Généralisation de l'analyse multiélémentaire par fluorescence X des filtres en fibre par la méthode de transmission (AFNOR X 43027)

J. Quisefit, Jérôme Crépin, P. de Chateaubourg

► To cite this version:

J. Quisefit, Jérôme Crépin, P. de Chateaubourg. Généralisation de l'analyse multiélémentaire par fluorescence X des filtres en fibre par la méthode de transmission (AFNOR X 43027). Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-651-C4-658. 10.1051/jp4:1996462 . jpa-00254345

HAL Id: jpa-00254345

<https://hal.science/jpa-00254345>

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.

Généralisation de l'analyse multiélémentaire par fluorescence X des filtres en fibre par la méthode de transmission (AFNOR X 43027)

J.P. Quisefit, J.B. Crepin et P. de Chateaubourg

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Université Paris 7 et Paris 12, UIRA 1404 du CNRS, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil cedex, France

Résumé : les normes AFNOR, de prélèvement (X43021) et d'analyse par SAA (X43026) régissent le contrôle du plomb des poussières atmosphériques depuis une vingtaine d'années. Le nombre croissant d'échantillons à analyser et les contraintes et inconvénients liés à la mise en solution, destructrice, ont incité l'AFNOR à mettre en place la norme X43027 pour l'analyse du plomb par SFX, méthode rapide, économique et surtout conservatrice. L'utilisation de filtres en fibre de cellulose donnent lieu à divers effets perturbateurs X qui doivent être potentiellement corrigés. Les éléments polluants sont généralement dans des particules fines pénétrantes alors que les éléments des poussières crustales sont plus grosses et restent plus en surface. Un effet d'écran et d'absorption X, variable, peut se produire d'autant plus que le signal X mesuré est d'énergie faible et que la charge globale de poussière est importante. De plus, de nombreux éléments sont aujourd'hui d'intérêt. Cette étude illustre la généralisation du protocole de correction par la méthode de transmission.

Abstract : the procedures to collect and analyse by AAS the particulate Lead in atmosphere are described in normative text AFNOR X43021 and X43026. To solve the problems of analytical cost and the definite loss of sample, AFNOR create recently the normalised X-ray Fluorescence analytical procedure X 43027. As now, many elements are of interest, this study illustrates the generalisation of the correction method which is needed to solve a few matrix problems : screen effect between coarse and fine particles which penetrate differently in the structure of the cellulose filters and absorption effect in relation with the total collected particulate matter. We use for that the transmission method and check this ability to measure these perturbing effects.

1. INTRODUCTION

L'analyse chimique élémentaire des filtres de poussières atmosphériques par Spectrométrie de Fluorescence X a été effectuée ces dernières années en utilisant préférentiellement des filtres en film, de type polycarbonate. Ces films ont la particularité de ne pas présenter de ségrégation interne de la matière et donc d'effet de matrice. Ils sont donc dosés strictement selon la méthode de la couche mince [1, 2].

Un des avantages particulièrement intéressant de ce type de filtre réside dans l'excellente qualité des seuils de détection élémentaires que l'on peut atteindre : de 0,1 à 50 ng par élément sur le filtre, pour une minute d'analyse avec une source standard rhodium, liés à la faible quantité de matière diffusante du support donnant lieu à des bruits de fond particulièrement bas.

Notre laboratoire a récemment développé, pour doser ce type de supports filtrants, une méthodologie d'étalonnage et de re-calibrage basée sur l'utilisation d'échantillons massifs définis comme "équivalents filtres" [3, 4]. Cette méthode est intégrée à la norme AFNOR X43027 de l'analyse par SFX du plomb particulaire.

Par contre, un de ces inconvénients réside dans le prix de l'échantillon, près de 25 francs par membrane montée sur support Fil-Clip [5]. Historiquement, la membrane en fibre de cellulose a été privilégiée pour les échantillonnages (AFNOR X43021 et X43022) car économique et permettant une mise en solution (AFNOR X43026) pour une analyse par Spectrométrie d'Absorption Atomique.

De plus, ce type de filtre permet un échantillonnage d'une plus grande quantité de poussière et donc d'un grand volume d'air grâce à la très faible perte de charge initiale du média filtrant. Il permet donc de satisfaire à la norme d'échantillonnage qui impose 36 m³ d'air journalier.

