PREMIER CHAPITRE

La Spectrométrie de Fluorescence X Généralités - Analyse de particules atmosphériques déposées sur filtres

I - DEFINITION - PRINCIPE

L'analyse chimique par spectrométrie de rayons X est basée sur le fait que les éléments émettent des radiations caractéristiques quand ils sont soumis à une excitation appropriée. L'émission des spectres des radiations X peut être induite de deux façons :

- soit par l'impact de particules accélérées telles que les électrons, les protons, les particules alpha ou autres ions.

- soit par l'impact de radiations provenant d'un tube à rayons X ou d'une source radioactive.

Quand un photon X d'énergie suffisante interagit avec un atome, plusieurs phénomènes se produisent. Une interaction entre l'entité incidente et un atome implique le transfert de l'énergie du photon à celle d'un électron de l'atome, résultant en une éjection de ce dernier. La distribution électronique est alors hors équilibre et en un temps très court l'atome revient à son état fondamental par transitions des électrons de couches externes vers les couches internes. Un tel transfert électronique représente une perte d'énergie potentielle de l'atome et cette énergie réapparaît en un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre deux couches. Deux phénomènes peuvent alors intervenir :

- le photon X s'échappe de l'atome et constitue une radiation caractéristique de ce dernier, c'est à dire une émission de fluorescence ;

- L'excès d'énergie résultant d'une transition électronique peut également servir à éjecter un électron plus externe. Ce dernier phénomène est appelé effet Auger.

I-1 EXPRESSION DE L'INTENSITE DE LA FLUORESCENCE PRIMAIRE

Considérons (figure 1) un spécimen homogène s d'épaisseur h, contenant l'élément fluorescent i à la concentration Ci. Le faisceau primaire d'excitation, d'intensité I_λ, est présumé être parallèle et incident avec l'angle φ_1 ; la radiation fluorescente est observée à l'angle d'émergence φ_2 défini par un collimateur. Les intensités sont exprimées en photons s^{-1} par unité de section.

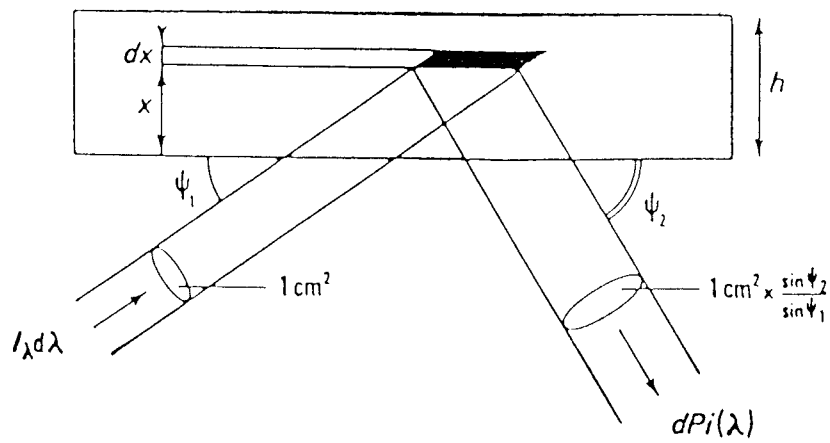

Figure 1 : Facteurs pour le calcul de la fluorescence primaire

L'intensité Pi d'une radiation de fluorescence d'un élément i, par exemple $K_{\alpha 1}$ (un photon $K_{\alpha 1}$ correspondant à la transition d'un électron de la couche atomique L_{III} vers la couche K) , dépend des facteurs suivant :

1) L'intensité primaire I_x^λ atteignant la profondeur x et qui dépend de l'intensité initiale, des caractéristiques d'absorption par la matrice et de l'angle de pénétration :

$$I_x^{\lambda} = I_{\lambda} \exp(-\mu_{s,\lambda}\, \rho \frac{x}{\sin \varphi_1})$$

où $\mu_{s,\lambda}$ est le coefficient d'absorption massique du spécimen à la longueur d'onde λ ; ρ est la densité du matériau.

2) La fraction de la radiation primaire qui est absorbée dans l'élément d'épaisseur dx et de profondeur x :

$$\mu_{s,\lambda}\, \rho \frac{dx}{\sin \varphi_1}$$

Mais seule la fraction $C_i\, \mu_{i,\lambda}/\mu_{s,\lambda}$ est absorbée par l'élément fluorescent de coefficient massique $\mu_{i,\lambda}$. Alors, l'absorption par l'élément i dans l'élément d'épaisseur dx et de profondeur x est représentée par:

$$Ci\, \mu_{i,\lambda}\, \rho \frac{dx}{\sin \varphi_1}$$

3) L'émission de la radiation de fluorescence K_α est obtenue en multipliant le nombre des photons absorbés par le facteur d'excitation Ei :

$$Ei = \frac{r_k - 1}{r_k}\, \omega_k\, g_{k\alpha}$$

Ei étant le produit des trois probabilités suivantes (pour une radiation analytique K_α ou K_β) :

- probabilité que les photons incidents ionisent un atome sur le niveau K,

- probabilité que le site vacant créé sur K soit rempli par un électron provenant de la couche L,
- probabilité que le photon $K_{\alpha 1}$ soit émis par rapport aux autres radiations de la série K.

4) La radiation fluorescente est émise uniformément dans toutes les directions de l'espace et la fraction qui passe dans le collimateur et le détecteur est $d\Omega/4\pi$, où $d\Omega$ est l'angle solide défini par le collimateur.

5) La radiation fluorescente λ_i émise dans la direction du collimateur est à son tour atténuée par le « chemin » $x/\sin\varphi_2$ dans le spécimen, et la fraction transmise est :

$$\exp(-\mu_{s,\lambda i}\, \rho \frac{x}{\sin \varphi 2})$$

où $\mu_{s,\ \lambda i}$ est le coefficient d'absorption massique du spécimen à la longueur d'onde caractéristique λ_i.

6) Un facteur additionnel $G = \sin\varphi_1/\sin\varphi_2$ doit être appliqué pour ajuster l'intensité à l'unité de section du faisceau émergent.

L'intensité $dPi(\lambda, x)$ est le produit de ces différents facteurs ; définissant :

$$q = \frac{\sin \varphi 1}{\sin \varphi 2} * \frac{d\Omega}{4\pi}$$

et en réarrangeant les termes, on a :

$$dPi(\lambda,x) = q\ Ei\ Ci\ \frac{\rho}{\sin\varphi 1}\ \mu_{i,\lambda}\ I_\lambda\ d\lambda\ \exp\left[-\rho x\left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin\varphi 1} + \frac{\mu_{s,\lambda i}}{\sin\varphi 2}\right)\right] dx$$

Intégrant de x = 0 à x = h et de λ_0 à $\lambda_{abs,i}$, l'intensité totale intégrée est :

$$\boxed{Pi = q\ Ei\ Ci \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \left\{1-\exp\left[-\rho h\left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin\varphi 1} + \frac{\mu_{s,\lambda i}}{\sin\varphi 2}\right)\right]\right\} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + G\mu_{s,\lambda i}} \quad (1)}$$

Cette dernière équation est l'expression générale de l'intensité de fluorescence primaire d'un élément i pour un échantillon d'épaisseur h, que l'on écrira dorénavant I_h.

I-2 PROBLEME DE L'EPAISSEUR DE L'ECHANTILLON

Rappelons que dès 1956, Liebhafsky et Zemany (38) ont étudié l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur l'intensité de fluorescence primaire :

Afin de simplifier les formules, considérons une excitation monochromatique de longueur d'onde λe ; en reprenant l'équation (1) on obtient :

$$\boxed{I_h = \frac{q}{\sin\varphi 1}\ C_i(1-e^{-k})\ \frac{E_i \mu_{i,\lambda e} I_{\lambda e}}{\mu^*} \quad (2)}$$

où $k = \rho.\ h\ .\left[\frac{\mu_{s,\lambda e}}{\sin\varphi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda i}}{\sin\varphi_2}\right] = \rho.\ h\ .\mu^*$ avec $\mu^* = \left[\frac{\mu_{s,\lambda e}}{\sin\varphi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda i}}{\sin\varphi_2}\right]$

Comparativement à l'intensité mesurée pour le même échantillon mais infiniment épais que l'on définit par I_∞, on montre que $I_h/I_\infty = 1-e^{-k}$.

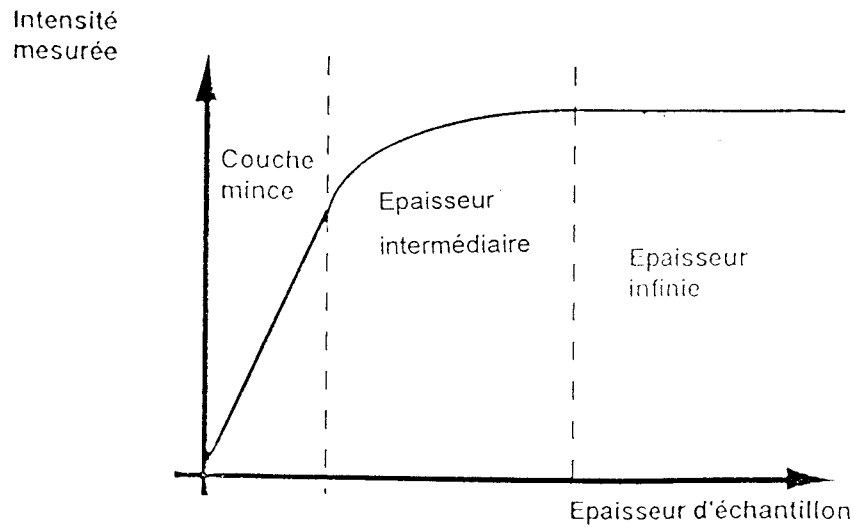

Figure 2 : Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur l'intensité mesurée.

