du spectrographe.

Sample holder device used for fluorescence analysis

R = X-ray tube

Str = secondary target (sample)

Sp = spectrograph input slit

1.2 Période de latence pour la fluorescence, d'activité pour l'excitation cathodique

Jusqu'à la fin de la seconde guerre mondiale, à la suite des beaux succès de Coster et von Hevesy obtenus par excitation cathodique, notamment (1923) sur l'identification du hafnium (qui avait été découvert par Urbain et Dauvillier et appelé alors celtium) ainsi que des travaux de M. Siegbahn, et stimulées par la parution du livre de G. von Hevesy en 1932, de nombreuses analyses qualitatives et quantitatives par spectrométrie X furent effectuées ;

cependant la fluorescence, bien que prometteuse, était en général délaissée au profit de l'excitation cathodique, par suite de la faible sensibilité de l'émulsion photographique, qui était à cette époque le détecteur universellement utilisé pour ce genre de recherches. Les spectrographes furent améliorés, par exemple par l'application des propriétés de focalisation des cristaux courbés (Johann 1931, Cauchois 1932, Johansson 1932) (fig. 3) ; le concept et la réalisation d'un spectrographe à cristal courbé utilisé en transmission (fig. 4) a permis à Y. Cauchois, H. Hulubei et à leurs collaborateurs, au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, dirigé alors par Jean Perrin, d'abaisser la limite de détectabilité des éléments, purs ou en mélange, et d'effectuer de nombreuses analyses qualitatives et quantitatives ; pour ces dernières, il était fait usage d'étalons internes ou de la méthode du double spectre [3, 4]. Les tubes à rayons X démontables étaient devenus aussi d'un maniement plus commode (fig. 4).

Figure 3 : Principe des spectrographes de Johann (R) et de Cauchois (T).
The geometry of Johann (R) and Cauchois (T) spectrographs.

Figure 4 : Tube à rayons X Seeman modifié et spectrographe Cauchois (sans les protections de plomb).
Modified Seeman X-ray tube and Cauchois spectrograph (lead screens removed).

On peut signaler aussi les premiers essais de microanalyse par fluorescence X conduits par von Hamos dès 1936, puis par von Hamos et Engstrom, avec un montage utilisant un cristal courbé suivant le principe de Gouy (1916) (fig. 5).

Figure 5 : Spectrographe pour microanalyse et formation d'image par fluorescence X (Von Hamos).

Q = tube à rayons X O = échantillon F = film photographique
C = cristal courbé B1 et B2 = images spectrales de l'échantillon.

X-ray image spectrograph for microanalysis (von Hamos)

Q = X-ray tube O = sample F = photographic film
C = bent crystal B1 and B2 = spectral images of specimen.

1-3 Développement de la spectrométrie X fondamentale

On ne peut passer sous silence les recherches de spectroscopie X fondamentale entreprises pendant cette période [1], car elles ont permis l'essor ultérieur, le développement et les extensions de la spectrométrie de fluorescence X et de toute la spectrochimie X. Il faudrait citer, entre autres : les découvertes de l'effet Compton (1922) et de la réflexion totale (Compton 1923), les travaux de Kramers (1923) et d'autres sur la distribution spectrale du fond continu émis par les tubes à rayons X, les découvertes de l'effet Auger qui gouverne le rendement de fluorescence (1925), de la diffraction des rayons X par les réseaux lignés (Compton et Doan 1925, M. Siegbahn 1929) conduisant à l'extension du domaine exploré vers les grandes longueurs d'onde (Siegbahn), la réalisation du spectromètre à deux cristaux (Ehrenberg et Mark 1927), l'étude de l'influence de la liaison chimique sur les spectres d'absorption (Bergengren 1920, Kunzl 1932) et d'émission (Lindh et Lundquist 1924, Faessler 1931), l'établissement des premières tables de longueur d'onde et de coefficients d'absorption, etc. On peut noter que le livre de M. Siegbahn sur la spectroscopie X parut en 1931 et celui de A. H. Compton et S.K. Allison (deuxième édition, complètement remaniée, d'un ouvrage de 1926) en 1935.

2. PHASE DE CROISSANCE

2.1 Premiers appareils.

Le compteur de Geiger était connu depuis 1926 ; le développement des appareillages nécessaires pour l'exploitation scientifique, militaire et civile des phénomènes nucléaires et des rayonnements qui en étaient issus, pendant la période 1939-1945, avaient rendu son usage plus commode. Les tubes à rayons X de grande puissance et à fenêtre de béryllium commençaient à apparaître.