La mise en place, en 1994, de la norme d'analyse par Spectrométrie de Fluorescence X du plomb particulaire (AFNOR X43027) a en partie résolu les problèmes inhérents à la SAA, notamment le handicap de destruction de l'échantillon, permettant ainsi de satisfaire également à la notion d'archivage.

Cependant, l'énergie mise en jeu lors de l'analyse du plomb en raie L $\beta_{1,3}$ est telle, que la plupart du temps, l'absorption par l'ensemble "membrane plus poussière collectée" est quasiment insensible. Il n'en est pas forcément de même, par contre, pour l'analyse des éléments plus légers.

Les éléments sont intégrés à des poussières dont la taille est elle même liée à leur mode de génération [6]. On trouve ainsi des poussières de forte granulométrie (>2 μ m) associant les éléments dits terrigènes dans les poussières de sols (Si - Al - Ca - Fe - Ti ...) par exemple et des poussières plus fines issues de procédés chimiques comme la condensation de haute température - pollution (S - Cl - Pb - Zn...) et généralement submicroniques.

Or, plus les particules sont fines plus elles pénètrent dans la structure du média filtrant, nous aboutissons alors à un second effet de matrice. On peut constater un effet d'écran plus ou moins prononcé émanant des aluminosilicates sur les éléments des composés de pollution. Une analyse qui ne corrigerait pas cet effet aboutirait donc à des résultats évidemment erronés.

2. PROTOCOLE ANALYTIQUE DE CORRECTION DES EFFETS DE MATRICE

Nous avons testé les protocoles analytiques de correction d'absorption - transmission, initialement décrits par Leroux et Mahmud [7], pour des éléments mettant en jeu une large gamme d'énergie en fluorescence X : S, Cl, K, Fe, Zn et Pb.

Cette gamme ne représente pas tous les éléments analysables par SFX mais n'est ici choisie que pour illustrer les capacités de correction de la méthode sur des éléments de particules soit fines soit plutôt grosses, et représentant également en fluorescence X un domaine d'énergie assez large : de 2 à 15 keV.

Cette méthode vient d'ailleurs d'être appliquée avec succès à des filtres, en film polycarbonate, très chargés en poussières sahariennes et collectées aux Iles du Cap Vert [8].

Nous avons également appliqué la méthode de Elichegaray et al. [1] pour le contrôle de l'effet d'écran sur les filtres en fibre par la mise en oeuvre de la méthode dite du rapport "recto-verso".

2.1. Echantillons tests

Dix échantillons de filtration de poussières atmosphériques ont été spécialement collectés sur des membranes en acétate de cellulose avec des volumes allant de 7m³ à 53 m³ afin de considérer des quantités de poussières très variées. Ils ont été échantillonnés durant des situations météorologiques différenciées : les échantillons E-1 à E-6 en situation dépressionnaire (temps couvert ou pluvieux) et E7 à E10 en situation anticyclonique

Figure N° 1 : Etalonnage du fer sur membrane WATHMAN 541 avec une excitation Cr latérale (450 µm Be), avec le cristal LiF (200) et un temps d'analyse 30 sec.
Calibration for Iron on WATHMAN 541 filter with lateral Cr tube (450µm Be), LiF(200) Crystal and an analytical time 30 sec.

Figure N° 2 : Etalonnage du soufre sur membrane WATHMAN 541 avec une excitation Cr latérale (450 µm Be), avec le cristal Pet et un temps d'analyse 30 sec.
Calibration for Iron on WATHMAN 541 filter with lateral Cr tube (450µm Be), Pet crystal and an analytical time 30 sec.

ensoleillée, gages de sources polluantes et de charges en poussière différentes. La période de collecte a eu lieu entre le 25 avril et le 10 mai 1995 à Paris, sur le site du campus JUSSIEU.

Enfin, afin de s'assurer de l'efficacité de filtration de ce type de support, nous avons effectué, pour les échantillons E-4 à E-10, une seconde filtration en aval du premier filtre, dite "On-Line" permettant d'évaluer si des poussières sont passées au travers des filtres de premier rang. Les analyses sur ces seconds filtres seront surtout menées sur les éléments types fines particules (S, Cl, et potassium).

