

Méthodes d'analyses élémentaires : revue comparée des techniques utilisables à la caractérisation des poussières fines

Elemental analysis methods: a review for applications in fine dust characterization

Hervé GUEGAN*

Résumé

L'objectif de cet article est de présenter les principales techniques d'analyse élémentaire de particules fines utilisées à la problématique de la recherche des sources. Cette présentation s'attachera à décrire leurs fondements pour mieux comprendre leurs qualités intrinsèques et leurs limitations, afin de les replacer dans le foisonnement des méthodes d'analyse physico-chimique. On pourra être ainsi à même de saisir la pertinence de l'utilisation de l'une ou l'autre en fonction de la problématique posée.

Mots clés

Particules fines. Analyses élémentaires. Méthodes chimiques. Méthodes physiques.

Abstract

The aim of this paper is to present the main elemental analysis methods used in the problem of the identification and determination of source apportionment of fine particulate matter. The goal is not to give an exhaustive presentation, but to describe the physical principles of different methods to understand how they work, and when it's more interesting to choose one or another one.

Keywords

Fine particles. Elemental analysis. Chemical methods. Physical methods.

GLOSSAIRE

AAS : Atomic Absorption Spectrometry
EDS : Energy Dispersive Spectrometry
EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure
IC : Ionic Chromatography
ICP-MS : Inductively Coupled Plasma – Mass spectrometry
ICP-OES : Inductively Coupled Plasma – Optic Emission Spectrometry
INAA : Instrumental Neutron Activation Analysis
HPLC-HG-AFS : High Performance Liquid Chromatography, Hydride Generation and Atomic Fluorescence Spectrometry
LA-ICP-MS : Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass spectrometry
MEB : Microscope Electronique à Balayage, SEM : Scanning Electron Microscope en anglais!
PIXE : Particle Induced X-ray Emission
SXRF : Synchrotron X-Ray Fluorescence
TXRF : Total reflection X-Ray Fluorescence
XRD : X-Ray powder Diffraction
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRF : X-Ray Fluorescence

* ARCANÉ-CENBG – rue du solarium – B.P. 120 – 33175 Gradignan Cedex – E-mail : arcane@cenbg.in2p3.fr

1. Introduction

Dans la problématique de la recherche des sources de poussières fines, l'approche mathématique implique l'obtention d'un grand nombre de données pour nourrir les modèles, de quelque nature qu'ils soient. De fait, en dehors de la multiplication des prélèvements, le nombre d'informations à extraire de chacun d'eux est le critère de choix de l'outil d'observation à utiliser pour les étudier. De façon naturelle, les techniques d'analyses élémentaires se positionnent sur ce créneau, d'autant plus aisément que la majorité des observables qu'elles mesurent contiennent encore de façon non altérée l'information sur la source qui leur a donné naissance.

Nous allons passer ici en revue les plus courantes de ces méthodes, en décrire les principes en essayant de les replacer dans le maquis parfois épais des méthodes d'analyses chimiques souvent utilisées à d'autres problématiques.

2. Composition chimique des particules et recherche des sources, une évidence ?

La composition chimique d'une particule fine est bien évidemment une information essentielle à sa compréhension et par là même à la recherche de son origine, même si d'autres paramètres tels que la forme et la taille sont également très intimement liés à la source originelle.

L'étude de l'un ou l'autre de ces facteurs sur un site de collection pour identifier les différentes sources qui composent le prélèvement, doit toujours être effectué en gardant à l'esprit qu'entre l'émission et la collection certains paramètres ont pu être modifiés durant le transport.

Pour ce qui est de la composition chimique de la particule, on peut considérer en première approche qu'elle est la somme des composantes suivantes assez bien identifiées aujourd'hui, même si dans le détail de nombreuses avancées restent encore à faire :

- une fraction carbonée ;
- une fraction minérale soluble ;
- des molécules organiques associées ;
- une fraction minérale insoluble.

Même si certaines entités contenant des atomes de carbone (carbone suie, HAP, levoglucosan...) conservent encore l'information intacte de la source émettrice, l'approche la plus usuelle est de considérer la partie minérale insoluble de la particule fine. En effet cette composante élémentaire ne subit pas, ou très peu, de modifications (réactions chimiques, phénomènes de coagulation) durant le transport, et est donc la plus pertinente à utiliser dans une approche de recherche des sources.