Le premier diffractomètre (appelé alors improprement spectromètre) "Norelco" (North American Philips Company) commercialisé en 1945 était équipé d'un compteur de Geiger. A la même époque Friedman et Birks ont construit un vrai spectromètre de fluorescence X dans les laboratoires de recherche de la marine américaine à Washington, en utilisant le goniomètre d'un appareil destiné à contrôler l'orientation des cristaux de quartz ; cet appareil a donné lieu à la célèbre publication de Friedman et Birks en 1948. Il a été suivi par la commercialisation fin

1947 du spectromètre Norelco construit suivant les mêmes principes, et dont l'intérêt a été montré aussitôt (Cordovi, 1948) ; un exemplaire fut très vite acquis et essayé par la compagnie Babcock et Wilcox (Abbott 1948). Parallèlement Clark, Wagner et Charley à l'Université d'Illinois étudiaient dès 1947 l'analyse de terres rares par spectrométrie de fluorescence X.

En 1948, Cauchois et Barstad modifiaient le spectrographe à cristal courbé représenté sur la figure 4 en lui adjoignant un porte échantillon et un compteur de Geiger muni d'une fente et monté sur un bras télescopique, afin de rechercher les possibilités de la méthode [4] ; ils ont montré[4] que le strontium, excité par le rayonnement du molybdène, était décelable à 0,01 % en poids dans du sulfate de cuivre ou dans des composés organiques légers. Despujols, dans le même laboratoire, prit la suite de cette étude en construisant un appareil spécifique, toujours à cristal courbé, qu'il utilisa pour le dosage de zinc et de plomb dans des stériles de minerais (fig. 6) ; l'effet de matrice était corrigé, quand cela était nécessaire, par la prise, pour chaque échantillon, d'une mesure supplémentaire, l'échantillon étant alors enrichi en zinc ou en plomb. Cette recherche avait été demandée par l'Union Technique des Minerais et Métaux Bruts (association régie par la loi de 1901), dont le but était de faire la liaison entre industriels et chercheurs et dont le secrétaire était J.L. Kahn.

Figure 6 : Spectromètre de fluorescence X utilisé par Despujols
The X-ray fluorescence spectrometer used by Despujols.

Des appareils analogues ont vu aussi le jour en Union Soviétique à peu près à la même époque (Borisov et Fogel 1947, Bazin 1948, Blokhin 1950).

Désormais on pouvait parler d'analyses de routine par spectrométrie de fluorescence X. Plusieurs grandes firmes industrielles se sont mises alors à commercialiser des dispositifs de fluorescence X pouvant se coupler à des goniomètres conçus pour la diffractométrie.

On peut noter d'autre part que l'excitation cathodique n'avait pas dit son dernier mot : Castaing et Guinier ont montré dès 1948 qu'elle était particulièrement adaptée à l'analyse ponctuelle, ce qui a conduit Castaing à réaliser le premier microanalyseur à sonde électronique, avec tous les développements que l'on connaît.

2.2 Evolution et diversification de l'appareillage [5]

Le besoin se faisait sentir d'une distinction entre les appareils de diffractométrie et d'analyse chimique. Il en résulta la commercialisation d'ensembles complets de fluorescence, utilisant soit des cristaux plans soit des cristaux courbés ; les spectromètres simultanés apparurent en 1953. Le compteur Geiger fut remplacé par le compteur proportionnel scellé (1953) ou le compteur à scintillations ; enfin le compteur proportionnel à flux gazeux (1956) a permis, avec la mise sous

vide ou sous hélium d'une partie de l'appareillage, d'étendre le domaine d'analyse aux éléments légers.

Des systèmes à dispersion d'énergie (ou même non dispersifs, utilisant des filtres balancés dont le principe avait été donné par Ross en 1926), apparurent sur le marché. Les radio-isotopes commencèrent à être utilisés comme sources vers 1955. L'électronique fut transistorisée. L'automatisation s'est développée pour les ensembles destinés au contrôle industriel. Le champ d'applications s'est étendu, par exemple aux mesures d'épaisseur (1955).

2.3 Croissance de la population intéressée ; situation en France.

Le nombre de publications a cru rapidement d'année en année ; l'analyse par fluorescence X fut reconnue dans les milieux scientifiques : des colloques et congrès ont été organisés dès 1953, soit par des sociétés savantes, soit par les grandes firmes industrielles construisant les appareils.

