

## Analyse par fluorescence X, applications et limites \*

Par D<sup>r</sup> C. H. WAKKER

Analix S. A., Genève

### Résumé

Un échantillon irradié par des rayons X polychromatiques ré-émet les spectres X caractéristiques des éléments contenus. Ces spectres qui ne comprennent qu'un petit nombre de raies sont mesurés par un spectromètre dont le réseau est un cristal.

Méthode non destructive, la fluorescence X permet le dosage précis des éléments n° 13 à 92 (Al-U). On opère sur l'échantillon original et sur des solutions liquides ou solides par comparaison avec des témoins de compositions analogues.

La sensibilité est en général inférieure à celle de la spectrographie UV, sauf pour quelques éléments réfractaires, mais la précision est meilleure, surtout pour les teneurs moyennes ou élevées.

La fluorescence X qui permet entre-autre l'analyse très rapide des aciers, alliages, minerais, ciments est aussi employée pour le dosage des métaux lourds et de Cl, Br et I dans les produits organiques; avantageuse pour l'analyse des aciers et alliages réfractaires ainsi que des terres rares, elle n'offre pas une sensibilité assez grande pour le contrôle des impuretés des semi-conducteurs.

On construit des appareils d'emploi général pour la recherche ainsi que des appareils spécialisés et automatiques pour les contrôles de fabrication; les dosages en continu et au défilé sont souvent possibles.

L'analyse par émission de rayons X a été étudiée et utilisée par v. HEVESY il y a trente ans déjà, cependant il a fallu attendre les années cinquante pour voir apparaître les premiers instruments de type industriel.

L'émission du rayonnement caractéristique d'un élément se produit chaque fois que l'impact d'un électron ou d'un photon d'énergie suffisante déplace un électron

des couches intérieures d'un de ses atomes et qu'un électron extérieur vient occuper la place devenue vacante. Du point de vue pratique ce sont les niveaux *K* et *L* qui présentent le plus d'intérêt.

Si l'excitation est produite par un flux d'électrons on obtient l'*émission directe* telle qu'on l'utilise dans les sondes de Castaing ou microsondes, appareils qui permettent l'analyse quantitative de volumes très faibles, de l'ordre du micron cube.

Par contre si l'excitation est produite par un flux de photons, c.-à-d. par le rayonnement d'un tube à rayons X primaire, on obtient une *émission secondaire* dite de *fluorescence*.

Dans le cas de l'émission directe, l'échantillon doit se trouver dans le grand vide du canon à électrons, complication qui limite l'emploi de ce procédé aux travaux de recherches. Par contre, en utilisant l'émission secondaire de fluorescence, il suffit de présenter l'échantillon à analyser devant la fenêtre d'un tube à rayons X de puissance suffisante, ce qui permet de réaliser des appareils d'un emploi simple et rapide.

Les spectres X caractéristiques sont beaucoup plus simples que les spectres UV ou visibles; ils sont presque semblables pour tous les éléments, seules les longueurs d'ondes varient en fonction des numéros atomiques *Z*, les grandes longueurs d'ondes correspondant aux éléments légers.

Dans les spectromètres actuels le *réseau dispersif* est constitué par un monocristal taillé de manière à ce que l'espacement *d* de la *maille cristalline* soit compris entre 2 et 10 Å environ; on emploie habituellement le fluorure de lithium, le quartz, le chlorure de sodium, la topaze,

\* Conférence présentée aux journées scientifiques du 2<sup>e</sup> Salon international de la technique de laboratoire, de la technique de mesure et de l'automatique en chimie (ILMAC), du 15 au 20 octobre 1962 à Bâle (Suisse).

le gypse, le mica, le d tartrate d'éthylendiamine (EDDT) et le diphosphate d'ammonium (ADP).

