

Fluorescence X : de la découverte des rayons de Rontgen aux identités de Tertian

N. Broll

► **To cite this version:**

N. Broll. Fluorescence X : de la découverte des rayons de Rontgen aux identités de Tertian. Journal de Physique IV Colloque, 1996, 06 (C4), pp.C4-583-C4-597. <10.1051/jp4:1996455>. <jpa-00254338>

HAL Id: jpa-00254338

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00254338>

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.

Fluorescence X : de la découverte des rayons de Rontgen aux identités de Tertian

N. Broll

ENSAIS-FORTEX, 24 boulevard de la Victoire, 67000 Strasbourg, France

Résumé: Le rayonnement de fluorescence X a été observé dès l'année suivant la découverte des rayons X par Röntgen. Mais ce n'est qu'à partir des travaux de Von Laue en 1913 que la spectrométrie par fluorescence X a pris son essor. Des études préliminaires de plusieurs auteurs (Sagnac, Barkla, ...) ont ainsi été confirmées par les travaux de Moseley reliant les raies des spectres X au classement des éléments du tableau de Mendeleïeff. Les fondements de l'analyse qualitative ont alors été posés et il s'ensuivit de nombreuses améliorations technologiques.

C'est à partir de la période 1945 - 1955, avec l'apport des goniomètres que la méthode entra dans l'ère de l'analyse industrielle, non seulement par le perfectionnement continu de l'appareillage mais également par le développement incessant de la théorie de l'émission par fluorescence X.

Cette théorie a en effet permis d'aboutir à différents algorithmes de correction des effets de matrice en incluant des coefficients d'influence interéléments. Tertian établit en 1977 une corrélation entre ces coefficients et les équations fondamentales des intensités de fluorescence, dites identités de Tertian. Ces travaux ont permis par la suite, d'appliquer la méthode des coefficients fondamentaux (Broll-Tertian) à l'analyse quantitative et plus récemment de développer les méthodes d'analyse semi-quantitative.

Abstract: The X ray fluorescence radiation was observed from the year after the discovery of X-rays by Röntgen. But, it is from the work of Laue (1913) that X ray fluorescence spectrometry expanded rapidly. Previous studies (Sagnac, Barkla, ...) was thus confirmed by Moseley that established the relation between X spectra lines and Mendeleïeff elements classification table. It was the beginning of qualitative analysis.

From the 1945-1955 period, and with the use of goniometers, the method was largely employed in industrial analyses and was supported by the improvement of the apparatus as well as the development of new theories on X-ray fluorescence emission. These research have led to matrix effect correction algorithms including inter-elements influence coefficients. In 1977, Tertian based a correlation between these coefficients and the fundamental equations of fluorescence intensities. These works known as Tertian Identities were applied to the quantitative analysis (Broll-Tertian) and more recently to develop semi-quantitative method analysis.

1. EVOLUTION TECHNOLOGIQUE

Après la découverte des rayons X en 1895 par Röntgen [1] et très rapidement de la fluorescence X [2], peu de progrès ont été réalisés les 17 années suivantes, à part les travaux de Barkla [3] sur la polarisation des rayons X et la mise en évidence par des mesures d'absorption de l'émission de radiations des séries K et L par analogie au spectre optique.

Par contre en 1912, grâce aux travaux de Max von Laue [4], la diffraction des rayons X fut mise en évidence par ses collaborateurs Friedrich et Knipping. A partir de cette expérience, deux nouvelles techniques concernant l'étude des matériaux furent créées l'année suivante (1913), tout d'abord Bragg, père et fils [5], déterminèrent par diffraction la structure cristalline du NaCl introduisant ainsi l'analyse structurale par diffraction X et ensuite Moseley [6] en utilisant un cristal naturel comme cristal analyseur relia la longueur d'onde des radiations émises au numéro atomique, créant ainsi la spectrométrie par fluorescence X. Ajoutons encore que la même année Coolidge [7] construisit un tube à rayons X encore utilisé de nos jours, fonctionnant sous vide secondaire et plus simple d'utilisation.

Après que les fondements de la fluorescence X furent posés, il s'en suivit à nouveau une longue période calme entrecoupée en 1923 par la proposition d'utiliser cette technique comme une méthode d'analyse chimique élémentaire. Elle aboutit entre autres à la découverte du hafnium en 1923 par Coster et Von Hevesy [8], puis du rhénium en 1925 par Berg [9], tandis que Siegbahn répertoria à partir de mesures précises les différents spectres en attribuant les désignations encore en vigueur (alpha, beta, gamma, ...).

En 1925, plusieurs auteurs proposèrent de contourner les problèmes d'échauffement de l'échantillon utilisé comme anode en bombardant celle-ci non pas par des électrons mais par des rayons X. Glocker et Schreiber [10] employèrent en 1928 cette méthode de fluorescence X en plaçant l'échantillon entre l'anode et le cristal analyseur. Les intensités mesurées étaient très faibles car les systèmes d'excitation par rayons X, les cristaux analyseurs et les détecteurs étaient d'une conception encore primitive.

Alors que la fluorescence X évoluait très peu, l'analyse par diffraction X prenait en revanche toujours plus d'importance pour l'étude des matériaux. C'est dans ce domaine que se développèrent des techniques utilisant des cristaux analyseurs focalisants, des collimateurs de Soller [11] et des compteurs de Geiger-Muller [12], utilisés plus tard en fluorescence X. En plus, les efforts pendant la seconde guerre mondiale pour étudier l'orientation des plaquettes de quartz des oscillateurs utilisés en télécommunication, ont permis de développer un diffractomètre à goniomètre [13].