- une première zone où la réponse est linéairement croissante avec l'épaisseur (zone correspondant à la « couche mince »), et donc $k < 0.1$.

- à l'opposé, une zone où la réponse reste constante (zone « d'épaisseur infinie »). On a alors $I_h/I_\infty > 0.99$ et $k > 6.91$.

(Nous remarquerons qu'en adoptant $I_h/I_\infty = k$, on commet une erreur de 1% pour $k = 0.02$ et de 5% pour $k = 0.1$).

- entre les deux, une région où l'augmentation de l'intensité mesurée n'est pas régulière avec l'épaisseur. Cette zone n'est que très difficilement exploitable. Il est donc fortement déconseillé de doser des échantillons dits "d'épaisseur intermédiaire" pour lesquels il est nécessaire de développer des méthodes de correction prenant en compte cet effet d'épaisseur. Ce sont les méthodes, particulièrement fastidieuses, de Leroux et Mahmud (36), Salmon (50)...

II - LES ECHANTILLONS MASSIFS

II-1 DEFINITION

La théorie définit un échantillon comme infiniment épais lorsque h est suffisamment grand pour rendre le terme exponentiel de l'équation (1) négligeable comparé à l'unité. On a alors l'équation suivante exprimant l'intensité de fluorescence primaire :

$$I_\infty = q\ Ei\ Ci \int_{\lambda_o}^{\lambda_{abs,i}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + G\mu_{s,\lambda i}} \quad (3)$$

Les rayons X excitateurs sont absorbés dans l'échantillon, dont on peut avoir une idée de l'épaisseur à l'aide d'un calcul approximatif par application de la loi de Beer-Lambert : $Ix = Io \exp(-\frac{\mu}{\rho} \rho x)$ pour 99% d'absorption (I=0,01Io), pour la longueur d'onde la moins pénétrante et pour la matrice la plus absorbante du domaine de composition analysé.

En pratique l'épaisseur infinie est atteinte lorsque un peu plus d'échantillon ou un radiateur de l'élément considéré n'augmente pas l'intensité mesurée.

II-2 QUALITE DES ECHANTILLONS

Quel que soit le type du spécimen massif à analyser, il est important de souligner que la qualité de la préparation est toute aussi importante que la qualité des mesures :

- l'épaisseur doit être suffisante afin que l'on se situe dans la zone où la réponse (intensité) reste constante (cf. figure 2) : épaisseur infinie ;

- l'homogénéité doit être telle que toutes les fractions de volume aient la même composition ;
- dans le cas d'analyse de poudres, la granulométrie doit être suffisamment fine afin de satisfaire les conditions d'un matériau dense homogène et d'assurer une reproductibilité dans les mesures ;
- la surface doit être plane et lisse, sans aucune altération, car des irrégularités telles que des rayures induisent des effets d'ombre et d'éloignement préjudiciables à la qualité de l'analyse (surtout pour les éléments légers).

II-3 LES EFFETS INTERELEMENTS

Outre les différents effets perturbateurs cités ci dessous et liés uniquement à la présentation des échantillons, d'autres effets inévitables et néanmoins importants, perturbent l'analyse d'échantillons épais et homogènes. Ces effets sont essentiellement influencés par la composition de l'échantillon lui-même. Chaque élément analysé subit en fait un ou plusieurs effets de la part des autres éléments constituant la matrice (absorption et/ou exaltation).

L'analyse d'échantillons inconnus repose sur l'équation de base (1), exprimant la relation entre l'intensité de fluorescence et la composition. Mais en pratique, l'inversion de cette relation pour obtenir la composition comme une fonction de l'intensité est impossible dans la mesure où on ne peut pas prédéterminer, ni théoriquement ni pratiquement, les coefficients μ_s (la composition étant inconnue pour l'échantillon à analyser);

S'il n'y avait aucune interaction des rayonnements avec la matrice, l'intensité I_∞ mesurée serait proportionnelle à la concentration Ci et nous aurions la relation idéale I_∞=kCi, mais en réalité la matrice intervient de deux façons :

- l'effet d'absorption : c'est le phénomène le plus important ; il est toujours présent et, proportionnellement, est la contribution majeure des effets interéléments (Vié le Sage (60)).

Cet effet est pris en compte dans la relation de l'intensité de la fluorescence primaire, équation (1) ou (3), (coefficient d'absorption de la matrice pour un élément i).

- l'effet de renforcement ou d'exaltation : toute radiation de fluorescence d'un élément j d'énergie supérieure à la discontinuité de l'élément analysé i est excitatrice de ce dernier. Cela revient à considérer une source d'une part interne à l'échantillon et d'intensité variable puisqu'elle dépend de la concentration de l'élément j. Le phénomène d'exaltation est donc aussi fonction de la composition de l'échantillon.

III - ECHANTILLONS EN COUCHES MINCES

III-1 DEFINITION-EQUATION

La définition d'une couche mince correspond, contrairement à un échantillon épais, à une valeur de l'épaisseur h très petite dans l'équation (1). La parenthèse de cette équation est alors de la forme 1-exp(-ε) et est approximativement égale à ε. L'intensité de fluorescence primaire devient donc :

$$I_{CM} = \frac{q.Ei}{\sin\varphi_1} \rho\, h\, Ci \int_{\lambda_o}^{\lambda_{abs,i}} \mu_{i,\lambda}\, I_\lambda\, d\lambda \quad (4)$$

I_{CM} étant l'intensité de fluorescence d'un élément i pour un échantillon en couche mince.

La masse mi de l'élément fluorescent par unité de surface est : mi = ρ h Ci.

Si on définit :

$$Gi = \frac{q.Ei}{\sin\varphi_1} \int_{\lambda_o}^{\lambda_{abs,i}} \mu_{i,\lambda}\, I_\lambda\, d\lambda$$

comme une constante propre à l'élément fluorescent et aux conditions expérimentales, et ne dépendant pas de l'échantillon, l'équation (4) devient : I_{CM} = Gi mi .

Ceci implique une relation linéaire entre l'intensité de fluorescence et la concentration de l'élément fluorescent.

La couche mince serait dans l'absolu une monocouche atomique. En réalité, on peut vérifier expérimentalement (Losno et al. (41)) que la notion de couche mince s'applique jusqu'à

plusieurs microns d'épaisseur pour des dépôts de particules selon les éléments analysés. Ainsi pour des matrices se rapprochant de celles des aérosols d'origine crustale, l'épaisseur de la couche mince varierait de 0.2 à 0.4 µm pour l'aluminium, de 2 à 6 µm pour le calcium (Losno et al. (41)).

III-2 PROBLEME POSE PAR LA TRANSPARENCE DES COUCHES MINCES

Un des problèmes potentiels concernant l'analyse d'une couche mince par un spectromètre de fluorescence X réside en sa quasi transparence vis-à-vis des rayons X excitateurs émis par la source. Les plus énergétiques d'entre eux passent au travers de l'échantillon et irradient par conséquent l'arrière du filtre. Il s'ensuit une possible fluorescence de tous les matériaux constituant le spectromètre : cassette porte-échantillons, passeur, éventuellement moteur de rotation et capot. Il est évident que tous ces matériaux contiennent suffisamment de matière, de composition variée qui apportera ainsi un signal qui, ne serait-ce que sur une membrane vierge (cf. figure (3)), est loin d'être acceptable pour une recherche multi-élémentaire avec des seuils de détection performants.

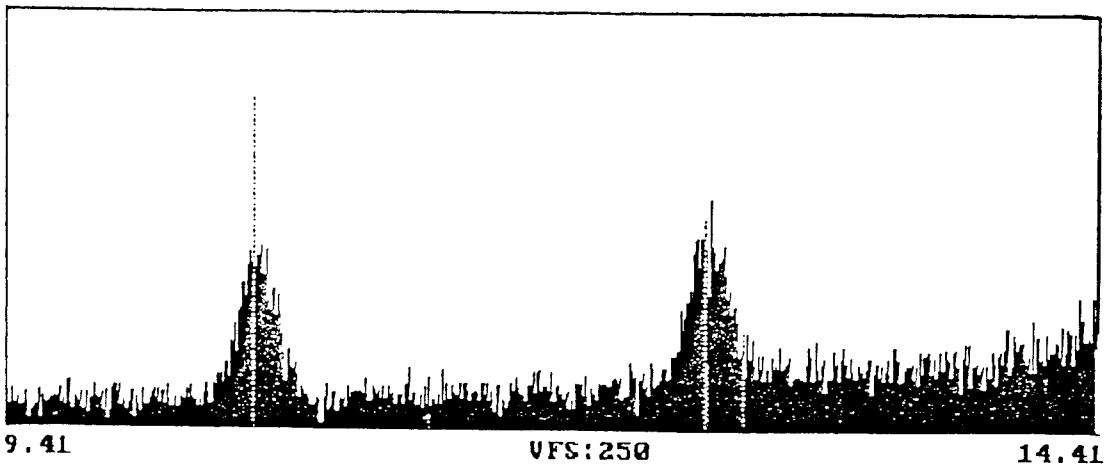

Figure (3) : Spectre d'un filtre vierge où l'on peut remarquer les raies du plomb provenant de la fenêtre du capot de l'appareil (spectromètre dispersif en énergie : BAIRD EX 6000).