En France, la commission de spectrographie X du G.A.M.S. fut créée en 1957, sous la présidence du Professeur A. Guinier. Une liste des appareils en exploitation en France fut établie lors de la réunion du 22 mai 1957 : elle ne comprenait que six appareils de fluorescence X : deux Philips, un de la General Electric Co, deux montages de laboratoire (Despujols à la Faculté des Sciences de Paris et Legrand au C.N.R.S. de Bellevue), un montage d'étude à la C.G.R. A titre de comparaison, lors d'un voyage d'étude en octobre-novembre 1957, G. Pomey a pu constater "le très grand développement de l'analyse par fluorescence X aux Etats-Unis", où existaient "trois constructeurs d'appareils de fluorescence X : General Electric Company, Philips Norelco et Applied Research Laboratories (A.R.L.). Leurs appareils peuvent se grouper en deux catégories : les appareils de laboratoire dérivés des spectromètres à diffraction X et des appareils automatiques d'emploi industriel analogues aux spectrographes lumineux à lecture directe".

D'autres firmes industrielles se joignirent bientôt au peloton des constructeurs, notamment en Europe : Siemens, C.G.R. (Compagnie Générale de Radiologie), Hilger, etc. ; Philips Eindhoven avait suivi de très près Philips Norelco.

Pour marquer la progression, on peut noter qu'un nouvel inventaire fait pour la réunion de la commission de spectrographie X du G.A.M.S. du 24 novembre 1960 dénombrait 18 spectromètres de fluorescence X, 5 spectromètres avec excitation cathodique servant à l'analyse, 4 utilisant des radio-éléments, 2 spectromètres d'absorption et 18 diffractomètres.

Les réunions et congrès du G.A.M.S. ont effectivement joué et jouent encore (de même que l'A.N.R.T. pour la microsonde) un rôle important dans le développement en France des méthodes physiques d'analyse, en particulier la spectroscopie de fluorescence X.

2.4 Précision des analyses.

Des méthodes de préparation d'échantillon ont été mises au point ; pour les minerais, par exemple, le procédé de fusion vitreuse donnant des "perles" a été indiqué par Claisse en 1956. Divers types d'étalonnage ont été proposés (l'étalonnage externe et le système ancien reposant sur la comparaison entre les raies de deux éléments voisins s'étant montrés souvent insuffisants) : prise en compte d'une portion du fond continu (Lucchesi 1957, Andermann et Kemp 1958) ou d'une raie Compton (Boyd et Dryer 1963), addition (Despujols 1952), double dilution (Sherman 1958, Tertian 1969)...

L'analyse des résultats bruts a été améliorée ; l'effet de matrice a été corrigé tout d'abord par des procédés assez simples, puis par des méthodes plus élaborées [6] : utilisation par exemple des coefficients d'influence [7] ou méthode des paramètres fondamentaux (Criss et Birks 1968).

3. PHASE D'EXTENSION

3.1 Caractéristiques

Cette période sera retracée plus brièvement, car, plus récente, elle est mieux connue [5-13] ; elle est caractérisée par deux nouveautés :

- l'irruption de l'informatique, puis de la microinformatique, permettant, à un coût raisonnable, l'association d'une automatisation plus ou moins poussée à un bon traitement des résultats ; les logiciels de correction d'effet de matrice sont devenus d'utilisation plus facile.
- l'essor des détecteurs à semi-conducteurs permettant une résolution en énergie meilleure que celle des compteurs proportionnels, d'où la fabrication en proportion de plus en plus grande de spectromètres à dispersion en énergie, la source étant constituée soit par un tube à rayons X, soit par un radio-isotope (fig. 7).

Figure 7 : Evolution au cours du temps du nombre de spectromètres de fluorescence X vendus (—) ou en service (---) (d'après [9 et 10])
WDS = spectromètres à dispersion de longueur d'onde ; EDS = spectromètres à dispersion d'énergie

Development vs time of the number of X-ray fluorescence spectrometers sold (—) or in use (---)
WDS = wavelength-dispersive spectrometers ; EDS = energy-dispersive spectrometers

3-2 Renouvellement de l'appareillage

Compte tenu des autres progrès technologiques, de nouvelles générations d'instruments ont été commercialisées, avec extension, entre autres :