Ce n'est qu'en 1948 que Friedmann et Birks [14] eurent l'idée d'assembler tous ces composants pour construire un spectromètre dont le principe de base est encore utilisé de nos jours. L'ère de l'analyse industrielle venait de débiter et les progrès réalisés jusqu'à présent ont surtout consisté à améliorer ces différents composants.

Pour Fe (raie $K\alpha$), Friedmann et Birks obtenaient une sensibilité de 500 Imp./s/%, alors qu'aujourd'hui elle est supérieure à 50000 Imp./s/% (200000 dans les huiles). Le rapport signal sur fond spectral était de 17 (pour 1% de fer dans de l'aluminium) et est aujourd'hui d'environ 200. On obtenait pour une analyse en 100 secondes une limite de détection de 35 ppm, tandis que maintenant elle est inférieure à 1 ppm. Le domaine analytique était limité aux éléments de numéro atomique supérieur à celui du titane ($Z = 22$).

En conséquence des travaux de Friedman et Birks, la spectrométrie par fluorescence X fut promue rapidement comme une méthode importante en analyse chimique, surtout qu'on constata que la méthode conduisait à une analyse quantitative avec une précision acceptable

proche de 4 % sous des conditions favorables. De plus, on nota la possibilité d'analyser des systèmes difficilement séparables chimiquement incluant par exemple Zr-Hf et Nb-Ta. Les premiers spectromètres furent commercialisés très rapidement dès les années 1950.

1.1. Première génération (1950-1960)

La première génération de spectromètres commercialisés a consisté en fait à utiliser des accessoires montés sur des diffractomètres.

Les premières applications ont concerné surtout la métallurgie et cette période a vu l'apparition de spectromètres simultanés à multicanaux permettant une analyse rapide de plusieurs éléments.

Pour améliorer les performances des appareils, on étudia différents cristaux analyseurs afin de résoudre les problèmes de superposition de raies, mais pendant cette période, on assista surtout à des progrès concernant la détection en introduisant les compteurs proportionnels et les détecteurs à scintillation. Malgré les difficultés liées à l'électronique, le comptage des photons X s'améliora nettement et ces détecteurs permirent de discriminer les photons selon leur énergie. On a alors atteint une sensibilité de 1000 Imp./s/% pour le Fe.

Une version améliorée de l'instrument a alors consisté évacuer la chambre du spectromètre à l'aide d'une pompe à vide. Le domaine analytique a ainsi été augmenté jusqu'au magnésium, mais avec une sensibilité très faible de 10 Imp./s / % pour le Mg et 25 Imp./s/% pour le Si. Aujourd'hui on atteint 15000 Imp./s/% pour le Mg et 20000 Imp./s/% pour le Si.

Pour les applications, on s'intéressa pendant cette période en plus du domaine de la métallurgie, à ceux plus particulièrement de l'industrie du pétrole et de la géologie (détermination de W, Ta et terres rares difficiles à analyser chimiquement). On s'attaqua également aux problèmes des traces et des mesures d'épaisseurs de couches minces et surtout à la préparation des échantillons avec la méthode des perles proposée par Claisse [15] en 1956, permettant de diminuer les effets de matrice.

1.2. Deuxième génération (1960 - 1975) - spectromètres manuels

Comme les avantages de la spectrométrie par fluorescence X était indéniables :

- spectre simple,
- méthode non destructive,
- préparation simple des échantillons solides ou liquides,
- méthode d'analyse rapide,
- domaine analytique important ($Z = 12$ à 92),
- domaine de concentration élevée (de la ppm à 100 %),
- possibilité d'analyse quantitative,

on développa des appareils spécifiques à cette technique.

Ces appareils offraient le choix entre 4 et 6 cristaux analyseurs, 2 fentes de Soller, 2 détecteurs, un filtre primaire et un mode de fonctionnement sous air, vide ou hélium. Mais c'est principalement la diminution de la distance entre l'anode du tube à rayons X et l'échantillon qui permit d'augmenter considérablement la sensibilité (30000 Imp./s/% pour le Fe, 400 Imp./s/% pour le Mg et 1000 Imp./s/% pour le Si).

Le champ des applications devenant toujours plus large : cimenterie, céramique, médecine et biologie, des efforts importants ont ensuite été mis en oeuvre pour une meilleure détection des éléments légers. On développa des tubes à gaz et à émission d'électrons pouvant être adaptés aux spectromètres, mais cette voie fut rapidement abandonnée commercialement en raison des complexités technologiques et de la limitation dans ce cas aux seuls éléments légers. La

dispersion angulaire était alors obtenue par des cristaux de stéarate de plomb ($2d = 100\text{\AA}$) ou même par des réseaux optiques vu que le spectre des rayons X de très grande longueur d'onde rejoint celui des ultra-violetes.

On améliora également les autres cristaux analyseurs par des traitements de surface et on utilisa le PET. Quant aux détecteurs devenus entre temps très performants par leur électronique associée, on augmenta encore l'efficacité de détection des éléments légers en utilisant des fenêtres très fines sur le compteur proportionnel à flux gazeux.

Les spectromètres commerciaux ont alors permis d'analyser les éléments jusqu'au fluor.

En même temps le domaine d'application s'est étendu à l'industrie de la photographie, à l'agriculture avec les fertilisants, à la géochimie, à l'analyse des couches de protection, à la chimie organique, aux matériaux nucléaires et radioactifs, aux textiles.