Nous avons donc été contraints d'étudier un moyen de s'affranchir de ces rayonnements parasites par l'ajout d'un cache ou masque, destiné à les éliminer.

On détermine les seuils de détection (m_{lim}) par la formule classique de Gilfrich et al. (22) :

$$m_{lim} = m_s \frac{3\sqrt{N_0}}{N_S - N_0} \qquad (5) \qquad \text{où :}$$

- ms est la densité massique de l'élément fluorescent dans le standard ($\mu g\ cm^{-2}$) ;
- N_0 est le nombre de photons mesurés sous le pic pour un temps t d'analyse (intensité du fond) ;
- N_S - N_0 est l'intensité nette (le nombre de photons mesurés sur le pic pour un même temps t moins celui du fond) ;

Les performances d'une méthode spectroscopique résident donc essentiellement dans l'optimisation du rapport "pic net"/"fond spectral" ; il est donc nécessaire de prendre en considération plusieurs facteurs :

- le pic net sera d'autant plus intense que l'efficacité de la source excitatrice sera optimisée. Pour ce faire, il faut choisir une source avec des radiations caractéristiques (K ou L) qui soient d'énergie juste supérieure aux seuils d'excitation des éléments à analyser ;
- par contre, la minimisation du bruit de fond, sous-jacent au pic, ne peut s'effectuer que si l'on prend principalement en considération, à la fois les propriétés de diffusion, d'absorption et la forme du "cache arrière".

Rappelons pour cela les grandes tendances des matériaux en tant que diffuseurs des rayons X :

- le rayonnement diffusé est celui du rayonnement de freinage continu du tube excitateur. Il dépend donc de divers critères dont la nature de l'élément cible, le type de tube (frontal ou latéral), l'épaisseur de la fenêtre en béryllium et la répartition de puissance (kV et mA) appliquée.

- pour une longueur d'onde donnée, on peut généralement considérer que la diffusion augmente en fonction du numéro atomique de l'atome ; cependant l'absorption augmente dans des proportions plus importantes contrecarrant ainsi l'effet de la diffusion. En d'autres termes on se doit de choisir un cache fabriqué de préférence en un matériau "lourd".

Nous avons illustré ces considérations par des mesures comparatives (c'est à dire pour des conditions d'excitation et d'analyse identiques) portant sur une membrane vierge et faisant intervenir des caches arrière constitués de divers matériaux : du polycarbonate (carbone, oxygène et hydrogène), différents métaux comme du cuivre ou de l'argent. La figure (4) montre les spectres qualitatifs obtenus, superposés avec une même échelle d'intensité afin de permettre la comparaison directe des distributions spectrales diffusées en fonction de la nature des caches.

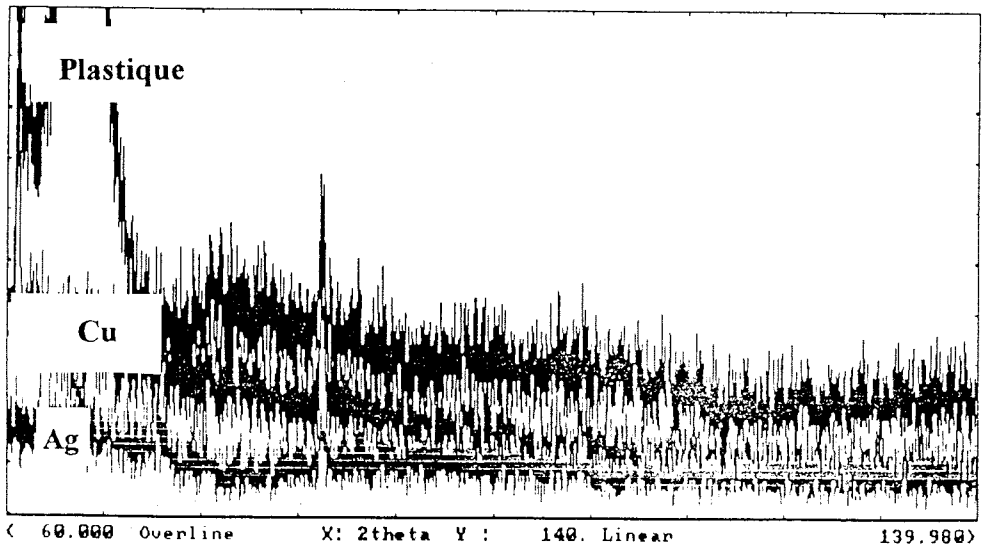

Figure (4) : Importance du bruit de fond en fonction de la nature du cache (région : Zinc Kα, Potassium Kα).

Les spectres correspondants permettent bien de confirmer qu'un bruit de fond plus faible est associé à un numéro atomique plus élevé du matériau employé pour le cache.

Néanmoins, le choix définitif d'un matériau de fabrication de caches "arrière" doit intégrer d'autres critères, comme par exemple :

- la composition du cache ne doit pas faire intervenir un des futurs éléments à analyser ;
- le spectre de fluorescence du cache ne doit pas gêner, ou le moins possible, les raies à mesurer pour les éléments d'intérêt ;
- le cache doit être d'un coût faible afin de ne pas être pénalisant si l'on dispose d'un passeur de plusieurs dizaines d'échantillons, car chaque cassette porte-échantillon devra avoir un cache. De plus, il faudra pouvoir disposer de plusieurs caches, strictement purs, et équivalents vis à vis de la diffusion et de la fluorescence des contaminants internes ;
- la fabrication doit être aisée et permettre de s'adapter aux dimensions des portes-échantillons des divers spectromètres.

On voit bien que le choix peut sembler difficile à faire. Selon les critères spectroscopiques, il serait judicieux de choisir l'élément constitutif de l'anticathode du tube lui-même dans la mesure où il n'apportera pas de gène supplémentaire en tant qu'interférence de raies. Le rhodium qui est considéré maintenant comme l'anode "universelle" serait un bon choix. Il est relativement lourd, donc donnant lieu à un fond faible et n'apportera bien évidemment pas de gêne supplémentaire. Un seul problème pour l'employer sous forme de cache(s) massifs(s) peut constituer un obstacle : son prix (environ 1MF le kg). De plus, son emploi en métallisation de surface sur un cache support constitué d'un autre matériau (et en épaisseur conséquente afin de bien absorber les raies énergétiques potentiellement gênantes) est extrêmement difficile. En effet, il faudrait près de 600 μm de rhodium pour absorber, sous un angle de 45°, le rayonnement Kα du tungstène, 50 μm seulement si on ne dépasse pas l'étain et 17 μm pour celui du Zinc.

Nous avons donc recherché un autre métal financièrement plus abordable mais répondant cependant le mieux possible aux critères requis : l'argent. Il coûte environ 1kF/kg pour une pureté de 99,9% voire 99,99%, il peut être usiné ou métallisé facilement. Il sera malheureusement gênant pour l'analyse du chlore en raie $K_{\alpha_{1,2}}$.

Il faut faire attention cependant à ce qu'un seul lingot de départ ou un même lot de lingots serve bien à la fabrication de tous les caches, afin de garantir autant de spectres X strictement identiques. De plus, une conservation et un entretien minutieux de ces caches est nécessaire dans la mesure où l'argent s'oxyde et noircit facilement. Néanmoins, même si l'argent ne possède pas que des qualités, il constitue un excellent compromis. Pour des applications différentes, un autre matériau aurait pu être choisi.

La forme du "cache" a également son importance et a été étudiée afin d'apporter une diffusion minimale sous le pic analytique. Ainsi, une forme creuse, positionnant le matériau constitutif le plus loin possible de la membrane du filtre, diffuse un fond plus faible qu'une forme pleine directement placée derrière la couche mince. La figure (5) illustre bien ce phénomène (masque plein ou masque creux).