- du domaine d'utilisation (laboratoires de recherche ou de contrôle, analyses "in situ", gestion de production...), certains spectromètres étant spécialisés (couches minces, surfaces, produits pétroliers...),
- de la gamme de phénomènes physiques, par exemple la réflexion totale (Yoneda et Horiuchi 1971, Wobrauschek et Aiginger 1975), donnant lieu à la fabrication de nouveaux appareils (1984) de plus grande sensibilité ; de même, l'utilisation de couches de Langmuir-Blodgett, puis de systèmes multicouches (1986) à la place de cristaux analyseurs permet l'analyse des éléments très légers,
- des sources de rayonnement primaire : nouveaux tubes à rayons X (à anticathode double), synchrotrons (Sparks 1980) ; les synchrotrons notamment permettent des microanalyses de plus en plus fines ainsi que des microtomographies.

- de l'informatisation du processus, pouvant conduire à terme à des systèmes "experts" [8].

On peut remarquer enfin que des techniques voisines, que l'on pourrait qualifier de techniques "soeurs", comme la microanalyse X (Castaing 1949) et la microscopie électronique analytique (vers 1966), le PIXE (Johansson 1970), l'EXAFS (phénomène connu depuis 1920, mais exploité surtout depuis 1971), l'ESCA (K. Siegbahn 1964) ... se sont développées et se développent encore en partageant certains progrès technologiques avec la spectrométrie de fluorescence X.

3.3. Conclusion

Le tassement de la courbe de la figure 7 est probablement dû, au moins en ce qui concerne la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde, au fait que la plupart des laboratoires sont déjà équipés, et ne renouvellent pas fréquemment leurs appareillages. L'évolution du nombre annuel moyen de publications traitant de la spectrométrie de fluorescence X [10, 12] correspond à la même forme de courbe, avec une tendance depuis 1975 à la saturation (500 à 600 publications par an) ; la proportion d'articles relevant de la dispersion en longueur d'onde diminuerait. Les colloques et les réunions spécifiques restent cependant fréquents ; la concertation entre constructeurs, scientifiques et utilisateurs est toujours aussi vivante et continue à contribuer à l'épanouissement des méthodes d'analyse par fluorescence X.

Références

Une bibliographie complète prendrait une place démesurée ; de nombreux livres ont paru sur l'analyse par fluorescence X, sans compter les articles bibliographiques de différentes revues : Anal. Chem., J. Anal. At. Spectrom., Analysis, Spectra 2000, etc ; les quelques références suivantes permettent d'éclairer le présent article.

- [1] Cauchois Y., "La spectroscopie X", Cinquantenaire de la diffraction des rayons X. Session commémorative, Munich, 27 juillet 1962, Zeitschr. f. Kristallographie, **120**, 11/3 (1964) 182-211.
- [2] Quintin M., "Qui a découvert la fluorescence X ?", ce colloque, p.
- [3] Cauchois Y., "La spectrométrie des rayons X appliquée à l'analyse chimique en métallurgie", Congrès du centenaire de l'A.I.Lg., Liège (Belgique), A.I.Lg Eds. (1947) p. 115-126.
- [4] Cauchois Y., "La spectrométrie X à l'aide de cristaux courbés", Transactions Instruments and Measurements, Stockholm (Suède), 1949, p 46-54.
- [5] de Vries J.L., "Historique de la diffraction et de la fluorescence des rayons X", ce colloque, p.
- [6] Broll N., "Fluorescence X : de la découverte des rayons de Röntgen aux identités de Tertian", ce colloque, p.
- [7] Rousseau R.M., "Evolution du concept du coefficient d'influence en analyse par fluorescence X depuis les 40 dernières années", ce colloque, p.
- [8] Quisefit J.P., Analysis **19** (1991) 125-6.
- [9] Jenkins R., Anal. chem., **56** (1985) 1099 A-1106 A.
- [10] Van Grieken R., Markowicz A. et Veny P., X-ray spectrometry, **20** (1991) 271-276.
- [11] Gilfrich J.V., X-ray spectrometry, **19** (1990) 45-51.
- [12] Stoev K.N., X-ray spectrometry, **23** (1994) 229-235.
- [13] Despujols J., "Spectrométrie d'émission des rayons X, Fluorescence X" Techniques de l'Ingénieur, article P 2695, p. 1-19.
- [14] Cauchois Y. et Despujols J., "Constantes des spectres d'émission X", Techniques de l'Ingénieur, articles K 750, p.1-24 et K 751, p.1-8.