2.2. Fabrication des étalons :

La fabrication des étalons a été effectuée de façon très classique par imprégnation avec 50 μ l de solution déposés au centre de filtres. Les solutions sont fabriquées à partir de sels simples : PbNO_3 , NaCl , K_2SO_4 , Fe attaqué à l'HCl, ZnSO_4 ... Cette quantité de 50 μ l a été choisie afin que la surface imprégnée soit équivalente à celle du dépôt de poussière.

Cependant, plusieurs étalons de chaque valeur ont été fabriqués pour permettre de quantifier les écarts dus à l'effet de chromatographie affectant parfois les filtres ainsi qu'aux écarts éventuels de la micropipette.

2.3. Analyses :

Les analyses ont été menées sur un spectromètre ancien CGR alpha 10 équipé pour la circonstance des tubes Cr ou Mo, des cristaux LiF (220), LiF(100), Ge et Pet, de deux collimateurs (fin et large) et des deux compteurs CPFG Ar-CH₄ et Scintillateur en tandem.

La puissance maximale utilisée a été fixée à 1600 W, répartie de façon classique en courant et tension vis à vis des éléments à doser.

2.4. Calibrage :

Les figures N° 1 et N° 2 illustrent l'étalonnage obtenu sur le fer et le soufre.

Analyse sur 20 secondes, en tube chromeà fenêtre latérale (450 μ m de béryllium) collimateur fin, rotation d'échantillon, compteur à flux gazeux Ar-CH₄ (90-10)

Fer :	penste = 182,2 ($\pm$ 2,8) photons / μ g	fond = 1434 ($\pm$ 100)	SD = 0,6 μ g/Filtre
Soufre :	penste = 47,1 ($\pm$ 0,9) photons / μ g	fond = 149 ($\pm$ 3)	SD = 0,8 μ g/Filtre

2.5. Mesure de transmission :

La méthode de transmission, présentée par Leroux et Mahmud dès 1966, a été appliquée à ces échantillons de filtres selon leur protocole adapté à des filtres et illustré par la figure N° 3.

Figure N° 3 : Principe de l'application de la méthode de transmission pour la détermination de la correction d'absorption perturbant l'analyse en couche intermédiaire.
Principle of "Absorption-Transmission method to Wathman filter.

Figure N° 4 : Comparaison entre Correction et "Non Correction" sur le dosage du soufre
Comparison between corrected and non corrected values on analyse of sulfur.

Figure N° 5 : Comparaison entre Correction et "Non Correction" sur le dosage du chlore
Comparison between corrected and non corrected values on analyse of Chlorine.

Dans le cas d'une analyse en couche mince stricte, la quantité de matière est suffisamment faible pour que deux mesures seulement suffisent pour déterminer le signal net sur la raie de fluorescence choisie. La membrane vierge permet de chiffrer l'effet bruit de fond (I_A) et l'échantillon est mesuré dans les mêmes conditions (I_B). L'intensité nette est donc $I_B - I_A$. Pour déterminer si l'ensemble "membrane + matière filtrée" affecte d'un effet d'absorption cette intensité nette, deux autres mesures sont nécessaires avec ce que l'on appelle un radiateur.

Ce radiateur doit amener un surcroît de signal mesurable dans tous les cas lorsqu'il est placé derrière n'importe lequel des échantillons ou blanc. Dans notre cas, nous avons choisis de placer un bloc de pyrite (sulfure de fer FeS_2) minéral bien connu des minéralogistes et qui présente l'avantage de permettre la correction pour 2 éléments simultanément ou du moins avec le même radiateur : le fer et le soufre.

La méthode oblige donc à se procurer des radiateurs de tous les éléments d'intérêt. La mesure (I_C) permet de savoir comment l'ensemble "radiateur + filtre vierge" se comporte. La quatrième mesure (I_D) cumule l'effet de fluorescence de l'élément sur le filtre échantillon plus le signal du radiateur absorbé à la fois par la membrane et la poussière collectée. La transmission peut donc être déterminée par la formule :

$$T = (I_D - I_B) / I_C$$

Il a été démontré que le facteur de transmission $F(T)$ s'exprime comme : $F(T) = (1-T) / -\ln T$

Pour donc obtenir l'intensité corrigée des effets d'absorption, il suffit dès lors de calculer :

$$I \text{ corrigée} = I \text{ mesurée} / F(T) = (I_B - I_A) / F(T)$$

Nous sommes maintenant en mesure de présenter une méthodologie analytique qui prendra en compte tous les effets de matrice affectant les échantillons en fibre.