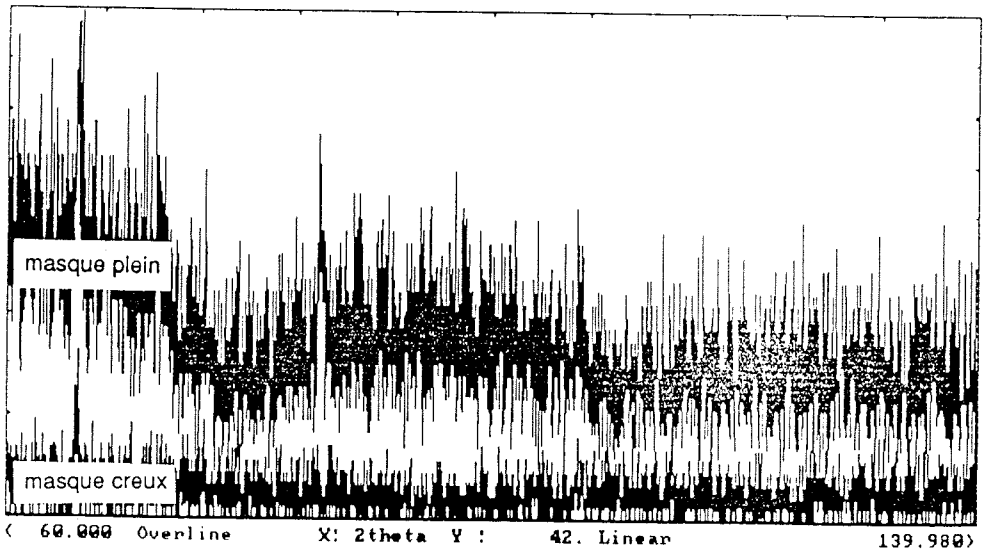

Figure (5) : Influence de la forme du cache argent sur l'intensité du bruit de fond (région des éléments de transition: entre 4,6 keV et 8,7 ke v).

La figure (6) représente le spectre d'un filtre vierge analysé avec un cache argent placé à l'arrière obtenu par un spectromètre dispersif en énergie à détecteur Si(Li). Nous pouvons constater que, contrairement au spectre du même échantillon sans cache (figure (3)), les raies parasites telles que celles du plomb ne sont plus visibles ; ceci confirme la nécessité d'utiliser un cache "arrière" lors d'une analyse d'échantillon en couche mince.

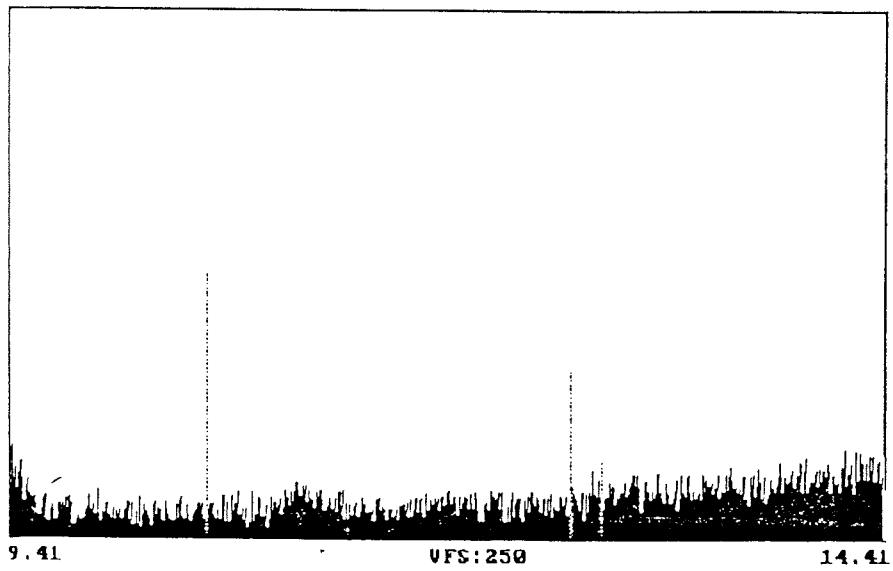

Figure (6) : Spectre d'un filtre vierge avec cache en argent
(spectromètre dispersif en énergie : BAIRD EX 6000).

III-3 VERIFICATION DE L'ETAT DE COUCHE MINCE

III-3-a Procédure

Nous avons vu auparavant (chapitre I-2), que l'intensité de fluorescence primaire d'un échantillon d'épaisseur h peut s'écrire, pour une excitation monochromatique λe :

$$I_h = \frac{q}{\sin\varphi_1} C_i(1-e^{-k}) \frac{E_i \mu_{i,\lambda e} I_{\lambda e}}{\mu^*}$$

de la même façon, l'intensité de fluorescence d'un échantillon infiniment épais est :

$$I_\infty = \frac{q}{\sin\varphi_1} C_i \frac{E_i \mu_{i,\lambda e} I_{\lambda e}}{\mu^*}$$

et le rapport d'intensité : $\frac{I_h}{I_\infty} = 1\text{-}e^{-k}$ (6)

L'intensité de fluorescence d'un élément dépend :

- de la concentration de l'élément dans l'échantillon,
- de l'effet secondaire qu'il subit par les radiations de fluorescence d'énergie supérieure à sa discontinuité,
- de l'absorption des rayons X par tous les éléments de la matrice qui est en fait l'effet principal.

Par conséquent, si l'absorption totale par l'échantillon est mesurée directement ou indirectement, l'intensité peut être convertie en concentration sans avoir à déterminer celle de chaque élément. C'est le principe des méthodes de correction d'absorption qui sont applicables aux échantillons assez minces pour être partiellement transparents aux rayons X, permettant ainsi des mesures d'absorption.

Ces méthodes furent développées indépendamment par Carr-Brion (9) et par Leroux et Mahmud (36), et principalement appliquées aux échantillons d'épaisseur intermédiaire.

L'épaisseur et la composition de l'échantillon étant inconnue, la procédure mise en oeuvre par Leroux et Mahmud (36) consiste en la mesure de l'effet concret d'absorption que l'échantillon applique à la radiation de fluorescence de l'analyte.

Si on définit la transmission T comme la fraction transmise d'un faisceau de rayons X à travers un matériau d'épaisseur h et appliquant l'équation (6), nous avons :

$$T = e^{-k} = 1 - \frac{I_h}{I_\infty} \qquad (7) \qquad \text{et donc} \qquad \mu^* = \frac{-\ln T}{\rho h}$$

Définissant : $F(T) = \dfrac{1-T}{-\ln T}$ (8) et $Gi = \dfrac{qEi}{\sin\varphi_I} \mu_{i,\lambda} I_\lambda \, d\lambda$,

il en résulte d'après l'équation (2) :

$$I_h = Gi\, F(T)\, \rho h Ci \qquad \text{et donc} \qquad I_h = Gi\, F(T)\, mi$$

Le cas particulier de la couche mince correspond à la zone linéaire (figure (2)) où nous avons $k = \rho\ h\ \mu^* \leq 0.1$ et donc $\dfrac{I_h}{I_\infty} \leq 0.1$.On peut observer que la fonction F(T) croît rapidement aux faibles valeurs de transmission et tend progressivement vers l'unité. A T = 1, ce qui correspond aux échantillons infiniment minces, F(T) = 1 et on a : $I_h = Gi\ mi$.

III-3-b Détermination expérimentale de la transmission

Déterminer une transmission n'est avant tout nécessaire que si les quantités élémentaires mesurées sur un échantillon dépassent celles des seuils limites couches minces estimées par Losno et al. (41). Il est à noter que ces quantités limites dépendent essentiellement de la matrice et sont donc différentes d'un site à l'autre ou plus exactement différentes selon le type d'aérosol étudié : urbain (Elichegaray (17)), crustal (Losno et al. (41)).

Le tableau 1 ci-dessous représente des teneurs élémentaires mesurées sur des filtres de poussières collectées au Cap-Vert ; entre parenthèses sont indiqués les seuils limites correspondants estimés par Losno (aérosols crustaux).

Masse en µg.	Al (1 µg.)	Ca (60 µg.)	Fe (260 µg.)
Filtre-a	179	16	20
Filtre-b	266	269	298
Filtre-c	211	66	123

Tableau 1 : masses élémentaires mesurées sur des échantillons d'origine crustale.

On constate alors que pour ces trois filtres certaines masses mesurées dépassent les limites estimées par Losno ; pour ces éléments l'échantillon ne peut donc plus être considéré comme une couche mince et par conséquent il est nécessaire de déterminer expérimentalement les valeurs des transmissions correspondantes.

Vérifier qu'un échantillon peut être considéré comme une couche mince consiste donc en fait à déterminer si la transmission T est ≥ 0.9, (le cas idéal étant T=1). Dans le cas contraire où l'échantillon n'est ni une couche mince ni infiniment épais, il faudra corriger la mesure par la fonction F(T) afin de prendre en compte l'effet d'épaisseur intermédiaire.

Mesurer la transmission T et vérifier ainsi l'état concret de l'hypothèse de la couche mince pour un échantillon consiste à réaliser la procédure présentée figure (7) ci-dessous, en utilisant un radiateur massif contenant une teneur importante en l'élément d'intérêt, ce qui constitue une des conditions d'application de la méthode. Il ne faut pas oublier également que l'échantillon doit permettre la mesure d'une transmission ; il doit donc être d'épaisseur intermédiaire et non infiniment épais.

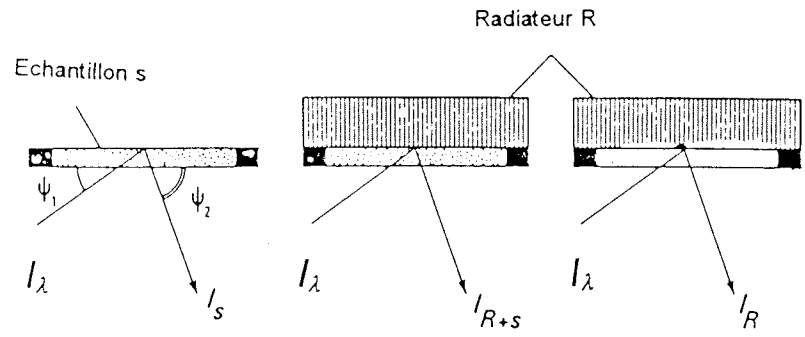

Figure (7) : Méthode de l'émission-transmission. Technique du radiateur.