Dans certains appareils le cristal est taillé et courbé de manière à focaliser les rayons X sur la fenêtre du compteur placée elle-même sur le cercle de Rowland ; d'autres appareils emploient un cristal taillé plan associé à des collimateurs de Soller. Les appareils focalisants permettent d'analyser des échantillons très petits et grâce à la focalisation le pouvoir séparateur est meilleur. Les appareils à cristal plat par contre sont de construction et de réglage plus faciles ; ils ne sont pas assez lumineux pour pouvoir analyser de très petits échantillons mais conviennent bien à l'analyse de surfaces de 0,1 à 2 cm<sup>2</sup>. L'emploi des appareils à cristal plat est plus simple car dans ce cas un même cristal couvre une grande gamme du spectre et deux cristaux seulement suffisent dans la plupart des cas ; d'autre part ces appareils intègrent des teneurs de toute la surface examinée et les résultats sont de ce fait moins influencés par une distribution non homogène de l'élément dosé dans l'échantillon ou dans les témoins.

Pour mesurer les rayons X fluorescents on emploie des compteurs GM, des compteurs proportionnels ou des scintillateurs.

Les compteurs GM ne sont plus guère utilisés, car ils ne permettent pas l'emploi d'un discriminateur de hauteur de pulses ; ce discriminateur est souvent nécessaire pour éliminer des raies gênantes qui appartiennent à des ordres supérieurs.

Les longueurs d'ondes utilisées vont de 0,3 à 10 Å ; au-dessus de 2 Å l'absorption des rayons X par l'air devient gênante et il est nécessaire de placer le cristal et les collimateurs dans le vide ou dans l'hélium ; au-dessus de 3 Å cette absorption est si grande que l'ensemble échantillon-collimateurs-cristal-détecteur doit se trouver dans un vide meilleur que 1 mm Hg. Pour ces grandes longueurs d'ondes le compteur proportionnel comporte une fenêtre spéciale en feuille de plastique de quelques microns d'épaisseur ; comme cette fenêtre n'est pas étanche au vide, on fait circuler dans le compteur un mélange gazeux approprié (argon-méthane, par exemple) à pression constante.

La gamme des éléments qui peuvent être dosés dépend donc de la construction du spectromètre :

U-Eu et Ba-Cr pour les appareils sans vide ni hélium.

U-Ti pour les appareils à vide partiel ou à hélium.

U-Al pour les appareils à vide complet.

Les éléments plus légers que l'aluminium ne peuvent pas être mesurés avec une sensibilité suffisante dans l'état actuel de la technique ; le magnésium et le sodium peuvent toutefois être estimés dans certains cas si leur concentration est assez grande.

Dans certains appareils on peut changer de cristal sans faire de nouveau réglage tandis que d'autres appareils sont équipés de plusieurs cristaux travaillant simultanément chacun avec son compteur et son échelle de comp-

tage : cette disposition permet d'effectuer plusieurs dosages simultanés et augmente le rendement dans les cas d'analyses en série.

Actuellement on emploie pour l'excitation du tube primaire une tension de 40 à 60 kV ; pour exciter les raies de la série K des éléments lourds il faut monter jusqu'à 100 kV, mais la pratique a montré que pour ces éléments les raies K présentent de nombreuses coïncidences et ne sont pas toujours utilisables. D'autre part l'emploi de très hautes tensions augmente sensiblement le fond continu, ce qui compense l'augmentation de sensibilité qu'on pourrait attendre. En règle générale on utilise les raies K pour les éléments 13 à 56 (Al-Ba) et les raies L pour les éléments 50 à 92 (Sn-U).

Pour une analyse qualitative on explore le spectre en enregistrant sur un intégrateur le débit du compteur en fonction de l'angle du spectromètre ; cette opération dure de ½ à 2 heures et permet souvent une estimation semi-quantitative. Pour un dosage exact il faut régler le spectromètre sur l'angle correspondant à la raie choisie (manuellement d'après une table ou par une sélection automatique réglée d'avance) et mesurer le nombre de coups du compteur pendant un certain temps (15 sec à 5 min) au moyen d'une échelle de comptage rapide. En effet les rayonnements de fluorescence sont très faibles, donc soumis à l'erreur statistique ; la durée de comptage dépend donc de la concentration de l'élément à mesurer et surtout de la précision désirée.

