Analyse de traces dans le PVDF par fluorescence X et ICP-MS avec ablation laser

M. Bertucci, Ph. Zydowicz

► To cite this version:

M. Bertucci, Ph. Zydowicz. Analyse de traces dans le PVDF par fluorescence X et ICP-MS avec ablation laser. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-853-C4-862. 10.1051/jp4:1996482 . jpa-00254365

HAL Id: jpa-00254365

<https://hal.science/jpa-00254365>

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.

Analyse de traces dans le PVDF par fluorescence X et ICP-MS avec ablation laser

M. Bertucci et Ph. Zydwicz

Elf Atochem, Centre de Recherche Rhône-Alpes, BP. 63, 69493 Pierre Bénite cedex, France

Résumé : La détermination des éléments à l'état de traces dans le Polyfluorure de Vinylidène (PVDF) a un double intérêt : comparer les différents produits du marché et disposer d'éléments chiffrés pour la promotion de ce polymère technique dans le domaine du transport de fluides de haute pureté pour l'électronique. Afin de remplacer l'analyse par voie humide, longue à mettre en oeuvre et génératrice de pollutions (réactifs) ou de pertes d'éléments volatils, une étude a été menée en utilisant les techniques de fluorescence X (FX) et plasma à couplage inductif-spectrométrie de masse (ICP-MS) avec ablation laser. Pour ce faire, des étalons synthétiques préparés à partir de latex de PVDF dopés ont été utilisés pour calibrer les méthodes. Plus de 25 éléments, parmi les plus caractéristiques, ont ainsi été contrôlés.

L'étude a montré la complémentarité des deux techniques. L'ICP-MS est utilisé pour la détermination des éléments plus lourds que le gallium (limites de détection < 1 ppm), tandis que la fluorescence X permet notamment d'accéder aux éléments plus légers (limite de détection ≈ 1 à quelques ppm). La mise au point de programmes de simulation rend en outre possible l'extrapolation des résultats de fluorescence X à d'autres types de polymères ou copolymères.

Abstract : Trace element determination in Polyvinylidene fluoride (PVDF) has two aims : a comparison of commercial products and quantitative data acquisition for the promotion of this technical polymer in the field of electronic high purity fluid transportation. X-ray Fluorescence (XRF) and laser ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) have been used in order to replace the time consuming and likely to pollute (loss of volatiles or reagent contamination) wet chemistry analysis. More than 25 elements have been measured, using synthetic calibration standards.

This work outlines the complementarity of the two techniques. ICP-MS is particularly well suited for the measurement of trace elements with atomic number higher than Ga (detection limits < 1 ppm), whereas x-ray fluorescence is well suited for the analysis of lower atomic number elements (detection limits lie in the low ppm range).

The results can be extrapolated to other polymers, thanks to the implementation of x-ray fluorescence simulation programs.

1. INTRODUCTION

La détermination des éléments à l'état de traces dans le PVDF $(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$ présente un double intérêt : comparer les différents grades du marché et disposer d'éléments chiffrés pour la promotion de ce polymère technique dans le domaine du transport de fluides de haute pureté pour l'électronique.

Afin de remplacer l'analyse par voie humide, longue à mettre en oeuvre et génératrice de pollutions (réactifs) ou de pertes d'éléments volatils, une étude a été menée en utilisant les techniques de fluorescence X et plasma à couplage inductif-spectrométrie de masse (ICP-MS), technique d'analyse élémentaire de traces, basée sur la détection des ions formés dans une torche à plasma d'argon. L'étude des PVDF est abordée avec la technique d'échantillonnage appelée ablation laser, qui permet l'analyse directe du solide massif [1,2,3]. Les fines

particules arrachées à l'échantillon lors de l'impact laser sont transportées par un flux d'argon vers la torche à plasma.

Pour les deux techniques, le problème posé par l'analyse quantitative est celui de l'étalonnage, car il n'existe pas d'étalons certifiés dans le domaine des polymères. Il a donc fallu préparer des étalons "maison" [4] par dopage d'une émulsion de latex.

2. MISE AU POINT DE LA METHODE

2.1 Appareillage expérimental

- Spectromètre séquentiel de fluorescence X SIEMENS SRS 303, avec tube à fenêtre frontale de rhodium.
- Spectromètre ICP-MS FISIONS VG PQ II+ avec système d'ablation laser (Nd-YAG à 1064 nm).