- I_S : intensité mesurée de l'échantillon seul,
- I_{R+S} : intensité mesurée de l'échantillon avec le radiateur derrière,
- I_R : intensité mesurée du radiateur + membrane du filtre vierge.

La transmission T est donnée par la relation suivante : $T = (I_{R+S} - I_S)/I_R$ (9)

A titre d'exemple, quelques valeurs de transmission sont données tableau 2. Ces transmissions ont été mesurées pour les mêmes éléments et les mêmes filtres particulièrement chargés qui ont illustré le tableau précédent (masses élémentaires mesurées sur des échantillons d'origine crustale : comparaison avec les limites estimées par Losno et al. (41)).

	Al	Ca	Fe
Filtre-a	0.61	0.96	0.99
Filtre-b	0.12	0.53	0.83
Filtre-c	0.43	0.80	0.94

Tableau 2 : Valeurs de transmission sur des échantillons d'origine crustale.

Nous pouvons constater d'après ces valeurs, que le critère de couche mince, pour une matrice fixée, dépend de l'élément ; par exemple le filtre-a peut être considéré comme une couche mince pour le calcium et le fer, alors qu'il ne l'est pas pour l'aluminium.

Leroux et Mahmud (36) préconisent, pour cette procédure, d'utiliser un radiateur massif contenant une quantité importante en l'élément analysé. Cependant cette condition reste plus ou moins énigmatique dans la mesure où il est difficile d'estimer la limite d'une "teneur importante" : de combien doit être supérieur le signal I_{R+S} par rapport à I_S ? On remarque que le choix du radiateur devient alors relativement complexe et par conséquent amène l'analyste à s'interroger quant à l'exactitude des transmissions mesurées.

C'est pourquoi nous avons étudié cet aspect par des mesures de transmission avec des radiateurs ayant des teneurs très différentes en l'élément analysé. Les figures 8(a) et 8(b) illustrent les résultats obtenus pour des mesures effectuées pour le silicium et le soufre sur des échantillons prélevés au Cap Vert (Chiapello et al. (10)).

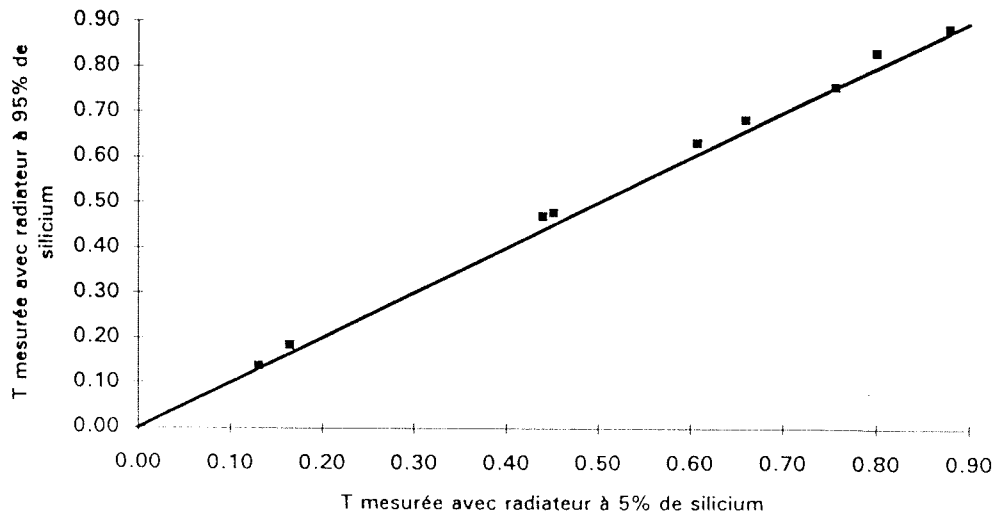

Figure 8(a) : Comparaison des mesures de transmission avec deux radiateurs différents (élément silicium)

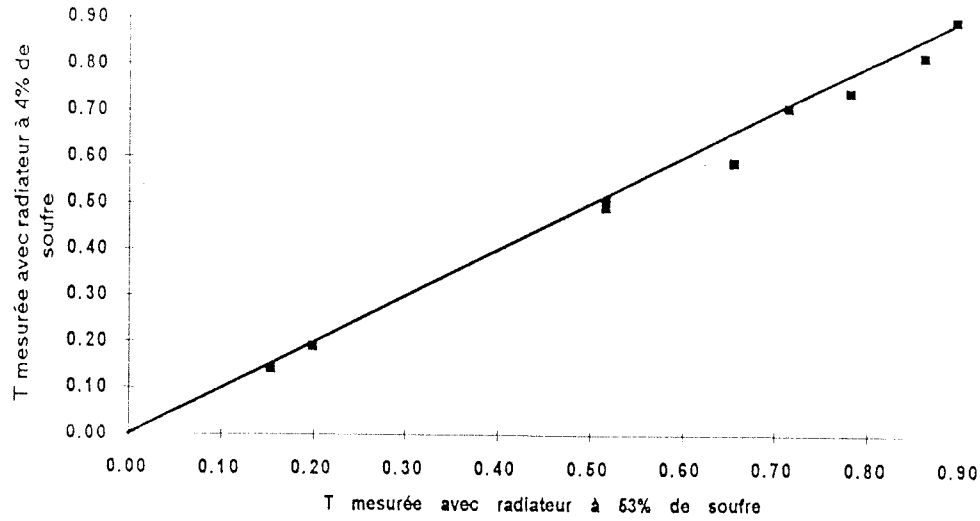

Figure 8(b) : Comparaison des mesures de transmission avec deux radiateurs différents (élément soufre)

Nous remarquons quelle que soit la concentration de l'élément présent dans le radiateur, que les mesures de transmission sont identiques. Il semble donc que la valeur de l'intensité du radiateur par rapport à celle du filtre n'ait pas d'influence sur la mesure de la transmission, contrairement à ce que préconisent Leroux et Mahmud.

III-3-c Correction de la mesure

Deux cas sont à considérer :

- la transmission est supérieure à 0,9 et dans ce cas, l'échantillon peut être considéré comme une couche mince ; la transmission peut cependant être corrigée de manière à obtenir une valeur 1 plus juste, le facteur correctif étant faible mais existant.
- la transmission est comprise entre 0,9 et 0,1: dans ce cas, l'échantillon n'est ni une couche mince ni infiniment épais. On corrige alors la mesure pour prendre en compte l'effet d'épaisseur intermédiaire par la relation suivante :

$$\text{Is corrigée} = \text{Is mesurée} / F(T) \qquad \text{avec } F(T) = (1-T)/-\ln T$$

Conclusion

Si la spectrométrie de fluorescence X est adaptée à l'analyse quantitative d'échantillons de type couche mince, il est néanmoins nécessaire de tenir compte de certains paramètres pouvant influencerla qualité de telles analyses. Pour ce faire, nous venons de définir différents critères que l'utilisateur doit vérifier et respecter :

- s'affranchir de rayonnements parasites par un cache "anti-spectromètre".
- s'assurer de l'état de couche mince des échantillons et éventuellement corriger l'intensité mesurée si nécessaire,

Cependant, outre ces critères caractéristiques à l'échantillon, la qualité d'une analyse quantitative en couche mince est également dépendante, non seulement des conditions analytiques,mais surtout de l'étalonnage. Nous allons voir la manière dont sont fabriqués les étalons filtres afin de garantir un étalonnage adapté au dosage de microquantités déposées en couche mince.

IV - ETALONNAGE EN COUCHE MINCE

IV-1 PREPARATION DES ETALONS COUCHES MINCES

Depuis de nombreuses années, le laboratoire a développé et contrôlé plusieurs méthodes de fabrication d'étalons en couches minces. Pour chacune d'entre elles, il s'agit d'obtenir un dépôt de l'élément à analyser, dont la quantité par unité de surface finie et la géométrie du dépôt sur le filtre sont connus :

A- filtration d'un précipité ou d'une suspension de particules (Aloupogiannis (1)),

B- nébulisation à la surface d'un support d'une solution, au moyen d'un pulvérisateur (non publiée),

C- dépôt de microgouttes d'une solution titrée (Elichegaray et al. (17), Losno et al. (41)).

Contrairement à la dernière, les deux premières méthodes permettent d'obtenir des filtres étalons constitués d'un dépôt quasi uniforme sur toute la surface du support.

Cependant, il est difficile dans ce cas de contrôler la quantité réellement déposée, car la détermination rigoureuse de celle-ci doit être effectuée par pesée. En effet, les dépôts étant de l'ordre du $\mu g/cm^2$ sur des surfaces réduites (environ 9 cm^2), il en résulte une grande incertitude sur la masse étalon effectivement déposée, voire une impossibilité de la mesurer. La technique de préparation par dépôt de microgouttes (méthode C) présente par rapport aux précédentes préparations plusieurs avantages :

- les dilutions, même très élevées, peuvent être effectuées avec une précision supérieure à 3%,

- une grande variété de sels (minéraux ou organiques) est disponible pour la préparation des solutions titrées,
- la quantité de matière déposée est connue avec une meilleure précision que dans les techniques précédentes.