Pour illustrer cette méthode, nous avons représenté sur les Figures N° 4 - 5 les quantités dosées sur les dix échantillons précédemment présentés, pour le soufre et le chlore. Nous avons également indiqué l'importance relative que pouvait prendre l'effet d'absorption et donc l'erreur potentielle pour un certain nombre de cas illustratifs.

Plusieurs remarques peuvent néanmoins être facilement déduites de cette rapide étude :

- plus le volume d'air échantillonné est important et plus la correction devient évidemment nécessaire. Pour les éléments présentés, elle atteint près de 20% dans certains cas.

- lorsque l'on échantillonne de faibles quantités d'air, l'effet d'absorption peut être considéré comme négligeable. Mais il ne faut pas oublier que si on s'intéresse à des éléments encore moins énergétiques tels le silicium ou le magnésium, l'effet peut être significatif même pour ces échantillons à faible volume collecté.

En ce qui concerne le premier élément d'intérêt, le plomb, la figure N° 6 nous montre qu'entre correction et hypothèse de pure couche mince, les erreurs sont négligeables. Les corrections sont généralement insignifiantes, car toujours inférieures au pourcent relatif.

Par contre, si on envisage un élément de transition comme le fer, on peut s'apercevoir, comme illustré sur la figure N° 7, que les corrections peuvent atteindre des amplitudes supérieures à ce que l'analyste environnemental souhaite respecter, à savoir 5 % relatif.

Figure N° 6 : Illustration de l'effet quasiment nul de l'absorption pour l'analyse du plomb
Non significance of the correction for the analysis of particulate Lead.

Figure N° 7 : Comparaison entre correction et non correction sur le dosage du fer
Comparison between corrected and non corrected values on analyse of Iron.

3. CONCLUSION

Les erreurs dues à l'absorption ou à l'effet d'écran peuvent atteindre dans certains cas 90 %, soit une valeur non corrigée de 10 % seulement de la valeur réelle, la méthode de double mesure permet de corriger très significativement les effets perturbateurs.

La mise en oeuvre présentée ici ayant été effectuée sur un spectromètre très ancien, il est évident qu'avec des conditions d'excitation modernes, des sources frontales à fenêtre mince notamment, les seuils de détections sont entre deux et dix fois meilleures.

Une autre nécessité pour une mise en oeuvre plus rapide de la méthode, avec un spectromètre automatique, consiste à disposer d'un radiateur multi-éléments adapté à tous les éléments à doser. La solution à ce problème a déjà été mise en oeuvre pour la recalibration des spectromètres de fluorescence X par de Chateaubourg et al [3], il suffit d'utiliser une perle synthétique dopée plus fortement que dans le cas de son étude de pure couche mince.

Références

- [1] Elichegaray C, Dutot A., Grubis B et Vie le Sage R., Dosage par spectrométrie de fluorescence X des aérosols atmosphériques, *Analisis*, 9, (1981), 492-497
- [2] Losno R., Bergametti G. et Mouvier G., Determination of optimale conditions for atmospheric aerosols analysis by X-Ray Fluorescence, *Environ. Technol. Letter*, 8, (1987), 77-86
- [3] De Chateaubourg P., Quisefit J.P., Garivait S., Steiner E. et Goyon C., La Spectrométrie de Fluorescence X et l'analyse quantitative des microquantités, *Analisis*, 21, (1993), 293-298
- [4] Quisefit J.P., De Chateaubourg P., Garivait S. et Steiner E., Quantitative analyses of aerosols filters by wavelength dispersive X ray spectrometry from bulk referenrece samples, *X Ray Spectrometry*, 23, (1994), 59-64
- [5] Prigent H et Quisefit J.P., brevet BF 8603343 du 10/03/86
- [6] Whitby K.T., The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos Env.*, 12, 135-159
- [7] Leroux J et Mahmud M., X-ray Quantitative analysis by the Emission-Transmission Method, *Anal Chem.* 38, (1966), 76-82
- [8] Chiapello I., Bergametti J., De Chateaubourg P et Quisefit J.P., Analysis of atmospheric aerosol by X-Ray fluorescence spectrometry : controle and correction of the sample absorption effect., *X Ray Spectrometry*, soumis