Comme pour la plupart des méthodes physiques, l'analyse se fait par comparaison avec des témoins de composition analogue à celle de l'échantillon. En effet le rendement de fluorescence de l'élément mesuré dépend des autres éléments présents, il est plus faible si l'échantillon contient des éléments lourds en quantités notables. De plus la présence d'une quantité importante d'éléments de n° atomique Z supérieur de quelques unités au n° atomique de l'élément mesuré augmente sa teneur apparente ; inversement la présence d'éléments de n° atomiques inférieurs de quelques unités l'affaiblit. Ces perturbations, appelées effet de matrice et effet de tiers-élément, peuvent être calculées, mais en pratique l'emploi de témoins de compositions voisines et connues s'impose.

Il est possible d'éliminer l'effet de matrice et l'effet tiers-élément en diluant l'échantillon et le témoin dans un même solvant ; dans ce cas la composition du témoin peut être assez différente de celle de l'échantillon. La dilution se fait par dissolution dans un acide, un solvant organique ou de préférence dans un sel fondu, borax ou pyrosulfate de potassium par exemple. En éliminant les effets de matrice par dilution on diminue la sensibilité ; ce procédé est donc réservé aux dosages des constituants principaux de teneur supérieure à 0,5 à 5 % selon les cas mais il permet d'obtenir une précision relative de 0,2 à 0,5 %.

L'analyse par fluorescence X (AFX) permet de mesurer une surface importante mais à faible profondeur,

0,02 à 1 mm selon la matrice. L'état de surface des témoins et de l'échantillon doit donc être comparable. Dans le cas des métaux un émerisage de la surface sur papier carborundum 200 donne de bons résultats. Pour les minerais, roches, ciments, etc. on peut utiliser la matière broyée à 40 mesh, de préférence pastillée.

La sensibilité est en général inférieure à celle de la spectrographie UV, sauf pour les éléments réfractaires des groupes Th, Nb, Zr et les halogènes. Par contre la précision des mesures est meilleure grâce à la stabilité de l'excitation. Dans bien des cas cette précision est limitée par l'exactitude avec laquelle la composition des témoins est connue; elle est donc du même ordre que celle de l'analyse chimique.

Les principaux avantages de l'analyse par fluorescence sont les suivants :

- rapidité et simplicité,
- de nombreux éléments peuvent être dosés sur une même éprouvette, simultanément si nécessaire,
- préparation simple des éprouvettes,
- non-destruction des échantillons et emploi illimité des témoins de référence,
- faible encombrement et frais d'entretien très bas.

Au point de vue technique, le principal avantage est probablement le fait de pouvoir utiliser indéfiniment les mêmes témoins, ce qui permet d'assurer une parfaite reproductibilité dans le temps.

La première application technique de l'analyse par fluorescence a probablement été le contrôle de la composition des aciers réfractaires à haute teneur de Co, Cr, Ni, Mo, W, Nb et Ti entre 1945 et 1950. Depuis cette époque son champ d'application n'a cessé de s'étendre et on peut dire qu'il n'y a pas d'autre méthode d'analyse élémentaire quantitative d'un emploi plus général.

Pour donner une idée du champ d'application possible nous considérerons quelques cas d'analyses de routine pour les contrôles de matières premières et de fabrication puis le cas du laboratoire de recherches.

### Analyses de routine

#### Aciérie

L'analyse des aciers se fait directement sur le métal par comparaison avec des étalons certifiés ou analysés contradictoirement par le client ou le fournisseur.

Pour tous les éléments à partir du titane la sensibilité est suffisante (0,01 à 0,02 %). La précision est au moins égale à celle de toute autre méthode si l'on dispose de bons témoins de compositions bien choisies.