2.2 Préparation des échantillons

Des granulés de PVDF sont pressés à chaud de façon à obtenir des plaques de 4 cm de diamètre et de 0.15 cm d'épaisseur.

2.2.1 Epaisseur critique en fluorescence X

On appelle épaisseur critique l'épaisseur de matière qui contribue pour 99.9% au rayonnement de fluorescence X mesurable. Des couches plus profondes ne pourront alors influencer les résultats que de 0.1%. Le calcul de l'épaisseur critique a été réalisé pour plusieurs éléments caractéristiques (Cf. tableau 1).

Tableau 1 : Epaisseur critique en Fluorescence X.
Effective layer thickness for x-ray fluorescence analysis.

Eléments	Na	Cl	Ca	Ti	Fe	Cu	Sr
Longueur d'onde de la raie $K\alpha_1$ (Å)	11.91	4.728	3.358	2.749	1.936	1.541	0.875
Epaisseur critique	6.9 μm	54 μm	228 μm	437 μm	0.12 cm	0.24 cm	1.2 cm

V = 55 KV - densité PVDF = 1.78

Pour tous les éléments mesurés avec une raie K et qui sont plus lourds que le Fer, on n'est plus dans les conditions d'épaisseur infinie. On montre cependant que pour le cuivre, une épaisseur de 0.15 cm de PVDF contribue encore pour plus de 97% au rayonnement de fluorescence X mesurable. Cet élément reste donc analysé dans des conditions très proches de l'épaisseur infinie. Toutefois, plus le numéro atomique de l'élément deviendra élevé et plus l'écart à cette condition deviendra grand. Pour que les résultats de l'analyse panoramique soient les plus fiables possibles, il est donc nécessaire que l'épaisseur des plaques soit constante. Ceci est le cas, car la presse chauffante est calibrée et la masse de PVDF introduite est toujours identique.

2.3 Choix des éléments de dopage

Pour réaliser une analyse panoramique quantitative, il convient dans un premier temps d'analyser semi-quantitativement les polymères par fluorescence X et ICP-MS, afin de

déterminer les éléments effectivement présents ainsi que leur teneur approximative. Les "éléments de dopage" seront les éléments ainsi détectés, et la gamme d'étalonnage choisie sera dans la gamme des concentrations déterminées par l'analyse semi-quantitative (voir § 2.4.2).

Tableau 2 : Eléments détectés et gammes de concentration (ppm).
Elements measured and concentration ranges (ppm).

Cl (dans les homopolymères)	≤ 3000
Na	100 à 500
Al	≤ 300
Si, S, K	≤ 200
Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, Sn, W, Mo, Pb, I	≤ 20

2.4 Réalisation des dopages

2.4.1 Méthode de dopage

- Elle consiste à doper directement une émulsion de PVDF à l'aide de solutions de référence. Les émulsions dopées sont séchées en étuve, puis broyées au mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Cette poudre est alors pressée à chaud, afin d'obtenir des plaques.

- Des dopages à 25, 50, 75 et 100 ppm ont été réalisés avec une solution Merck multistandards, qui contient 23 éléments à 1000 mg/l. Quelques dopages complémentaires ont été effectués, à l'aide de solutions monoélémentaires Merck pour Si, S, K, Na, Sn, W et Mo. En outre, on ajoute de façon systématique à toutes les préparations 50 ppm de lanthane, élément utilisé comme étalon interne pour la calibration de l'ICP-MS.

2.4.2 Rendement de la méthode.

Afin de vérifier l'efficacité, en terme de rendement $R = C_{\text{mes.}}/C_{\text{théo.}}$, de la méthode de dopage, les plaques de PVDF dopées ont été contrôlées par fluorescence X et ICP-MS en solution.

2.4.2.1 Analyse par fluorescence X : L'analyse par fluorescence X est réalisée en mode semi-quantitatif à l'aide du programme Siemens SemiQuant (SSQ). Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 1.

Figure 1 : Contrôle du rendement de dopage (niveaux 50 et 100 ppm) par FX/SSQ.
Spiking recovery - XRF/SSQ (50 and 100 ppm levels).

La précision de l'analyse semi-quantitative, à ce niveau de concentration, n'étant que de 25 % relatif au mieux, on en déduit que le rendement de dopage est globalement satisfaisant.

