CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons établi une "passerelle" reliant deux domaines analytiques très différents de la spectrométrie de fluorescence X : d'un côté les échantillons infiniment épais dont l'intensité de fluorescence primaire dépend essentiellement de l'absorption de la matrice, et de l'autre les échantillons dits en couche mince où l'intensité de fluorescence est directement proportionnelle à la concentration de l'élément fluorescent.

Si généralement, les échantillons dosés en fluorescence X sont majoritairement des échantillons massifs, il se trouve néanmoins que l'analyse de couches minces s'avère à la fois possible et intéressante notamment dans le cas des aérosols collectés sur filtres. Comme nous l'avons montré, le dosage de ce type d'échantillons peut donner lieu à une exploitation directe si les masses élémentaires sont inférieures aux limites telles que Losno (41) les avait définies ou, par la méthode très simple de transmission de Leroux et Mahmud (36), si les résultats sont corrigées d'un éventuel effet d'absorption affectant la mesure. La conception et la construction des spectromètres, dédiés majoritairement à l'analyse d'échantillons infiniment épais, peuvent poser problème pour l'analyse des couches minces, principalement à cause de leur "transparence", mais l'emploi de caches permet de s'affranchir de cet inconvénient. L'étude menée à ce sujet montre qu'en fonction des intérêts de l'analyste, ce cache peut être parfaitement optimisé.

La relation entre les deux types d'échantillons et plus précisément le dosage des couches minces à l'aide d'échantillons massifs, se caractérise dans un premier temps par le fait que ces derniers peuvent être utilisés comme calibres prenant en considération toutes variations

instrumentales telles que le ferait un échantillon de référence couche mince et ce quelles que soient les conditions instrumentales définies par l'utilisateur.

Ainsi, une première liaison est établie entre les deux domaines d'échantillons, où la notion de masse équivalente couche mince est attribuée à chaque élément constitutif du massif. Cependant, afin de la généraliser à des analyses multiélémentaires quels que soient les domaines dintérêt de l'utilisateur, nous avons proposé dans cette étude une procédure de fabrication des massifs par fusion-vitrification. L'analyste peut désormais préparer ses propres massifs avec ses propres éléments d'intérêt et dans des teneurs massives telles que les masses équivalentes correspondantes soient de l'ordre de grandeur de celles des quantités analysées sur les échantillons en couche mince.

Si le fait d'utiliser un massif comme calibre pour l'analyse d'échantillons couche mince présente de nombreux avantages, l'utilisateur sera encore plus intéressé par le fait que ce massif peut également être directement défini en valeur équivalente couche mince sans étalonnage préalable.

A l'aide d'un modèle de calcul, basé sur les équations de fluorescence primaire d'un matériau massif et d'une couche mince, l'analyste peut alors déterminer au préalable les concentrations élémentaires massives correspondant aux teneurs de référence souhaitées. L'application de cette simulation théorique est relativement simple, mais nécessite cependant de connaître certains paramètres, tels que :

- la distribution spectrale du tube à rayons X,
- la surface de l'échantillon réellement analysée,
- la géométrie du spectromètre.

Ceci nous a d'ailleurs amené à préciser, à la fois les distributions spectrales et l'homogénéité des faisceaux excitateurs des tubes.

Nous constatons ainsi que l'attribution d'une masse équivalente couche mince à un élément du matériau massif considéré dépend du spectromètre utilisé. Cependant pour exploiter ce procédé en passant d'un spectromètre à l'autre, le modèle de calcul permet de redéfinir très facilement les masses élémentaires équivalentes correspondant au nouveau système.

Les résultats de cette étude ont été appliqués à l'analyse d'aérosols déposés en couche mince pendant près de deux ans, en routine, au laboratoire. Les analyses réalisées à l'aide de massifs multiélémentaires ont fourni des résultats très satisfaisants, s'intégrant dans les marges d'erreur définies d'une part, par la fabrication des étalons filtres, puis par les incertitudes de mesure.

Notre conclusion générale est donc que la "passerelle" entre les deux grandes familles d'échantillons repose sur des bases solides, apportant ainsi de nouvelles perspectives dans l'analyse d'échantillons de type couches minces par spectrométrie de fluorescence X. La difficulté de trouver des étalons adaptés à de tels dosages est maintenant quasiment résolue. Ceci permet dorénavant de faciliter, d'une part le dosage d'échantillons de poussières atmosphériques dans le cadre du laboratoire, mais surtout dans un cas plus général, tout échantillon se présentant en couche mince comme par exemple des filtrations de faibles quantités de matière ou des films métalliques.