La préparation de l'échantillon consiste en un planage d'une surface de 2 à 4 cm<sup>2</sup> suivi d'un rectifiage ou d'un émerisage moyen. Sur un appareil non automatique la durée moyenne d'un dosage est de deux minutes. L'AFX est nettement supérieure à d'autres méthodes pour le dosage de Ti, V, Ta, Nb, Zr, W, Mo dans les aciers rapides et les aciers inoxydables.

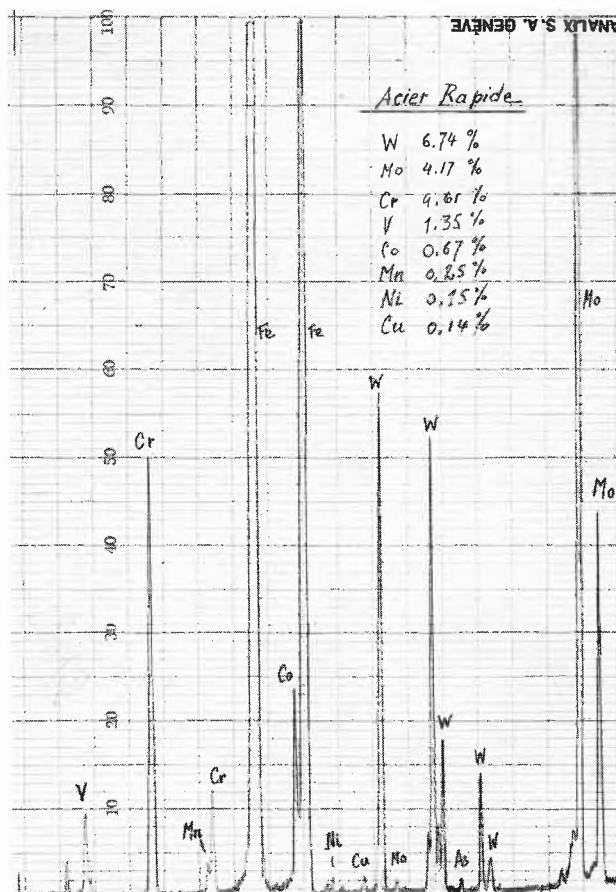


Fig. 1. Spectre d'un acier rapide

Les dosages de Be, B, C, N, O et Al ne sont pas possibles; le soufre et le phosphore peuvent être dosés dans les fontes, mais la sensibilité est insuffisante pour les aciers. Le silicium présente un cas limite; d'après notre expérience on ne peut obtenir avec certitude que la première décimale, ce qui est souvent insuffisant. A titre d'orientation nous indiquons dans le tableau 1 l'ordre de grandeur des sensibilités pour quelques éléments dans l'acier.

Tableau 1 : Ordre de grandeur de la sensibilité dans les analyses d'acier

Ti	60 p.p.m.	As	10 p.p.m.
V	26	Nb	15
Cr	14	Mo	15
Mn	10	Sn	40
Co	13	W	50
Ni	10	Ta	50
Cu	15	Pb	40

#### Aluminium

La technique est la même que pour les aciers, la sensibilité est un peu supérieure sauf pour le silicium dont la radiation est absorbée par l'aluminium. Tous les élé-

ments habituels sont facilement dosés dans les alliages d'aluminium avec une bonne précision et une sensibilité de 0,001 %, sauf le magnésium et le silicium pour lesquels on ne peut obtenir que la première décimale.

Pour l'analyse de l'aluminium extra-pur la sensibilité est insuffisante, comme d'ailleurs celle des autres méthodes conventionnelles.

L'analyse de la bauxite se fait sans difficultés : Fe, V, Ti et Ca avec une sensibilité de 0,01 % et une bonne précision soit  $\pm 2\%$  relatif. La silice dont la radiation est absorbée par l'aluminium peut tout de même être dosée avec une précision suffisante soit environ  $\pm 0,1\%$  au niveau de 1 % et  $\pm 0,3\%$  au niveau de 10 % de  $\text{SiO}_2$ . Le dosage de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dépend plus de la composition globale mais au-dessus de 55 % la précision est d'environ  $\pm 1\%$  absolu.