2.4.2.2 Analyse par ICP-MS en solution : La vérification du bon rendement de dopage est doublée par une analyse en ICP-MS, après minéralisation et mise en solution (attaque $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) des PVDF dopés (Cf. figure 2).

Figure 2 : Contrôle du rendement de dopage (niveaux 50 et 100 ppm) par ICP-MS.
Spiking recovery - ICP-MS (50 and 100 ppm levels).

Les résultats sont assez homogènes, mais les teneurs au niveau 100 ppm sont systématiquement plus faibles que celles attendues. Le rendement de dopage paraît en outre décroître lorsque le numéro atomique de l'élément augmente.

Ces résultats montrent les limites de l'attaque chimique pour le dosage de traces dans les polymères. En effet, l'échantillon peut être soit incomplètement attaqué, soit former des espèces peu solubles (PbSO_4 par exemple). Cependant, la fluorescence X montrant un bon rendement de dopage et l'ICP une bonne homogénéité après mise en solution, on en conclut que la méthode utilisée est efficace, dans la limite du contrôle réalisé.

2.4.3 Homogénéité des dopages.

L'homogénéité des dopages a été vérifiée par fluorescence X. Pour cela, neuf pastilles de PVDF, dopées au niveau 100 ppm, ont été préparées. Une des pastilles est choisie arbitrairement comme "référence", et les autres pastilles lui sont comparées. Deux éléments, respectivement "léger" et "lourd", Ca et Ga ont été mesurés, avec un temps de comptage de 60 secondes par élément (Cf. tableau 3).

Tableau 3 : Homogénéité des dopages (niveau 100 ppm).
Spiking dispersion (100 ppm level).

	"référence" 1	pastille 2	pastille 3	pastille 4	pastille 5	pastille 6	pastille 7	pastille 8	pastille 9	$\bar{C}$	Ecart type
Ca	100	97.5	96.8	98.8	101	101	99.6	102	98.8	99.5	1.60
Ga	100	100	99.1	98.4	102	101	102	98.4	102	100.3	1.40

2.5 Etalonnage de la Fluorescence X.

Les paramètres sensibles de la technique (tension d'accélération et intensité du tube, filtres, collimateurs, cristaux analyseurs, discrimination, raies caractéristiques, position du pic, position des fonds, temps de comptage) sont optimisés pour chaque élément. On montre qu'il est souhaitable de débiter les comptages par le chlore, puis de poursuivre par le sodium et le magnésium, car l'intensité des raies d'émission de ces éléments évolue en fonction du temps d'irradiation.

2.5.1 Optimisation du temps de comptage

La durée des comptages est optimisée pour un PVDF dopé à 100 ppm. Les temps de comptage sont calculés afin que l'erreur statistique soit voisine de 2%, pour un élément en teneur 100 ppm (Cf. tableau 4).

Tableau 4 : Optimisation des temps de comptage pour la fluorescence X (niveau 100 ppm).
Counting strategy for XRF analysis (100 ppm level).

Eléments	Na	Mg	Cl	Si	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe
Temps de comptage (s)	90 (300)	90 (300)	60	40	60	30	30	60	60	60
Erreur statistique (%)	11.0 (6.0)	5.5 (3.0)	2.5	2.5	1.7	2.1	2.5	0.7	1.4	2.1

Eléments	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Sr	Mo	In	Sn	Ba	W	Tl	Pb	Bi
Temps de comptage (s)	40	25	30	20	20	20	20	80	80	60	50	60	45	30
Erreur statistique (%)	1.2	1.3	0.6	1.1	1.1	1.0	1.7	4.2	2.2	3.3	1.8	1.5	1.4	1.4

2.5.2 Droites d'étalonnage, limites de détection $L_D[3\sigma]$ et de quantification $L_Q[10\sigma]$

On obtient pour tous les éléments d'intérêt des droites d'étalonnage assez peu dispersées (Cf. tableau 5). Seul l'aluminium n'a pu être étalonné, car une partie de l'aluminium détecté provient d'une pollution par les plaques qui servent au pressage des PVDF.

Tableau 5 : Sensibilité, dispersion, limites de détection $L_D[3\sigma]$ et de quantification $L_Q[10\sigma]$ en fluorescence X.
Sensitivity, dispersion, limits of detection $L_D[3\sigma]$ and quantification $L_Q[10\sigma]$ for XRF analysis.