3. Avant l'analyse, l'échantillonnage

Nous ne décrivons dans cet article que des méthodes d'analyses "off-line" nécessitant un échantillonnage sur un site donné, généralement pour une période longue, mais fractionnée en une série de prélèvements sur des intervalles de temps bien définis. Cet échantillonnage est basé sur le principe de la filtration ou de l'impaction de la partie sèche de l'aérosol sur différents médias, avec une sélection granulométrique plus ou moins drastique.

L'ensemble de ces paramètres (nature du support de collection, quantité de matière recueillie, définition et conservation de la classe granulométrique initiale) va bien entendu peser sur la qualité du prélèvement du point de vue de sa représentativité, mais également influencer sur le choix de la technique d'analyse élémentaire à utiliser pour le caractériser.

4. Généralités sur les techniques d'analyse élémentaire

4.1. Ce qu'elles ne font pas

Comme leur nom l'indique, toutes ces méthodes apporteront une information sur la nature des éléments chimiques constituant la particule, en faisant abstraction de leur environnement local et de la forme chimique dans laquelle ils se trouvent à cette échelle.

En particulier, cela signifie que ces techniques ne donneront pas accès à d'autres types d'informations qui peuvent avoir une importance certaine, au moins d'un point de vue qualitatif, dans la compréhension des phénomènes :

- L'identification des espèces ioniques qu'elles soient moléculaires ou élémentaires, ne pourra être effectuée par les techniques purement élémentaires qui ne donnent pas accès à l'état de charge du composé. Pour la fraction minérale soluble de la particule (ions sulfate, nitrate, ammonium...), la technique par chromatographie ionique IC [1], basée sur la vitesse de déplacement des anions ou des cations dans une phase mobile (éluant) en circulation dans une phase stationnaire (colonne) permettra de les discriminer et les doser finement.
- Si pour les éléments simples l'état d'oxydation est l'état de charge porté par l'ion, pour les autres espèces, ce paramètre renseigne sur la nature de la liaison chimique dans laquelle l'ion est engagé (par exemple Fe_2O_3 ou Fe_3O_4). Des techniques d'analyse physique souvent assez lourdes à mettre en œuvre sont utilisées pour accéder à ce paramètre, et sont nommées sous le terme générique de techniques de spéciation (HPLC-HG-AFS, XANES, EXAFS) [2-4].
- L'environnement chimique proche de l'atome est également accessible par des méthodes s'intéressant aussi aux électrons émis par les couches électroniques les plus externes (XPS) [5]. La spécificité de cette technique est qu'elle renseigne sur l'extrême surface (quelques nanomètres) de la particule. Si elle est peu utilisée dans la problématique de la recherche

des sources, elle apporte en revanche de précieuses informations sur les modifications de surface qu'a pu subir l'aérosol durant son parcours.

- À l'état solide, si un élément simple fait partie d'un réseau cristallin, on pourra caractériser ce dernier par des techniques de diffractométrie X (XRD) [6]. En soumettant un échantillon présentant une structure cristalline à un rayonnement X de longueur d'onde voisine des paramètres du réseau, ce dernier diffractera le flux incident qui formera alors des figures renseignant sur l'état cristallographique de l'échantillon. Cette approche est particulièrement intéressante dans la situation où l'on étudie l'origine terrigène des sources de poussières, pour lesquelles un certain nombre de systèmes cristallographiques sont déjà bien identifiés.

- Les éléments de plus faible numéro atomique du tableau périodique font partie d'un traitement particulier au sein de la famille des techniques élémentaires. Même s'il existe des méthodes spécifiques pour doser l'hydrogène, l'oxygène, et l'azote, ces éléments sont si intimement liés à la nature organique des molécules, que leurs concentrations individuelles n'ont qu'une signification réduite. Le cas du carbone est un peu particulier, car si l'on distingue un carbone organique (OC) d'un carbone suie (ou *black carbon*), voire d'un carbone élémentaire (EC), seul le dosage de ce dernier (avec des méthodes plus ou moins simples à mettre en œuvre si on les veut précises) apportera une information sur la nature de la source qui lui a donné naissance : en l'occurrence un phénomène de combustion à haute température. Par ailleurs, ces techniques (thermiques, chimiques ou optiques) permettant cette mesure ne seront pas considérées comme méthodes élémentaires, du fait qu'elles ne s'intéressent qu'à un seul de ceux-ci. Notons enfin que le carbone peut également être observé du point de vue de ses isotopes (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C) et apporter également une information bien spécifique qui fait l'objet d'un article à part entière dans ce même numéro spécial.