#### Groupe du Nickel

Les témoins doivent être particulièrement bien choisis pour l'analyse des alliages Cu-Ni et Cu-Ni-Zn car les interractions entre ces éléments sont particulièrement marquées. Les témoins doivent donc avoir une composition très voisine de celle des échantillons analysés.

#### Alliages cuivreux

Pour ces alliages tous les dosages peuvent être faits par AFX sauf les faibles teneurs d'aluminium et de phosphore pour lesquels la sensibilité est insuffisante.

Etant donnés les phénomènes de liquation les éprouvettes de bronze devront être préparées avec soin et coulées dans des moules refroidis.

#### Métal dur

L'AFX permet le dosage de tous les éléments sauf le carbone avec une bonne précision.

L'examen direct de l'échantillon n'est pas possible car le mélange des carbures n'est pas assez intime et d'autre part la répartition du métal-ciment (généralement le cobalt) n'est pas du tout homogène. Les surfaces brutes de frittage ne conviennent pas plus que les surfaces rectifiées. On tourne la difficulté en effectuant l'analyse sur une solution solide de l'échantillon.

Même avec cette complication l'AFX est plus rapide que l'analyse chimique et beaucoup plus précise que l'analyse par spectroémission.

Les métaux et les oxydes réfractaires tels que W, Mo, Ta, Nb, Zr, Hf sont traités de façon analogue.

#### Métaux précieux

L'AFX n'est pas assez précise pour le dosage de l'or et de l'argent pour lesquels la coupellation donne une précision bien plus grande.

Par contre on emploie avec avantage l'AFX pour le dosage de Ir, Pt, Pd, Rh, Ru dans les alliages ainsi que

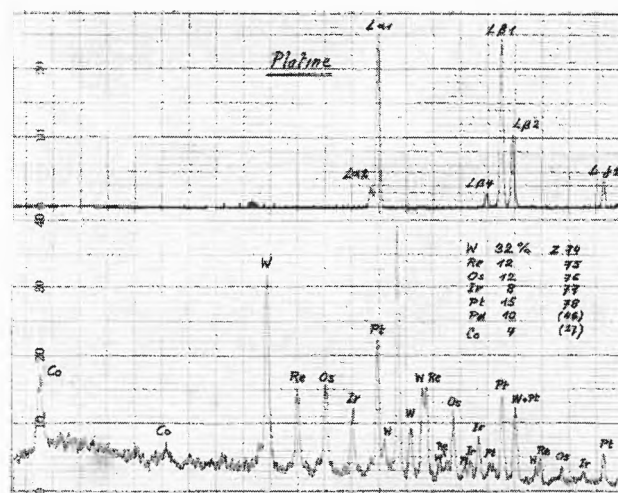


Fig. 2. Spectre du platine. Spectre d'un alliage W-Re-Os-Ir-Pt-Pd montrant que l'on peut résoudre les spectres L de cinq éléments de numéros atomiques consécutifs

pour les métaux non précieux dans les alliages de métaux précieux. La sensibilité de l'AFX est insuffisante pour le dosage de l'or dans les minerais mais on peut l'utiliser pour suivre les différents stades de la concentration de ces minerais.

#### Ciments, verres, réfractaires

Dans ces industries l'AFX doit être complétée par la spectrométrie de flamme pour les dosages du bore, du sodium et du magnésium. Les autres éléments peuvent être dosés en prenant certaines précautions dans la préparation des échantillons.

#### Semiconducteurs

D'une manière générale l'AFX n'a pas une sensibilité suffisante pour le dosage des impuretés ni des doppages ; il en est de même d'ailleurs pour toutes les autres méthodes d'analyse et il faut procéder à des préconcentrations. L'AFX peut toutefois être utilisée pendant les premiers stades de purification en parallèle avec la spectrographie UV.