Ces dépôts ponctuels présentent cependant l'inconvénient de ne pas être répartis d'une manière homogène sur la totalité de la surface des filtres, contrairement aux échantillons d'aérosols. Berger et al. (3) ont montré, pour des tubes à fenêtre latérale, que la distribution de l'intensité du faisceau primaire excitateur n'était pas homogène dans l'espace et induisait de ce fait une intensité locale émise, très dépendante de la position de l'élément fluorescent selon qu'il se trouve au centre ou en périphérie de l'échantillon. Nous sommes en droit de supposer que les tubes frontaux peuvent présenter un effet du même type. C'est donc pourquoi nous imposons une rotation de l'échantillon en cours d'analyse, permettant ainsi de se rapprocher d'un dépôt homogène (Elichegaray et al. (17)), à condition toutefois de définir un nombre de tours suffisamment important (1 tour pour 2 s).

Les différents étalons filtres sont donc préparés par dépôts de microgouttes de solutions titrées sur des filtres de même nature que ceux utilisés pour la collecte des aérosols (membranes en polycarbonate clipées sur des bagues plastiques (Prigent et Quisefit (47)) dont les dimensions correspondent à celles des porte-échantillons du spectromètre). Les solutions peuvent être préparées par dissolution dans un acide ou un mélange d'acides forts de métaux purs (ou de sels) que l'on cherche à analyser. Cette méthode peut présenter cependant quelques limites dans la mesure où il est difficile de disposer de produits d'une pureté parfois suffisante et de solutions peu ou pas corrosives vis à vis des membranes supports. Tel est le cas de la

soude, utilisée pour dissoudre la silice et dont la forte basicité détruit la stucture des membranes en polycarbonate.

D'autres difficultés, à caractère physique , se posent quant à la préparation des étalons couches minces par dépôts de microgouttes. En effet, à cause de l'inhomogénéité dans l'espace du faisceau primaire d'une part (Berger et al. (4)), et à cause de la géométrie du système collimateur - détecteur (ne permettant de voir qu'une fraction de la surface irradiée) d'autre part, des différences de sensibilité sont mises en évidence selon la géométrie des dépôts des microgouttes sur la membrane des filtres.

La figure (10), d'après Elichegaray et al. (17), illustre les droites d'étalonnage obtenues pour le plomb selon 4 géométries de dépôts différentes (figure (9)).

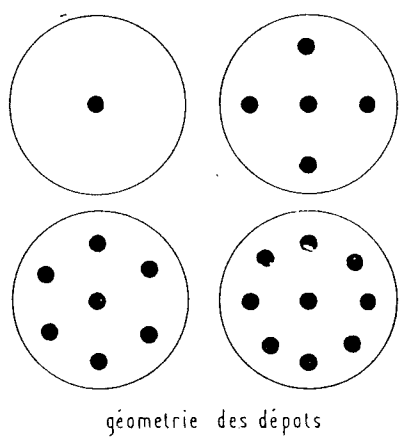

Figure 9 : Représentation des dépôts effectués sur des filtres étalons.

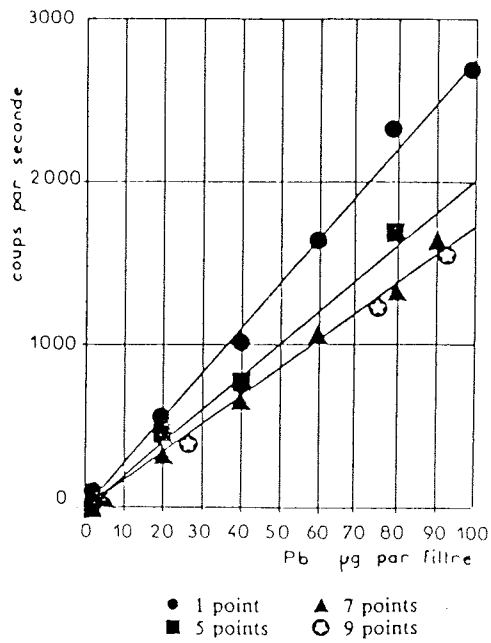

Figure 10 : Variation de la pente d'étalonnage selon la géométrie du dépôt.

L'ensemble de ces résultats appelle deux remarques :

- la sensibilité est d'autant plus élevée que la majeure partie des atomes qui fluoresce se trouve vers le centre de l'échantillon, (influence de la distribution spectrale, Berger et al. (4)),
- la linéarité (pour certains éléments) est meilleure dans le cas des dépôts multi-points. La densité exprimée en quantité de matière déposée par unité de surface analysée diminue alors, et les effets d'auto-absorption en sont d'autant atténués,

D'après la figure (10), on remarque qu'au delà de 7 gouttes, il n'est plus observé de variations significatives de sensibilité. On pense alors se trouver pratiquement en présence de standards proches d'un dépôt mince réparti de manière uniforme par rapport à la surface analysée. Depuis cette époque, tous nos standards sont donc préparés par dépôts de 9 gouttes de solutions titrées selon cette géométrie (diamètre de dépôt du filtre environ 28mm) auxquels nous ferons subir une rotation lors de l'analyse tendant ainsi à moyenner l'hétérogénéité des dépôts. Cette notion de surface analysée est spécifique du spectromètre, dans la mesure où elle dépend de la géométrie de l'appareil et du diamètre du diaphragme de collimation. La répartition des gouttes ainsi que leur nombre sont donc à réétudier lorsqu'on change de spectromètre (géométrie et surface analysée).

IV-2 LA DROITE DE CALIBRATION

Définition

En termes statistiques, la méthode de régression est un moyen d'étude de la liaison entre deux variables X et Y dont l'une, X n'est pas aléatoire (ses valeurs sont fixées au gré de l'expérimentateur et sont connues). Dans l'étude présente la variable X est la masse élémentaire déposée sur les filtres étalons et la variable Y est l'intensité correspondante.

On examine les distributions de différentes populations de Y correspondant à chaque valeur de X. Pour étudier la liaison, on admet que la moyenne de Y (notée $\overline{Y}$) est une fonction de X. Le modèle mathématique adopté est de la forme : $\overline{Y} = f(X, \alpha, \beta, ...) + \varepsilon_x$ où α et β sont des coefficients inconnus. ε_x est une variable aléatoire de moyenne nulle dont la distribution est le plus souvent normale. La variance de ε_x est dite variance résiduelle (appelée également variance liée de la régression). Dans notre étude, on considérera que la régression est linéaire à variance résiduelle constante (la variance ε_x est indépendante de X) et la moyenne de Y est de la forme $\overline{Y}=\beta+\alpha X$, c'est à dire que les moyennes y'_i (à x_i donné) des y_i sont liées par la relation : $y'_i = \beta + \alpha x_i$.

Calcul des paramètres de la droite de régression

Le principe en est de rendre minimale la somme des carrés $Q = \Sigma (y_i - y'_i)^2$, soit : $Q = \Sigma (y_i - \beta - \alpha x_i)^2$. Ceci est réalisé lorsque $\frac{\partial Q}{\partial \alpha} = \frac{\partial Q}{\partial \beta} = 0$, système d'équations dont la résolution donne a et b, valeurs estimées des coefficients α et β ; a et b sont appelés respectivement pente et ordonnée à l'origine de la droite de régression.

A cause du mode d'obtention de ces paramètres, la droite qu'ils définissent est dite "droite des moindres carrés". On obtient :

$$a = \frac{\sum(x_i - \overline{x})(y_i - \overline{y})}{\sum(x_i - \overline{x})^2} \qquad (10) \qquad \text{avec } \overline{x} = \frac{\sum x_i}{n} \qquad \text{et} \qquad \overline{y} = \frac{\sum y_i}{n}$$

$$b = \overline{y} - a\,\overline{x} = \frac{\sum y_i - a\sum x_i}{n} \qquad (11)$$

n étant le nombre de couples (x_i; y_i).

On constate que a et b sont des variables aléatoires puisque $\bar{y}$ est elle même une variable aléatoire. Pour les estimer, il est nécessaire de connaître leur distribution.

L'ordonnée à l'origine s'exprime en Coups ou photons (total comptabilisé pour le temps t d'analyse) et la pente en Coups/µg.

Estimation de la variance résiduelle - Distribution de a et b

Analysons les différents termes de la fluctuation de y_i au moyen de la figure (11).