En 1966, Bowmann et coll. [16] développèrent un nouveau type de spectromètre comportant un détecteur à haute résolution permettant de disperser lui-même les rayonnements. Les premiers spectromètres comportant un détecteur semi-conducteur du type Si (Li) avait une résolution de l'ordre de 500 eV pour un rayonnement de 6 keV et un taux de comptage limité à 10000 impulsions par seconde. Des progrès très rapides ont permis d'atteindre en 1973, avec des détecteurs Si(Li), une résolution de 140 eV et des taux de comptage de 50000 Imp./s. Actuellement, les meilleures résolutions sont de l'ordre de 120 eV.

1.3. Troisième génération (1975 - 1985) - spectromètres semi-automatiques

Les spectromètres de la génération suivante ont continué d'offrir de nombreuses possibilités de fonctionnement en manuel, mais ont également permis l'automatisation aussi bien des commandes des différentes fonctions que de l'exploitation des résultats. En fait l'automatisation avait déjà commencé au début des années 1970. L'ordinateur commandait les paramètres de fonctionnement du spectromètre, par contre le logiciel d'exploitation des résultats était encore restreint à des méthodes simples de calcul de droites de calibration.

Quant à la partie instrumentale du spectromètre, peu d'évolutions ont eu lieu pendant cette période à part l'apparition sur le marché de quelques cristaux analyseurs spécifiques (InSb, TIAP, LiF220, LiF420, ...). Malgré cela, la géométrie du montage a tout de même permis d'atteindre 50000 Imp./s/% pour le Fe, 3000 Imp./s/% pour le Si et 2000 Imp./s/% pour le Mg.

Cette période s'est en fait révélée surtout importante par l'introduction de l'automatisation et de l'électronique transistorisée, permettant non seulement de réduire l'encombrement, mais également d'améliorer le système de détection.

De nouvelles applications se développèrent dans le domaine des industries électroniques, aéronautiques, automobiles, alimentaires, ainsi que dans ceux de la criminologie, des beaux arts et de l'archéologie.

Quant à la spectrométrie à dispersion en énergie, elle se développa en proposant différentes méthodes d'excitation quasi-monochromatique : directe avec filtre, cible secondaire avec ou sans polarisation, cristal monochromateur, réflexion totale. Cette dernière méthode (Yoneda et Horiuchi [17] en 1971) a d'ailleurs conduit depuis peu à une application importante en microélectronique avec l'analyse en surface des impuretés des galettes de silicium.

1.4. Quatrième génération (1985 -...) - spectromètres automatiques

La période suivante et actuelle a conduit tout naturellement à une automatisation plus complète et à la disparition de l'utilisation manuelle. Cette période est également faste en ce qu'elle a

permis d'améliorer considérablement l'analyse des éléments légers et d'élargir le domaine analytique jusqu'au bore et même au béryllium par exemple dans des matrices de cuivre.

Différents facteurs ont contribué à l'amélioration de la sensibilité vis à vis des éléments légers :

- le développement de tubes à rayons X à fenêtre frontale très mince en béryllium de 125 μm , puis de 75 μm d'épaisseur,
- l'utilisation de cristaux analyseurs synthétiques (miroirs multicouches) présentant une réflectivité élevée vis à vis des radiations de grande longueur d'onde,
- l'introduction de collimateurs de Soller larges,
- l'emploi d'un compteur à flux gazeux muni d'une fenêtre d'entrée ultra mince de 1 μm d'épaisseur, permettant d'augmenter l'efficacité de détection.

La figure 1 montre les limites de détection que l'on atteint actuellement pour une matrice de numéro atomique moyen.

Les figures 2 et 3 reportent les sensibilités actuelles. On note 50000 Imp./s/% pour le Fe, 20000 Imp./s/% pour le Si et 15000 Imp./s/% pour le Mg.

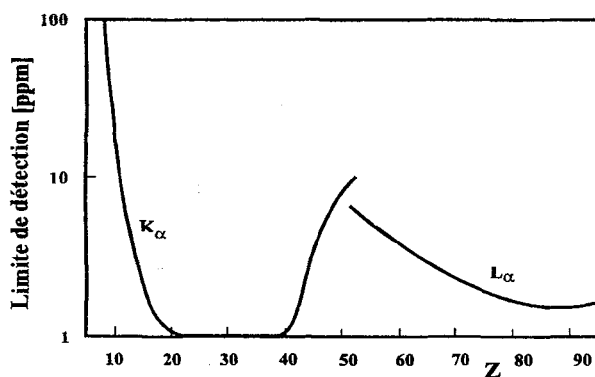


Figure 1 : Limite de détection (ppm) - Detection limit (ppm)

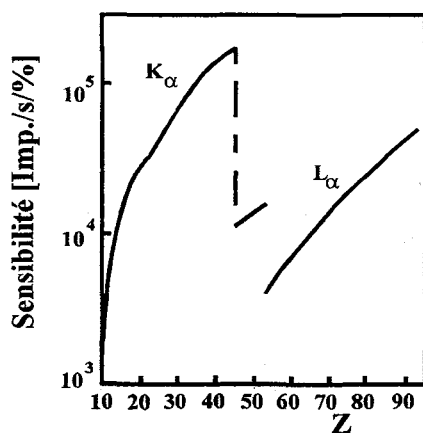


Figure 2 : Sensibilité (Imp./s/%)
Sensitivity (Imp./s/%)