#### Dosages au défilé

L'AFX permet d'effectuer des dosages continus dans des solutions ou des émulsions circulant dans des canalisations, ce qui est utile dans de nombreux cas, en particulier dans les installations d'extraction des minerais par dissolution ou lixiviation. Elle est aussi utilisée pour le dosage au défilé de certains éléments dans les minerais à l'état solide, par exemple du manganèse dans le minerai de fer.

Dans ces cas on utilise des spectromètres simplifiés et on peut ainsi introduire un élément de contrôle dans des opérations automatiques.

## Laboratoires de recherches

Dans ces laboratoires toutes les méthodes d'analyses sont employées ; cependant dans le cas d'analyses inorganiques notre expérience nous a montré que l'AFX est d'un emploi plus général que celui de n'importe quel autre procédé d'analyse.

On constate en pratique qu'il ne s'agit pas toujours de doser des concentrations très faibles mais que souvent une méthode rapide et générale permettant des dosages précis pour des teneurs comprises entre 0,1 et 95 % par exemple est d'une grande utilité. Dans ces cas, si on ne dispose pas de témoins de comparaison on utilise avec avantage l'AFX sur des solutions liquides ou mieux sur des solutions solides.

On trouve dans presque tous les cas le moyen de dissoudre l'échantillon dans un sel fondu et de préparer de la même manière des témoins de comparaison synthétiques. Grâce à l'effet de dilution et à l'absorption du sel employé, les effets de matrice et de tiers-élément sont notablement diminués. D'autres part on recherche dans ces cas la précision maximum et on peut consentir à faire des comptages prolongés. De cette manière on obtient des résultats qui ont une précision relative de l'ordre de 0,2 à 0,5 % et sont exempts des erreurs systématiques des procédés chimiques.

Pour le dosage des faibles teneurs, entre 50 et 20000 p.p.m. par exemple, on peut souvent se contenter d'une précision relative moins grande et faire le dosage directement sur la substance primitive.

Afin d'indiquer le cadre dans lequel l'AFX peut être utilisée, nous indiquons sur la figure 3 pour l'ensemble

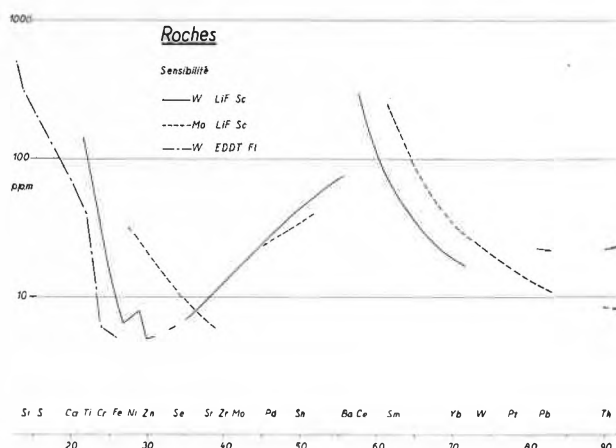


Fig. 3. Ordre de grandeur de la sensibilité en fonction des numéros atomiques

Tube à anode de tungstène - cristal LiF - Scintillateur

Tube à anode de molybdène - cristal LiF - Scintillateur

Tube à anode de tungstène - cristal EDDT - Compteur proportionnel à flux gazeux

des éléments la sensibilité que l'on peut obtenir au laboratoire.

Il est bien entendu que cette figure ne donne que des indications générales et qu'il y a des associations d'éléments pour lesquelles ces sensibilités ne peuvent pas être atteintes par suite de chevauchements des raies les plus favorables au dosages.

On voit donc que dans un laboratoire d'analyses générales l'AFX devrait être associée avec l'analyse colorimétrique et avec la spectrographie d'arc et de flamme.