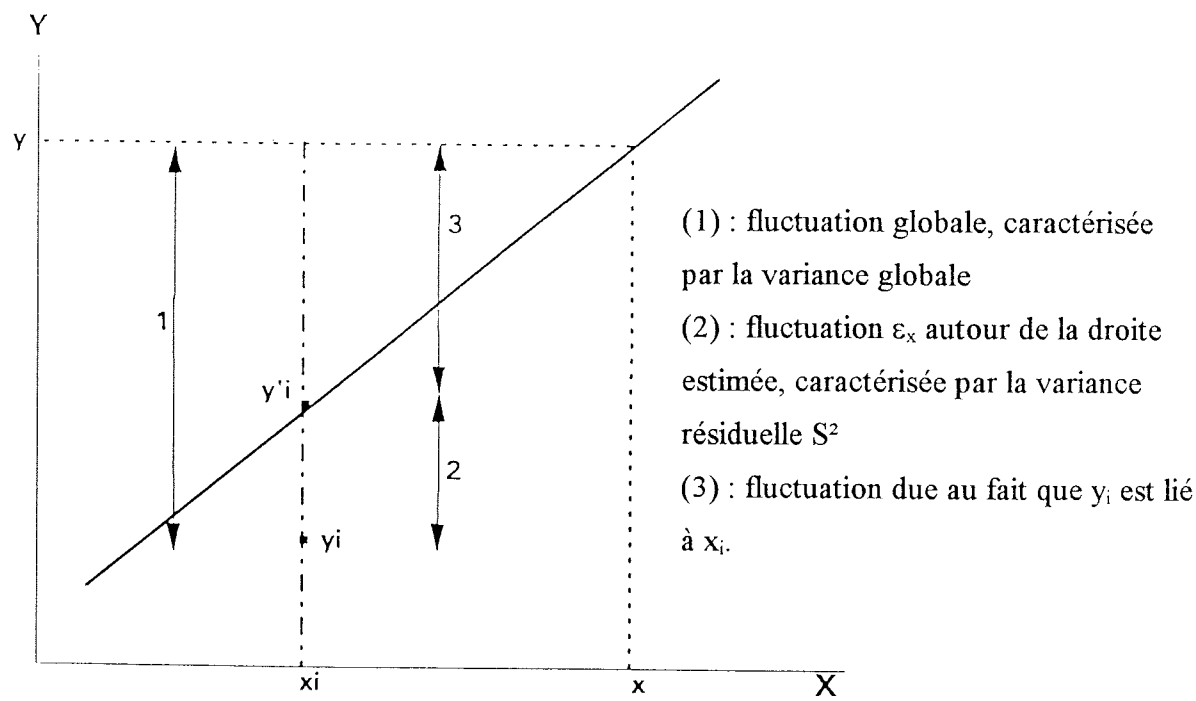

Figure 11 : Fluctuations de y_i.

On calcule S^2 par la formule :

$$S^2 = \frac{\sum(y_i - \bar{y})^2 - a^2\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-2} \qquad (12)$$

Nous pouvons signaler que les paramètres a et b sont distribués normalement et admettent respectivement pour variance :

Variance de la pente : $\sigma^2_{pente} = \dfrac{S^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}$ (en Coups/µg)

Variance de l'ordonnée à l'origine : $\sigma^2_{ord.or.} = \left(\dfrac{1}{n} + \dfrac{\bar{x}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}\right) * S$ (en Coups)

IV-3 TABLEAU DE RESULTATS

L'exemple de l'analyse de l'aluminium (tableau 3) et du calcium (tableau 4) permet d'illustrer la qualité de l'étalonnage auquel on peut s'attendre lors de la fabrication de telles gammes d'étalons synthétiques en couches minces. La valeur des intensités de chaque étalon est la moyenne obtenue sur deux mesures.

Tableau 3 : Etalonnage du dosage de l'aluminium sur filtre Nuclépore. * deux préparations identiques, séparées par le signe "/". (SFX dispersive en longueur d'onde)

	Intensité coups/s	Concentration Théorique (µg)	Concentration recalculée (µg)
Filtre stand*	33/34	0	-0.012/-0.003
Filtre stand*	118.6/119.2	0.75/0.75	0.75/0.76
Filtre stand*	203.1/199.3	1.5/1.5	1.51/1.48

Pente : 111.5 coups.s^{-1}.μg^{-1} (σ_{pente} : 0.91 coups/µg) ; ordonnée à l'origine :34 coups.s^{-1} ($\sigma_{ord.or.}$: 0.96) ;masse limite détectable (3 sigma) : 0.028µg/filtre ; temps de comptage : 30 s ; tube rhodium 50 kV-60 mA ; cristal : PET : 145.12° ; collimateur large.

Tableau 4 : Etalonnage du dosage du calcium sur filtre Nuclépore. * deux préparations identiques, séparées par le signe "/". (SFX dispersive en longueur d'onde)

	Intensité coups/s	Concentration Théorique (µg)	Concentration recalculée (µg)
Filtre stand*	41.4/37.3	0	0.05/0.02
Filtre stand*	406.4/390.1	2.51/2.51	2.53/2.42
Filtre stand*	859.3/867.2	5.61/5.61	5.60/5.65

Pente : 147.5 coups.s^{-1}.μg^{-1} (σ_{pente}: 1.22 coups/µg) ; ordonnée à l'origine : 33.5 coups.s^{-1} ($\sigma_{ord.or.}$: 4.76) ;masse limite détectable (3 sigma) : 0.023µg/filtre ; temps de comptage: 30 s ; tube rhodium 45 kV-65 mA ; cristal : LiF 100 : 113.09° ; collimateur fin.

Pour toute analyse, il est important d'obtenir le résultat avec la précision et de pouvoir estimer les erreurs susceptibles d'être commises lors de la préparation des étalons d'une part et lors de l'analyse d'autre part.

Nous pouvons calculer l'erreur relative par la relation suivante :

$$\text{Erreur relative (\%)} = 100 * | C_{SFX} - C_{Chim} | / C_{chim} \qquad (13)$$

où C_{Chim} est la composition chimique des étalons couches minces utilisés pour réaliser la droite de calibration, et C_{SFX} est la composition chimique résultant de l'analyse par spectrométrie de fluorescence X.

La précision est estimée par l'équation suivante :

$$\text{Précision} = (\Sigma(C_{SFX} - C_{chim})^2 / (n-2))^{1/2} \qquad (14)$$

où n est le nombre d'étalons inclus dans la régression.

En reprenant les deux tableaux précédents, nous avons une précision de 1,4% pour l'étalonnage de l'aluminium et de 5,7% pour celui du calcium.

IV-4 CONTRÔLE DANS LE TEMPS D'UNE GAMME ETALON

Constitués par une petite quantité de matière déposée sur filtre, de l'ordre de quelques microgrammes par élément, les étalons sont sujets à des risques importants de contamination, dûs par exemple à une mauvaise manipulation de la part de l'utilisateur, à un dépôt de vapeurs d'huile de la pompe à vide, ou à une perte par détachement de la membrane...

La qualité d'un étalonnage, liée à celle des étalons ainsi qu'à la stabilité instrumentale, doit aussi être contrôlée périodiquement afin de pouvoir corriger tous les écarts d'intensité qui peuvent survenir. Pour cela on dose la gamme avant chaque séquence analytique, puis on mesure un étalon de référence de stabilité tous les n échantillons.

Le but de la méthode est de corriger les intensités d'échantillons inconnus en fonction des variations de celles des échantillons de recalibration, basées sur les intensités d'origines obtenues lors de la régression. Si nous pouvons connaître les variations de l'intensité d'un standard entre le jour où une régression est réalisée et le jour où un échantillon inconnu est

analysé, il est possible de rectifier ces variations et de continuer l'analyse quantitative avec la régression d'origine. L'équation de correction est :

$$I_{calib} = \alpha I + \beta \qquad (15)$$

où I_{calib} est l'intensité mesurée lors de la régression et I est l'intensité mesurée actuelle. Ces deux valeurs d'un échantillon identique sont comparées et α et β déterminés pour chaque élément avec deux échantillons (ou standards) de recalibration.

Une dérive de l'intensité peut aussi être contrôlée lors de mesures d'échantillons inconnus. On utilise également pour cela un échantillon de recalibration sélectionné pour la correction des dérives de l'appareil que l'on analyse une première fois en début de séquence analytique et une seconde fois en fin de séquence (cet échantillon ne doit pas avoir nécessairement une composition connue). On fait par la suite le rapport des deux intensités mesurées sur l'échantillon de recalibration ; si ce rapport fluctue plus que les erreurs de statistique de comptage durant l'analyse, il doit alors être corrigé.

V - ANALYSE DES FILTRES DE PARTICULES ATMOSPHERIQUES

V-1 NATURE ET QUALITE DES ECHANTILLONS

En analyse par spectrométrie de fluorescence X, outre la qualité de la mesure, un critère important dont il faut tenir compte pour la précision analytique, est la qualité de l'échantillon analysé au regard des rayons X. Nous avons vu dans un premier temps que les filtres devaient être considérés comme couches minces afin d'éviter de sous estimer les masses déterminées, et que si les dépôts étaient d'épaisseur intermédiaire, le signal devait être corrigé. Une autre condition à respecter est la notion de surface finie ; c'est à dire que la surface de dépôt de matière sur le filtre doit être totalement analysée. En effet, dans le cas contraire, la masse mesurée ne correspondra évidemment pas à celle réellement déposée sur le filtre. Pour pouvoir dans ce cas déterminer les quantités élémentaires, il faudrait connaître exactement la surface analysée par rapport à la surface totale et supposer l'homogénéité complète du dépôt . Ceci est dû au fait que la géométrie du système collimateur-détecteur ne permet de voir qu'une fraction de la surface irradiée ; par conséquent, il est obligatoire que la surface du dépôt soit incluse à l'intérieur de la surface analysée.