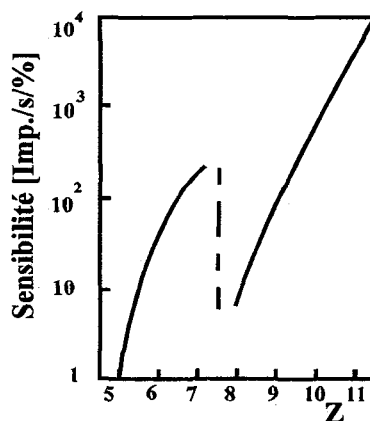


Figure 3: Sensibilité des éléments légers
Light elements sensitivity

2. EVOLUTION DE L'ANALYSE QUANTITATIVE

Dans leur publication de 1948, Friedmann et Birks ont montré que l'intensité de fluorescence d'un élément n'était pas directement proportionnelle à la concentration. Les écarts observés sont dus à des effets d'excitation mutuelle ou d'absorption, c'est à dire à des effets de matrice. Mais avant de développer des méthodes mathématiques fondées sur la théorie de l'émission de fluorescence X, on a surtout fait appel aux méthodes d'évaluation utilisées en chimie classique et en spectroscopie optique pour éliminer ou diminuer ces effets de matrice. Entre 1954 et 1956, plusieurs méthodes d'analyse quantitative ont été testées avec succès, dont la comparaison avec des échantillons étalons ou l'utilisation comme standard interne d'un élément répondant matriciellement de la même façon que l'élément à analyser, ou l'ajout d'une quantité connue de l'élément de base ou encore en diluant fortement l'échantillon. Ainsi, Claisse [15] a introduit en 1956 une nouvelle méthode de dilution où l'échantillon est élaboré sous forme de verre (perle). Une autre méthode originale a été proposée en 1958 par Andermann et Kemp [18]. Elle fait appel à la diffusion Compton comme standard interne.

La plupart de ces méthodes sont cependant le plus souvent limitées à l'analyse d'un nombre faible d'éléments et elles exigent une préparation parfois longue, comme la méthode de double dilution.

De plus, on ne peut pas diluer tous les matériaux. Par exemple la mise en solution des alliages métalliques ferait perdre à la fluorescence X tout intérêt en matière d'analyses métallurgiques, or c'est l'une des applications les plus importantes.

Pour ces raisons, il a fallu se préoccuper de l'évaluation directe des concentrations et pour cela on a surtout, dans un premier temps, employé des relations mathématiques faisant appel à des procédés statistiques. Le tableau 1 rappelle les formules des principales régressions (simple, quadratique et multiple) les plus souvent appliquées. C_i et I_i sont la concentration et l'intensité de l'élément i à analyser et I_j est l'intensité de l'élément associé j .

Tableau 1 : Equations de régression
Regression equations

$$\begin{aligned} C_i &= a + b I_i \\ C_i &= a + b I_i + c I_i^2 \\ C_i &= a + b I_i + c I_i^2 + d I_i I_j \end{aligned}$$

Les coefficients a , b , c , d sont tout d'abord déterminés par une méthode de moindre carré à l'aide d'un nombre important d'échantillons étalons, puis l'équation de la concentration est appliquée directement à l'échantillon inconnu. Ces méthodes développées dans les années 1960 sont appropriées si on dispose d'un nombre élevé d'échantillons étalons et si l'étendue de concentration est restreinte. Elles sont principalement utilisées pour l'analyse de routine de ciments et d'aciers faiblement alliés. Mais sur un plan général, ces méthodes peuvent conduire à des résultats complètement éronnés surtout si les échantillons étalon ne sont pas parfaitement représentatifs des échantillons inconnus, comme le montre l'exemple du tableau 2 où 7 échantillons étalons ont servi à calculer les coefficients.

Tableau 2 : Concentration (%) de 4 échantillons inconnus - Méthode de multiple régression
 Concentration of 4 unknown samples - Multiple regression method

Ni		Fe		Cr	
Chim	FX	Chim	FX	Chim	FX
14.80	15.04	63.03	63.00	21.30	21.62
23.57	25.63	47.21	47.48	27.84	27.66
72.65	65.47	6.60	5.98	15.40	13.23
65.52	53.21	34.31	27.54	0.00	- 15.10

2.1. Equations fondamentales de la fluorescence X.

Pour toutes ces raisons, les méthodes mathématiques basées sur les équations fondamentales de la fluorescence X, prennent toujours plus d'importance.

La théorie de l'émission de fluorescence X a été traitée par plusieurs auteurs. Elle a été étudiée initialement en 1947 par Von Hamos [19] pour ce qui concerne la fluorescence primaire. Le tableau 3 reporte l'expression de l'intensité de la fluorescence primaire pour un échantillon épais.

Tableau 3 : Intensité primaire
 Primary intensity

$$P_i = qE_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda i}}$$

- où P_i : intensité de la fluorescence primaire
 q : facteur de collimation
 E_i : facteur d'excitation de l'élément i pour une radiation spectrale donnée
 A : $= \sin \psi_1 / \sin \psi_2$, facteur géométrique
 ψ_1, ψ_2 : angles d'incidence et d'émergence des rayonnements X primaire et secondaire
 $\mu_{i,\lambda}$: coefficient d'absorption massique de l'élément i à la longueur d'onde λ
 $\mu_{s,\lambda}$: coefficient d'absorption massique de l'échantillon s à la longueur d'onde λ
 $\mu_{s,\lambda i}$: coefficient d'absorption massique de l'échantillon s à la longueur d'onde de fluorescence λ_i
 λ_0 : limite inférieure de la longueur d'onde du rayonnement du tube à rayons X
 $\lambda_{abs,i}$: longueur d'onde de la discontinuité d'absorption de l'élément i
 I_λ : intensité du rayonnement primaire émis par le tube à rayons X à la longueur d'onde λ

La fluorescence secondaire a été étudiée en 1952 par Gillam et Heal [20]. Le tableau 4 reporte l'équation dans le cas d'un échantillon épais. Ultérieurement, des relations concernant les domaines d'épaisseur dits intermédiaire et mince ont été publiées.