Eléments	Sensibilité (cps/ppm)	Ecart type (ppm)	temps de comptage (s)	Limite de détection L_D (ppm)	Limite de quantification L_Q (ppm)
Na	0.15	38	90 (300)	15 (8.2)	50 (27)
Mg	0.36	9.2	90 (300)	6.0 (3.0)	20 (10)
Cl	1.2	10.7	60	2.6	8.6
Si	1.0	5.4	40	2.2	7.3
S	1.5	12.8	60	1.3	4.3
K	1.3	4.4	30	3.2	10
Ca	1.3	4.3	30	2.5	14
Cr	7.9	3.6	60	1.4	4.7
Mn	2.9	3.6	60	1.6	5.3
Fe	1.3	4.2	60	2.2	7.3
Co	5.8	2.9	40	1.4	4.6
Ni	7.8	2.6	25	1.5	5.0
Cu	10.4	3.3	30	1.2	4.0
Zn	13.5	2.3	20	1.2	4.0
Ga	14.5	2.2	20	1.2	4.0
Sr	26.3	1.6	20	1.2	4.0
Mo	30.3	2.9	20	1.4	4.6
In	0.4	1.9	80	5.1	17
Sn	1.0	3.1	80	4.4	14
Ba	0.8	1.6	60	3.6	12
W	3.5	3.6	50	3.2	11
Tl	7.6	1.5	60	2.0	6.6
Pb	10.4	1.9	45	1.8	6.0
Bi	10.4	4.9	30	1.9	6.3

2.5.3 Incertitude sur les résultats

Afin d'estimer l'incertitude sur la mesure des éléments, sept pastilles découpées dans différentes plaques de PVDF ont été analysées. Les résultats obtenus, au seuil de probabilité $p=0.05$ (95%), avec deux comptages par échantillon inconnu sont regroupés dans le tableau 7, pour les éléments les plus caractéristiques.

Tableau 7 : Incertitude sur les teneurs en éléments les plus caractéristiques.
Dispersion for the most characteristic elements.

Eléments	Gamme de teneurs (ppm)	Intervalle de confiance (ppm)	Erreur relative (%)
Cl	60	± 12	20
	2000	± 16	1
S	30	± 7.0	23
	150	± 9.0	6
K	30	± 16	53
	180	± 7.0	4
Na	400	± 140	35
Si	40	± 7.0	17
Cr	10	± 1.5	15
Fe	7	± 1.5	20
Cu	7	± 2.0	28

2.6 Etalonnage de l'ICP-MS

2.6.1 Domaine d'application

L'analyse quantitative de traces par spectrométrie ICP-MS peut être perturbée, pour les éléments de masse inférieure à 80, par des phénomènes de pollutions ou d'interférences spectrales. Cette technique n'est donc appliquée que pour les éléments de masse supérieure à 80.

2.6.2 Coefficients de réponse

L'analyse quantitative par ICP-MS nécessite de connaître les valeurs des coefficients de réponse des éléments à doser par rapport à l'étalon interne choisi. Cet étalon interne a par convention un coefficient de réponse de 1. Si les coefficients de réponse sont généralement voisins de 1 pour la plupart des éléments en solution, ils peuvent varier dans de fortes proportions dans le cas de solides. Pour le PVDF, les coefficients sont estimés à partir de plaques dopées à 100 ppm, en utilisant le lanthane en teneur 50 ppm comme étalon interne (Cf. tableau 8).

Tableau 8 : Coefficients de réponse pour le PVDF en ICP-MS/laser.
Calibration coefficients for PVDF - ICP-MS/laser ablation.

Eléments	C	S	Ga	Sr	Mo	Cd	Sn	In	Ba	W	Hg	Tl	Pb	Bi
Coefficients de réponse	0.01	0.3	0.95	1.2	1.2	0.75	1.1	1.0	1.2	1.2	0.5	0.9	0.7	0.9

Les teneurs mesurées avec les coefficients précédemment calculés et les écarts types sur trois mesures, pour des étalons dopés à 25 et 100 ppm, ainsi que les limites de détection $L_D[3 \sigma]$ et de quantification $L_Q[10 \sigma]$ sont alors (Cf. tableau 9) :

Tableau 9 : Dispersion, limites de détection $L_D[3 \sigma]$ et de quantification $L_Q[10 \sigma]$ en ICP-MS/laser.
Dispersion, limits of detection $L_D[3 \sigma]$ and quantification $L_Q[10 \sigma]$ for ICP-MS/laser ablation.