4.2 Ce qu'on leur demande

Une analyse élémentaire doit posséder un certain nombre de qualités au même titre que toute autre méthode d'analyse, et plus largement que toute mesure :

- La dynamique, c'est-à-dire la capacité à couvrir la plus grande gamme, qualitativement et quantitativement, soit ici être le plus largement multi-élémentaire et doser simultanément les éléments traces, mineurs, voire majeurs.
- L'analyse doit être résolue, c'est-à-dire capable de mesurer des éléments de masse voisine, mais également capable pour un même élément d'identifier des variations de concentration faibles d'un échantillon à l'autre.
- La méthode doit être sensible, c'est-à-dire posséder des niveaux et limites de détection les plus faibles possible.

- Enfin comme toute technique de mesure, on lui demandera d'être précise, c'est-à-dire de posséder une bonne exactitude. L'exactitude repose sur deux qualités : la justesse qui est la capacité à donner un résultat le plus proche de la valeur réelle, et la fidélité qui est la capacité à reproduire le même résultat plusieurs fois.

À ces exigences génériques, le cas particulier de l'analyse élémentaire des poussières fines nécessite également que les méthodes proposées puissent s'adapter à la nature des supports de prélèvement et aux quantités souvent faibles de matière prélevée. De plus, la mesure doit être bien représentative du filtre, et être enfin facilement mise en œuvre (d'un point de vue technique, ou d'un point de vue de son coût de revient) pour avoir la capacité à traiter un grand nombre d'échantillons, indispensables pour l'approche mathématique ultérieure.

5. Quels en sont les principes ?

Les quelques représentations de chimie physique élémentaire énoncées ci-dessous vont nous aider à classer les méthodes présentées plus loin : un élément chimique est constitué d'un noyau assorti de son nuage électronique, et à partir de l'une, l'autre, ou de la somme de ces deux entités nous pourrions identifier et quantifier les éléments présents dans la particule.

5.1 À partir du noyau de l'atome

- en apportant une quantité d'énergie très élevée à l'atome, nous pourrions interagir directement avec les nucléons du noyau par le biais d'interactions nucléaires, et avoir ainsi accès à sa nature ;
- la masse du noyau peut également être accessible par le biais de techniques dans lesquelles on accélère par un champ électrique les atomes préalablement ionisés, que l'on triera ensuite par le rapport de leur masse à leur charge électrique. C'est le principe de toutes les méthodes par spectrométrie de masse xx-MS. Sont incluses dans ces méthodes les techniques de séparation isotopique.

5.2 À partir du cortège électronique

- soit en excitant les niveaux électroniques externes des atomes, qui en se réarrangeant donneront naissance à du rayonnement électromagnétique caractéristique de l'atome dans la gamme de longueur d'onde du visible ou de l'UV. À l'inverse l'absorption d'un rayonnement de cette même gamme de longueur d'onde, donnera l'information sur les atomes qui en sont responsables ;
- soit enfin en excitant les couches électroniques plus profondes de l'atome. Les niveaux d'énergie entre couches électroniques étant plus éloignés que précédemment, les réarrangements à l'intérieur du cortège donneront alors naissance à du rayonnement

électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde des X. Ce sont toutes les méthodes du type $\alpha\alpha Xbb\dots$

6. Les deux grandes familles

Au milieu de la diversité de ces paramètres permettant la qualification des méthodes, nous avons fait le choix d'une vision encore différente, mais plus proche de celle de l'utilisateur, à savoir l'aspect destructif ou non-destructif de la méthode vis-à-vis du prélèvement.

6.1 Les méthodes chimiques

Le point commun à ces techniques est la préparation préalable que nécessite l'échantillon (support de collection et particules) afin d'être analysé. En effet les atomes à identifier doivent être extraits de la forme solide dans laquelle ils sont pour se retrouver dans un état finement divisé. Cela passe généralement par une attaque chimique de l'échantillon afin d'obtenir au final une solution liquide, puis la mise en œuvre d'un nébulisateur permettant d'injecter la solution dans le système de mesure sous forme de fines gouttelettes inférieures au micromètre la plupart du temps.