Les calculs précédents ainsi que la fluorescence tertiaire ont été développés plus tard par Sherman en 1955 [21], dans un mémoire malheureusement très touffu, et beaucoup plus

clairement par Shiraiwa et Fujino [22] qui ont relevé une ou deux constantes erronées dans les résultats de Sherman.

Tableau 4 : Intensité secondaire
Secondary intensity

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q E_i C_i \int_{\lambda_o}^{\lambda_{abs,j}} E_j C_j \mu_{i,\lambda_j} L \frac{\mu_{j,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda i}}$$

avec

$$L = \frac{\ln\left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda} / \sin \psi_1}{\mu_{s,\lambda_j}}\right)}{\mu_{s,\lambda} / \sin \psi_1} + \frac{\ln\left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda i} / \sin \psi_2}{\mu_{s,\lambda_j}}\right)}{\mu_{s,\lambda i} / \sin \psi_2}$$

où S_{ij} est l'intensité de la fluorescence secondaire attribuable à l'élément j

Ces équations sont devenues classiques et souvent reconnues sous le nom d'équations de Sherman. La fluorescence secondaire ne peut pas être négligée car elle peut être responsable jusqu'à 50 % et même plus de la fluorescence totale, par contre la contribution de la fluorescence tertiaire atteint dans les cas les plus défavorables que 5 % de la fluorescence totale.

Pour résumer, on peut illustrer les effets de matrice suivant les différentes situations possibles. La figure 4a représente la situation idéale, rarement rencontrée, correspondant à l'absence d'effets interéléments. Dans ce cas, on a une simple relation pour l'intensité relative :

$$R_i = C_i$$

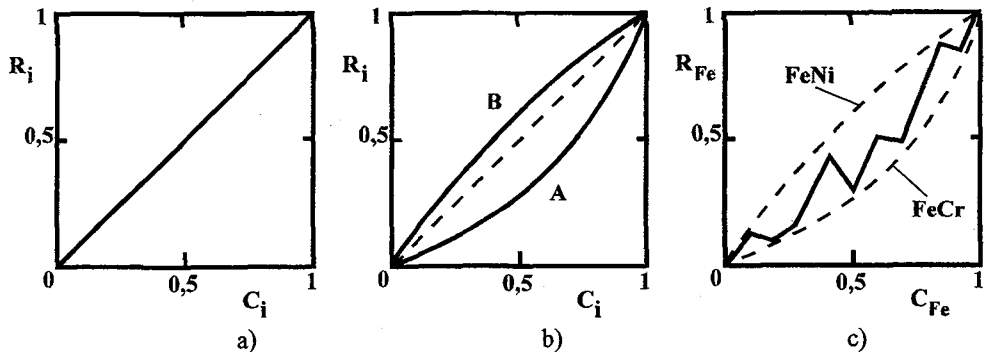


Figure 4: Effets de matrice : a) absence, b) système binaire, c) système ternaire
Matrix effects : a) without, b) binary system, c) ternary system

La figure 4b représente schématiquement deux situations d'échantillons binaires où l'élément fluorescent i est associé :

- soit à un élément beaucoup plus absorbant que i , on assiste alors à une chute des intensités relatives (courbe A),
- soit à un élément moins absorbant et on assiste à une exaltation des intensités (courbe B).

Une courbe de type B, bien qu'avec une équation différente, est également obtenue lorsque l'élément associé j excite fortement la fluorescence secondaire de i , ce qui correspond à nouveau à une exaltation de l'intensité.

Enfin, la figure 4c illustre la situation d'un système ternaire où les points figuratifs vont dessiner un parcours en zigzag entre les deux courbes limites correspondant aux systèmes binaires. Il n'existe plus pour ces systèmes ternaires de courbes représentatives.

Ce schéma montre bien toute la difficulté de l'analyse des systèmes multicomposants ($n \geq 3$).

Une solution générale à ce problème des effets de matrice consiste alors à restituer pour chaque élément la droite d'étalonnage idéale, mais virtuelle, en substituant aux intensités mesurées des intensités corrigées des effets interéléments. Une telle substitution s'appuie sur l'équation suivante où M représente les effets de matrice.

$$I_i(\text{corr}) = I_i (1 + M)$$

2.2. Algorithmes semi-empiriques

Le premier algorithme est proposé en 1954 sous la forme suivante :

$$C_i = R_i (C_i + \sum K_{ij} C_j)$$

où R_i est l'intensité de fluorescence relative, C_i la concentration de l'élément i et K_{ij} le coefficient d'influence de l'élément j sur l'élément i .

Pour rendre non homogène par rapport aux concentrations le système d'équation précédent, on associe la condition suivante :

$$\sum_i C_i = 1$$

Cette approche est due primitivement à Sherman [23] qui observe prophétiquement, qu'un tel algorithme sous entendu rigide (facteurs de correction fixes) ne peut être valable qu'à l'intérieur d'un domaine limité de composition, et à Beattie et Brissey [24] qui ont effectué la première application concrète en analysant des alliages quaternaires Cr-Fe-Ni-Mo.

Cet algorithme de Beattie et Brissey est rigoureusement vérifié pour des systèmes binaires si l'excitation est purement monochromatique et si on a affaire uniquement à de purs phénomènes d'absorption. Il est clair cependant que ces conditions sont peu ou pas réalisables.