Eléments	Dopage à 25 ppm	Dopage à 100 ppm	Limite de détection L_D (ppm)	Limite de quantification L_Q (ppm)
S	-	102 ($\sigma = 3.0$)	1.7	6
Sr	28 ($\sigma = 2.5$)	126 ($\sigma = 10$)	0.3	1
Mo	-	118 ($\sigma = 3.0$)	0.7	2
Cd	23 ($\sigma = 5.0$)	123 ($\sigma = 20$)	0.3	1
In	-	129 ($\sigma = 10$)	0.3	1
Sn (118)	-	104 ($\sigma = 6.0$)	1.0	3
Ba	21 ($\sigma = 3.0$)	89 ($\sigma = 8.0$)	0.6	2
W	-	109 ($\sigma = 3.0$)	0.3	1
Tl	34 ($\sigma = 5.0$)	117 ($\sigma = 15$)	0.7	2
Pb	28 ($\sigma = 3.0$)	83 ($\sigma = 10$)	0.7	2
Bi	23 ($\sigma = 3.0$)	118 ($\sigma = 35$)	0.3	1

2.6.3 Influence de la matrice sur les coefficients de réponse

Afin de contrôler l'influence de la matrice PVDF, une estimation des coefficients de réponse est effectuée pour un étalon de verre (NIST 612), à teneur certifiée pour certains métaux. Pour les éléments communs entre le PVDF dopé et le verre étalon, soit Sr, Ba, Tl et Pb, les coefficients de réponse ont des valeurs très proches de celles calculées pour le PVDF. On en conclut, en extrapolant ces résultats aux autres éléments, que le PVDF ne génère pas d'effets de matrice notables en ICP-MS.

2.6.4 Conclusion

L'analyse quantitative de traces de métaux lourds ($m/z > 80$) dans le PVDF par spectrométrie ICP-MS avec ablation laser permet d'atteindre les niveaux de performance suivants :

- Limites de détection de l'ordre de la ppm.
- Limites de quantification de l'ordre de quelques ppm.
- Dosage de traces à ± 10 % au niveau 100 ppm et à ± 25 % au niveau 20 ppm.

2.7 Exemple d'analyse panoramique pour un homopolymère

La carte d'identité élémentaire d'un homopolymère de type KYNAR® est fournie à titre d'exemple (Cf. tableau 10) :

Tableau 10 : Analyse panoramique d'un PVDF de type KYNAR®.
Multi-element analysis of a KYNAR®-PVDF.

Eléments	Cl	Na	Mg	Si	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Teneur moyenne (ppm)	2230	55	<10	48	25	30	<14	8	<1.5	8	<4.5	<1.5	6
Intervalle de confiance à 95 % (ppm)	± 16	± 20	-	±7	± 7	± 15	-	± 1	-	± 1.5	-	-	± 1
Technique	FX	FX	FX	FX	FX	FX	FX	FX	FX	FX	FX	FX	FX

Eléments	Zn	Ga	Sr	Mo	Cd	In	Sn	Ba	W	Tl	Pb	Bi
Teneur moyenne (ppm)	<4	<1.5	<1	<2	<3	<1	<3	<1	<1	<1	<2	1
Intervalle de confiance à 95 % (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Technique	FX	FX	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS

3. APPLICATION A DES COPOLYMERES CHLOROFLUORES : $(C_2F_2H_2)_n-(C_2F_3Cl)_m$

3.1 ICP-MS/laser

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.6.3, l'ICP-MS est peu sensible à l'effet de matrice. De ce fait, les coefficients de réponse déterminés pour le PVDF sont conservés pour les copolymères chlorofluorés.

3.2 Fluorescence X

La fluorescence X, contrairement à l'ICP-MS, est sensible à l'effet de matrice. Par conséquent, il faudra pour chaque élément apporter une correction qui tiendra compte de cet effet. Les coefficients de correction ont été déterminées de façon théorique pour un copolymère chlorofluoré à 8 % pondéral de C_2F_3Cl , grâce à un programme développé dans le laboratoire [5]. L'effet du chlore est représenté dans la figure 3:

Figure 3 : Variation des coefficients de correction avec le numéro atomique.
Correlation between correction coefficients and atomic numbers.