Lors des prélèvements, les échantillons à doser peuvent se présenter sous deux formes selon le mode d'échantillonnage adopté :

- les filtrations classiques conduisent à des échantillons caractérisés par un film homogène de poussière sur toute la surface du filtre. La membrane utilisée étant de type film évitant ainsi toute pénétration des particules comme tel est le cas pour des membranes en fibre de cellulose (Elichegaray et al. (17)).

- l'utilisation d'impacteurs en cascade, qui permettent de séparer les constituants de l'aérosol atmosphérique selon les différents domaines granulométriques, conduit à des échantillons affectés d'un gradient de concentration en surface. Ces échantillons ont une surface de dépôt particulière (dépôt d'environ 5 mm de Ø réparti au centre du filtre), dont un éventuel effet de géométrie dû à l'hétérogénéité du rayonnement X primaire (Berger et al. (4)) est compensé par un étalonnage adapté (dépôt d'une goutte centrale sur le filtre étalon).

L'analyse des filtres de poussières atmosphériques s'identifie à celle des poudres où la nature de la composition de matière déposée sur filtre et plus particulièrement la taille des particules, peut également générer des résultats analytiques erronés. C'est ce que l'on appelle l'effet de grain.

Cet effet s'exprime par le fait que l'intensité de fluorescence émise varie en fonction de la taille du grain qui contient l'élément fluorescent, et est généralement plus marqué sur des éléments légers comme le fluor, le sodium ou le magnésium. Une information sur la taille de grain de ces éléments est alors nécessaire pour savoir si la mesure par spectrométrie de fluorescence X est exploitable.

Pour une composition de matrice donnée, la loi de Beer-Lambert nous permet de chiffrer ou d'estimer par une formule modèle la granulométrie à atteindre pour ne subir aucun effet de taille de grain : pour cela on applique la formule pour 99% de transmission par exemple, pour la longueur d'onde la moins pénétrante et pour la composition de grain la plus absorbante.

A titre d'exemple, la granulométrie moyenne de particules de poussière saharienne est de l'ordre de 5µm, de 15µm pour des particules marines et de 1µm pour des particules de combustion.

V-2 EXEMPLES D'ANALYSES DE FILTRES DE PARTICULES ATMOSPHERIQUES

A titre d'exemple, des résultats analytiques de filtres empoussiérés (pour l'aluminium et pour le fer) sont représentés dans le tableau 5.

	Al			Fe		
	Trans.	Masse mesurée	Masse corrigée	Trans.	Masse mesurée	Masse corrigée
Filtre 1	0.89	47 µg	50 µg	0.99	19 µg	19 µg
Filtre 2	0.61	179 µg	227 µg	0.94	76 µg	77 µg
Filtre 3	0.10	287 µg	725 µg	0.82	375 µg	412 µg

Tableau 5 : Masses élémentaires déterminées sur des filtres de particules atmosphériques.

Nous pouvons constater que pour des transmissions mesurées inférieures à 0,9 (limite fixée de la couche mince) nous obtenons des masses élémentaires fortement sous estimées. Pour le filtre 3 par exemple, nous sommes proche de l'épaisseur infinie en ce qui concerne l'aluminium et la masse mesurée est sous estimée pratiquement d'un facteur 3. Pour le dosage d'un élément plus léger tel que le sodium, l'échantillon sera certainement considéré comme infiniment épais.

On constate alors qu'un contrôle des critères de qualité analytique est essentiel pour le dosage de tels échantillons.

Dans de tels cas, l'analyste conseillera de modifier les paramètres de prélèvement de poussières afin de diminuer la quantité de matière collectée sur le filtre : soit par une durée du prélèvement plus courte, soit par un débit plus faible.

Utilisation de la droite de régression - Intervalle de confiance de la concentration apparente

Nous avons défini la droite de régression ainsi que ses paramètres (cf. IV-2) et elle nous est donc maintenant connue. Ceci nous permet alors de procéder à la mesure élémentaire d'un filtre d'intensité Y dont la vraie valeur m_0 de X (masse élémentaire recherchée) est inconnue. La droite de régression permet, connaissant y_0, moyenne de n_0 mesures de Y, de calculer l'estimation x_0 de la valeur vraie m_0 et son intervalle de confiance (x_1, x_2) au niveau de confiance $1-\alpha$. On a :

$$x_0 = \bar{x} + \frac{y_0 - \bar{y}}{a} \qquad (21)$$

qui est une fonction (non linéaire) des variables aléatoires normales y_0, $\bar{y}$, a.

L'estimation de la précision des teneurs des échantillons est exprimée par les intervalles d'acceptabilité (limites de confiance (x_1, x_2)) calculés pour chaque concentration déterminée à partir de la droite de régression. Ces intervalles sont définis par les branches de deux hyperboles enveloppant la droite de régression comme nous le montre la figure (12).

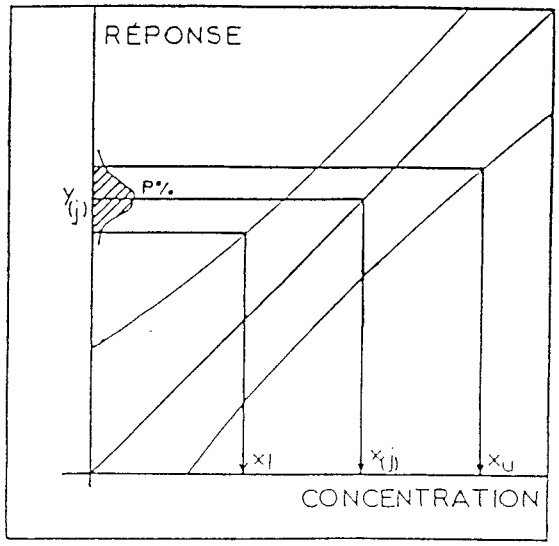

Figure 12 : Limites d'acceptabilité

Les formules utilisées pour le calcul des deux hyperboles sont données par Feinberg (19). Ce mode de calcul proposé par Lieberman (37) prend simultanément en compte les aléas de l'intensité (y) et de la concentration (ou masse) (x). L'écartement des deux branches d'hyperbole de la droite de régression dépend :

- du nombre de mesures indépendantes des deux points de la gamme,
- de la dispersion des points autour de la valeur moyenne représentant l'intensité obtenue pour chaque point de la gamme,
- du niveau de confiance désiré, pour la probabilité P% (95% dans notre cas).

Nous devons noter que l'écartement des hyperboles de la droite étalon est petit dans le cas de droite construites avec trois points. Les hyperboles tendent vers des parallèles à la droite de régression et les marges d'acceptabilité d'une concentration mesurée sont égales.

Afin d'illustrer le calcul des limites de confiance de l'estimation d'une masse élémentaire, nous avons dosé le calcium et l'aluminium sur trois échantillons d'aérosols collectés sur filtre (tableau 6 ci-dessous). Pour cela, nous avons repris les régressions présentées en exemple en section IV-3. (Les intensités inscrites sont soustraites du blanc).

	Al			**Ca**		
	Intensité (coups/s)	Teneur estimée (µg)	Limites de confiance (µg)	Intensité (coups/s)	Teneur estimée (µg)	Limites de confiance (µg)
Filtre 1	1513,9	13,58	**± 0,26**	3568,1	24,19	**± 0,41**
Filtre 2	870,7	7,81	**± 0,18**	995,1	6,75	**± 0,20**
Filtre 3	148,5	1,33	**± 0,07**	527,9	3,58	**± 0,15**

Tableau n°6 : Calcul des limites de confiance d'une teneur estimée.

Remarque

L'estimation de la précision des teneurs des échantillons étant dépendante de la moyenne des intensités et donc de la qualité de la mesure, présentons la manière dont on calcule l'erreur sur la statistique de comptage.

Les comptages de photons X accumulés suivant des temps fixes ont une distribution qui peut être décrite par une loi connue de distribution de variables entières positives appelée loi de Poisson dont la probabilité est :

$$P(y_i) = \frac{(\bar{y})^{y}}{y_i!} \exp(-\bar{y}) \qquad (16)$$

où $\bar{y}$ est le nombre de coups moyens obtenu par des mesures identiques répétitives (nombre de coups total, donc fonction du temps). $P(y_i)$ est la probabilité d'obtenir une valeur donnée de coups (y_i) lors d'une simple mesure.

On montre que si y_i est suffisamment grand, alors la distribution est proche de celle appelée distribution normale (ou Gaussienne) dont la probabilité s'écrit :

$$P(y_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\bar{y}}} \exp \left. \frac{-(y_i - \bar{y})^2}{2\bar{y}} \right] \qquad (17)$$

usuellement, cette expression est écrite sous la forme :

$$P(y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left. \frac{-(y - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]$$

avec la déviation standard : $\sigma = \sqrt{\bar{y}}$ (18)

et la déviation standard relative, ou coefficient de variation, est : $\varepsilon = \frac{\sqrt{\bar{y}}}{\bar{y}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{y}}}$ (19)

Pour une simple mesure, où évidemment $\bar{y}$ est inconnu, la valeur y_i mesurée (et intégrée à la population) peut être utilisée dans les équations (18, 19) pour calculer l'erreur probable.