Mathématiquement, les coefficients d'influence, fonction des coefficients d'absorption, sont alors donnés par la relation :

$$K_{ij} = \frac{\mu_{j,\lambda} + A \mu_{j,\lambda i}}{\mu_{i,\lambda} + A \mu_{i,\lambda i}}$$

La résolution du système d'équations de Beatty-Brissey présente deux difficultés, il est surestimé et nécessite que la somme des concentrations fasse 100 %. Pour lever cet obstacle, il a fallu attendre 1966 pour que Lachance et Traill [25] associent la relation de normalisation des

concentrations à l'algorithme de Beatty-Brissey, pour obtenir l'algorithme dit de Lachance-Trail :

$$C_i = R_i \left(1 + \sum \alpha_{ij} C_j \right)$$

avec des coefficients d'influence constants donnés par :

$$\alpha_{ij} = K_{ij} - 1$$

Cet algorithme où les coefficients d'influence sont constants souffre des mêmes restrictions, à savoir qu'il n'est rigoureusement exact que pour une excitation monochromatique et pour des effets de pure absorption. D'ailleurs pour aborder l'étude d'alliages complexes, ils ont eu recours à des extensions semi-empiriques et ce, avec des résultats inégaux.

Un premier obstacle fut levé dès l'année suivante (1967) par Claisse et Quintin [26] qui prévoient théoriquement une variation obligatoire des coefficients α relatifs à une absorption dans le cas d'une excitation polychromatique et constatent expérimentalement qu'une telle variation existe aussi pour les coefficients α concernés par le renforcement. Ils proposent alors l'algorithme de correction suivant :

$$C_i = R_i \left(1 + \sum \alpha_{ij} C_j + \sum \alpha_{ijj} C_j^2 + \sum \alpha_{ijk} C_j C_k \right)$$

En s'attachant plus particulièrement à l'effet de renforcement, Rasberry et Heinrich [27] ont proposé, dès 1971, un modèle empirique améliorant les résultats dans le cas du ternaire CrFeNi. Les coefficients α du formalisme de Lachance - Traill prennent alors, en présence de fluorescence secondaire, la forme :

$$\frac{\beta_{ij}}{1 + C_i}$$

marquant l'allure de leur variation. Il n'a cependant pas été possible de confirmer la validité de ce modèle sur un plan général.

Le problème de la détermination pratique des coefficients d'influence est également difficile. En l'absence de définitions théoriques claires, la voie d'accès est avant tout expérimentale, soit par l'étude de compositions binaires, soit par une autre approche dite méthode de régression nécessitant un nombre important d'échantillons étalons. Le problème réside cependant en ce que non seulement les valeurs numériques des coefficients n'ont pas de véritable signification physique, mais souvent, elles contredisent la physique, parfois de manière surprenante.

On peut donc dire qu'à la fin des années 60, on ne dispose pas d'une image théorique détaillée et cohérente des coefficients d'influence. On a recours de manière quelque peu désespérée, aux coefficients empiriques dont on peut penser qu'ils servent éventuellement l'analyse, mais certainement pas à faire progresser la maîtrise du problème.

2.3. Méthodes théoriques

2.3.1. Méthodes des paramètres fondamentaux

A cette même époque (1968), Criss et Birks [28] dénoncent la méthode des coefficients empiriques et proposent sous le nom de méthode des paramètres fondamentaux, un retour pur

aux sources, c'est à dire aux équations théoriques de l'émission de fluorescence qu'ils érigent en algorithme de correction sous la forme :

$$R_i = \frac{P_i + S_i}{P_{i,1}}$$

Par un procédé d'itération, ils calculent successivement les concentrations et les intensités de fluorescence jusqu'à ce qu'une convergence soit respectée. Les résultats médiocres obtenus par la suite peuvent être attribués aux incertitudes sur les valeurs des paramètres physiques. En plus cette méthode a souffert de la longue durée des calculs et du caractère de méthode d'analyse sans standard, ce qui ôtait toute possibilité de rattrapage. Il est d'ailleurs surprenant que ses promoteurs se soient ensuite raccrochés à des coefficients empiriques en utilisant les intensités obtenues théoriquement, alors que la validité de la méthode de calcul était prouvée.

2.3.2. Méthode des coefficients fondamentaux

De Jongh [29] propose en 1973 une méthode permettant de calculer des coefficients d'influence à l'aide des équations de fluorescence primaire et secondaire pour une composition donnée et par une méthode de calcul de variation des concentrations.

Ce travail précurseur des coefficients théoriques a été poursuivi par une étude approfondie, entreprise entre 1975 et 1985 par Tertian, Vie Le Sage et Broll [30, 31] sur la variation des coefficients d'influence en fonction de toutes les situations pratiques. La figure 5 représente quelques courbes typiques montrant la variation des coefficients α binaires caractérisant l'élément fluorescent Cr associé à divers autres éléments.

Il apparaît parfois des situations, à première vue étrange (figure 6), par exemple pour le système SiRb excité par une radiation monochromatique de 25 keV. Dans ce cas, le renforcement est considérable puisque la fluorescence secondaire excède la composante primaire dans l'intervalle de concentration 0-60 % en Si.