3.2.1 *Éléments mesurés avec une raie K*

Le chlore introduit une discontinuité importante. Il faut appliquer à l'intensité mesurée pour le copolymère un coefficient de correction $1/R_c$, avec $R_c = I_{\text{copo}}/I_{\text{PVDF}}$:

- Éléments $Z < 17$, $R_c = -3.895 \cdot 10^{-3} Z + 1.044$
- Éléments $Z > 17$ (< 49), $R_c = -9.918 \cdot 10^{-4} Z + 0.849$

3.2.2 *Éléments mesurés avec une raie L*

Quelque soit Z (> 49), $R_c = I_{\text{copo}}/I_{\text{PVDF}} = -6.491 \cdot 10^{-4} Z + 0.865$

4. COMPARAISON DES TECHNIQUES DE FLUORESCENCE X ET D'ICP-MS/LASER

4.1 Avantages et inconvénients de l'ICP-MS

4.1.1 *Avantages*

- L'ICP-MS avec ablation laser permet d'obtenir des limites de détection très basses (1 ppm) pour les éléments de masse élevée. La caractérisation des PVDF pour le marché du transport ou stockage de fluides de haute pureté est ainsi facilitée. Par ailleurs, cette technique nécessite peu d'échantillon (environ 1g).

4.1.2 *Inconvénients*

- L'analyse par ICP-MS avec ablation laser est très sensible à l'hétérogénéité des échantillons, ce qui conduit à des incertitudes importantes sur les déterminations.
- L'utilisation d'un étalon interne pour palier les variations de la quantité de matière ablatée est délicate. L'isotope ^{13}C apparaît comme la solution idéale car le carbone est présent naturellement et de façon homogène dans le PVDF. Néanmoins, l'utilisation d'un élément à l'état de trace (^{139}La) conduit à de meilleurs résultats quantitatifs qu'avec un isotope faible d'un élément majeur. Mais il faut pour cela incorporer artificiellement l'étalon interne, ce qui implique des manipulations complémentaires et des risques de pollution.
- Le domaine d'application optimal de l'ICP-MS est le dosage d'éléments de masse supérieure à 70-80. En effet, la zone des éléments légers est plus riche en interférences, ce qui rend délicat le dosage de traces.

4.2. Avantages et inconvénients de la fluorescence X

4.2.1 *Avantages*

- La fluorescence X présente l'avantage de permettre l'analyse de la presque totalité des éléments d'intérêt. Bien que la sensibilité pour les éléments légers soit relativement faible, l'analyse de ces éléments reste cependant possible.
- Pour des éléments en teneur 100 ppm et éventuellement 50 ppm, l'analyse semiquantitative panoramique (SSQ) fournit en première approximation des résultats très acceptables, à 25 % relatif près.

4.2.2 Inconvénients

- La fluorescence X n'est pas vraiment une technique d'analyse d'ultra-traces, les seuils de détection et de quantification sont plus élevés qu'en ICP-MS.
- Plusieurs grammes de produit sont nécessaires pour confectionner une pastille.

5. CONCLUSION

Une procédure a été établie pour le dosage par spectrométrie de fluorescence X et plasma à couplage inductif-spectrométrie de masse avec ablation laser, des éléments à l'état de traces dans le PVDF.

Des étalons synthétiques, préparés à partir de latex de PVDF dopés, ont été utilisés pour calibrer les méthodes. Plus de 25 éléments, parmi les plus caractéristiques, ont pu être ainsi contrôlés.

L'étude a montré la complémentarité des deux techniques. L'ICP-MS est utilisée pour la détermination des éléments plus lourds que le gallium (limites de détection < 1 ppm), tandis que la fluorescence X permet notamment d'accéder aux éléments plus légers (limites de détection ≈ 1 à quelques ppm).

La mise au point, dans le laboratoire, de programmes de simulation rend en outre possible l'extrapolation des résultats de fluorescence X à d'autres types de polymères ou copolymères.

Références

- [1] Booth P., McLeod C., *Mikrochim. Acta*, **III** (1989) 283
- [2] Marshall J., Franks J., *Anal. Proc.*, **27** (1990) 240
- [3] Marshall J., Franks J., Tye C., Abell I., *J. Anal. At. Spectrom.*, **6** (1991) 145
- [4] Fordham P., Gramshaw J., Castle L., Crews H., Thompson D. Parry S., McCurdy E., *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995) 303
- [5] Bertucci M., *Spectra* 2000, **170** (1993) 28