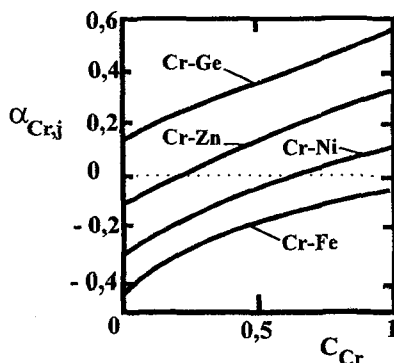


Figure 5 : Variation du coefficient $\alpha_{Cr,j}$ (Variation du $\alpha_{en,j}$)
Coefficient $\alpha_{Cr,j}$ evolution

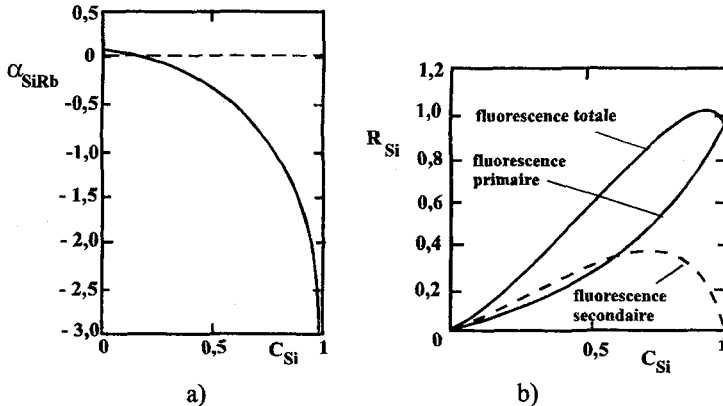


Figure 6 : a) Variation du coefficient α_{SiRb} ,
 a) Variation of the α_{SiRb} coefficient,
 b) Intensité relative du S_i
 b) S_i relative intensity

L'effet de tiers élément étudié sur des systèmes multicomposants montre que le calcul sur la base des coefficients binaires est erroné. Par exemple le système $C_{Cr} = 20\%$, $C_{Fe} = 60\%$, $C_{Ni} = 20\%$ présente des erreurs relatives faibles pour le Ni, d'environ 1 % pour le Fe et presque de 5 % pour le Cr confirmant les déviations observées expérimentalement par Rasberry et Heinrich, utilisant des coefficients binaires.

Une approche à cette correction consiste à inclure les effets de tiers élément dans les coefficients d'influence. Ainsi Tertian établit en 1977 une corrélation entre les équations de Shermann et le formalisme de Lachance - Traill, se traduisant par les identités dites de Tertian [32] :

$$\alpha_{ij} = \alpha'_{ij} - h_{ij} \frac{C_j}{R_i}$$

où α'_{ij} est le coefficient effectif d'influence pour la fluorescence primaire et la quantité $h_{ij} C_j$ l'incrément relatif dû à la fluorescence secondaire attribuable à l'élément j. Pour des compositions complexes, les coefficients multicomposants sont susceptibles de varier à l'infini comme le montre la figure 7 pour le système Cr-Fe-Ni, reportant l'allure générale des courbes limites des coefficients effectifs α_{CrNi} (pour C_{Ni} proche de 0 et pour le binaire avec $C_{Fe} = 0$), tenant compte des effets de tiers éléments.

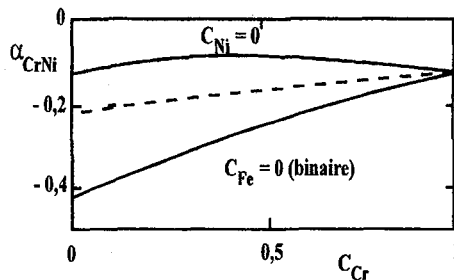


Figure 7: Coefficient α_{CrNi} dans le système Cr Fe Ni
 Evolution of α_{CrNi} coefficient in the Cr Fe Ni system

L'aspect pratique de cette méthode des coefficients effectifs ou fondamentaux, faisant appel à un seul échantillon étalon, a été présenté en 1983 par Broll et Tertian [33, 34]. Elle fait la liaison entre les deux méthodes : celle semi-empirique et celle des paramètres fondamentaux, en calculant exactement, pour la composition complète de l'échantillon et à l'aide des équations fondamentales de l'intensité de fluorescence, les coefficients d'influence présents dans un algorithme de comparaison du type Lachance-Traill:

$$I_i = C_i^* \frac{I_i}{I_i^*} \frac{\left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j \right)}{\left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j^* \right)}$$

où I_i^* , C_i^* , C_j^* sont les intensités et les concentrations de l'échantillon étalon.

Des variantes de cet algorithme ont encore été proposées [35] avec des procédures d'étalonnage utilisant plusieurs échantillons étalons ou améliorant l'analyse des éléments traces.

Même s'il est difficile de comparer rigoureusement les méthodes mathématiques d'analyse quantitative, car elles sont par exemple fonction du nombre d'échantillons étalons utilisés et du domaine de concentration concerné, le tableau 5 reporte pour les différents algorithmes les erreurs relatives (en %) pour un acier inoxydable contenant environ 60 % de fer, 20 % de chrome et 20 % de nickel.

Le développement de la méthode des coefficients fondamentaux et également celle des alphas théoriques de De Jongh ont cependant montré la possibilité d'analyser de façon semi-quantitative des échantillons inconnus très éloignés en composition de l'échantillon étalon, comme le montre le tableau 6.

Tableau 5: Erreurs relatives pour un acier inoxydable (B-B = Beattie-Brissey, L-T = Lachance-Traill, R-H = Raspberry-Heinrich, MPF = Méthode des paramètres fondamentaux, MCF = Méthode des coefficients fondamentaux)
Relative errors for stainless steel

	B-B (1954)	L-T (1966)	R-H (1971)	MPF (1968)	MCF (1983)
Ni	5-10	1.5-2.5	1.5-2.5	0.5-1.5	0.3-0.5
Fe	5-10	3-5	0.5-1	2-4	0.3-0.5
Cr	15-25	3-5	1.5-2.5	5-10	0.3-0.5

Tableau 6: Concentration (en %) des échantillons étalon et inconnu par FX et par analyse chimique
Concentration (in %) of standard and unknown samples by XRF and chemical analysis

	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Nb	Mo
Etalon	0.08	17.40	0.23	19.80	0.76	51.50	4.98	3.15
Inconnu FX	0.41	17.56	2.05	68.00	0.26	11.85	0.69	0.23
Inconnu Chim	0.59	17.40	1.76	67.73	0.12	11.35	0.65	0.22

Ce constat a permis de développer les méthodes semi quantitatives comme *semiquant* ou *uniquant* en utilisant peu d'échantillons étalons multiélémentaires.

Malgré les différences de concentration parfois importantes entre les échantillons inconnus et étalons, les résultats sont proches de la réalité. Les problèmes proviennent essentiellement de la difficulté à connaître correctement la concentration des éléments très légers, non mesurable ou difficilement mesurable par fluorescence X. Pour cette raison, on commence à faire appel dans les calculs aux intensités des radiations diffusées, lesquelles dépendent fortement des concentrations des éléments légers, pour améliorer ou contrôler les résultats. Cette voie de l'analyse semi-quantitative est actuellement en pleine évolution. L'objectif est d'atteindre des résultats comparables à ceux de l'analyse quantitative. Pour cela, il faudra aussi tenir compte de mécanismes d'interaction secondaires, lesquels sont susceptibles dans certains cas (matrice légère; Be dans une matrice de Cu) d'augmenter l'intensité résultant des phénomènes de fluorescence primaire, secondaire, voire d'ordres supérieurs. Ces interactions peuvent être résumées comme suit:

a) Rayons X	→	diffusion cohérente	→	fluorescence X
b) Rayons X	→	diffusion incohérente	→	fluorescence X
c) Rayons X	→	fluorescence X	→	diffusion cohérente
d) Rayons X	→	fluorescence X	→	diffusion incohérente
e) Rayons X	→	émission de photoélectrons	→	émission X
f) Rayons X	→	émission d'électrons Auger	→	émission X

REFERENCES :

- [1] RÖNTGEN W.C., Ann. Phys. Chem. **64**, 1 (1898) ; **64**, 12 (1898) ; **64**, 18 (1898).
- [2] SAGNAC G., C. R. Acad. Sci. (Paris) **125**, 230 (1897).
- [3] BARKLA C.G., Phil. Mag. **22**, 396 (1911).
- [4] FRIEDRICH W., KNIPPING P., VON LAUE M., Ann. Phys. **41**, 971 (1913).
- [5] BRAGG W.H., BRAGG W.L., Proc. Phys. Soc. (London) **A88**, 428 (1913).
- [6] MOSELEY H.G.J., Phil. Mag. **26**, 1024 (1913) ; **27**, 703 (1914).
- [7] COOLIDGE W.D., Phys. Rev. **2**, 409 (1913).
- [8] COSTER D., VON HEVESY G., Nature **111**, 79 (1923) ; **111**, 182 (1923).
- [9] NODDACK W., TACKE I., BERG O., Naturwissen **13**, 567 (1925).
- [10] GLOCKER R., SCHREIBER H., Ann. Phys. **85**, 1089 (1928).
- [11] SOLLER W., Phys. Rev. **24**, 158 (1924).
- [12] GEIGER H., MULLER W., Phys. Z. **29**, 839 (1928).
- [13] FRIEDMAN H., Electronics **18**, 132 (1945).
- [14] FRIEDMAN H., BIRKS L.S., Rev. Sci. Instr. **19**, 323 (1948).
- [15] CLAISSE F., Preliminary Report n° 327, Department of Mines, Québec (1956) ; Norelco Rep. **4**, 95 (1957).

- [16] BOWMAN H.R., HYDE E.K., THOMPSON S.G., JARED R.C., *Science* **151**, 562 (1966).
- [17] YONEDA Y., HORIUCHI T., *Rev. Sci. Instr.* **42**, 1069 (1971).
- [18] ANDERMANN G., KEMP J.W., *Anal. Chem.* **30**; 1306 (1958).
- [19] VON HAMOS L., *Ark. Mat. Astron. Phys.* **31**, 1 (1945).
- [20] GILLAM E., HEAL H.T., *Br. J. Appl. Phys.* **3**, 353 (1952).
- [21] SHERMAN J., *Spectrochim. Acta* **7**, 283, (1955).
- [22] SCHIRAIWA T., FUJINO N., *Jpn. J. Appl. Phys.* **5**, 886 (1966).
- [23] SHERMAN J., *Am. Soc. Test. Mat., Spec. Tech. Publ.* **157**, 27 (1954).
- [24] BEATTIE H.J., BRISSEY R.M., *Anal. Chem.* **26**, 980 (1954).
- [25] LACHANCE G.R., TRAILL R.J., *Can. Spectrosc.* **11**, 43 (1966).
- [26] CLAISSE F., QUINTIN M., *Can. Spectrosc.* **12**, 129 (1967).
- [27] RASBERRY S.D., HEINRICH K.F.J., *Anal. Chem.* **46**, 81 (1974).
- [28] CRISS J.W., BIRKS L.S., *Anal. Chem.* **40**, 1080 (1968).
- [29] DE JONGH W.K., *X-Ray Spectrom.* **2**, 151 (1973).
- [30] VIE LE SAGE R., Thèse d'Etat, Université de Paris (1976).
- [31] BROLL N., Thèse d'Etat, Université de Strasbourg (1985).
- [32] TERTIAN R., 4ème Colloque International sur les Méthodes Analytiques par Rayonnements X, Strasbourg, 113 (1977).
- [33] BROLL N., TERTIAN R., *X-Ray Spectrom.* **12**, 30 (1983).
- [34] BROLL N., *X-Ray Spectrom.* **15**, 271 (1986).
- [35] BROLL N., CAUSSIN P., PETER M., *X-Ray. Spectrom.* **21**, 43 (1992).