Cette approche est qualifiée de voie humide en opposition à de nouvelles techniques où l'on va extraire les atomes de la cible par ablation de l'échantillon par un procédé physique. Dans tous les cas de figure, il faudra estimer ces rendements d'extraction au plus juste pour une bonne quantification du résultat.

6.1.1 Spectrométrie d'absorption atomique (AA) [7]

Le principe de la méthode consiste à observer l'absorption par l'atome, d'un rayonnement électromagnétique monochromatique de longueur d'onde égale à celle de la transition entre deux de ses niveaux électroniques. Le rayonnement est alors absorbé par un électron qui passe au niveau d'énergie supérieur. La diminution de l'intensité du rayonnement initial après interaction, traduira donc la concentration en atomes correspondants, et la quantification des phénomènes s'effectuera par la comparaison de ce taux d'absorption à celui de solutions étalons, à l'aide de l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

Pour obtenir l'atome à son état fondamental, il faut apporter de l'énergie à l'échantillon préalablement présent dans un état finement divisé après mise en solution et nébulisation. Cela s'effectue à l'aide d'une flamme qui va dissocier les molécules, mais dont la température (2 000-3 000 °K) permettra de garder la plus grande partie des atomes dans un état non ionisé.

Le principe du four graphite peut également être mis en œuvre : dans ce cas on va concentrer la solution initiale dans un volume confiné, ce qui permettra une mesure d'absorption du rayonnement incident

plus longue sur une concentration d'atomes plus grande, et donc une amélioration forte de la sensibilité de la mesure.

La technique d'absorption atomique est bien maîtrisée et documentée, et assez facile d'accès. Elle possède une sensibilité élevée même si se pose toujours le problème de la finesse de préparation des échantillons de calibrage. Sa gamme de mesure est toutefois limitée aux éléments mineurs et traces du fait de la non-linéarité de la loi de Bert-Lambert, qui oblige à l'établissement de courbes de références dans la gamme de mesure considérée. La totalité des éléments ne sont toutefois pas toujours mesurables, et il faut décider auparavant de ceux qui ont été choisis pour le dosage.

D'une façon générale, la méthode à four graphite est préférentiellement utilisée pour la problématique de la recherche des sources, du fait du plus grand nombre d'éléments dosables simultanément et rapidement sur des nombres d'échantillons élevés.

6.1.2 La torche à Plasma

Dans cette technologie, le point de départ sera comme précédemment l'échantillon dans un état finement divisé, mais il faudra que l'atome soit ionisé pour qu'il puisse être détecté par les différents principes correspondant aux différentes méthodes. Pour cela, il faut apporter une quantité d'énergie supérieure à ce qu'apportait la flamme ou le four précédent, et c'est le principe de la torche à plasma (ou plasma à couplage inductif pour ICP) qui est mis en œuvre afin d'atteindre des températures pouvant aller jusqu'à 10 000 °K. Ce plasma est obtenu par un flux d'ions argons injecté dans un milieu confiné dans lequel est généré un champ radiofréquence. Après allumage du plasma par une étincelle qui ionise l'argon gazeux, il survient un nombre de collisions de plus en plus grand entre les atomes d'argon et les électrons du milieu, qui sont eux-mêmes accélérés sous l'effet du champ électromagnétique. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que le gaz soit fortement ionisé et forme alors réellement le plasma. L'échantillon après la phase de nébulisation y est alors injecté, et après les différentes étapes de décomposition et dissociation moléculaires, les atomes initiaux se trouvent ionisés par la quantité d'énergie apportée par la température très élevée.

• Détection par spectrométrie d'émission Atomique ICP-OES [8]

C'est le processus inverse de l'absorption qui sera étudié ici, à savoir l'émission lumineuse des atomes excités par le plasma lorsqu'un électron revient à un état d'énergie moins élevé. C'est réellement le plasma qui est la source d'information, et l'analyse devient alors multi-élémentaire grâce au principe de détection de l'intensité du rayonnement lumineux par monochromateur après système dispersif.

Comme toutes les méthodes chimiques, la phase de préparation de l'échantillon doit être parfaitement maîtrisée, ce qui n'est pas forcément trivial en

fonction de la nature de la matrice étudiée (et donc potentiellement de l'origine des poussières considérées) et nécessite un temps de mise en œuvre réel. L'analyse ensuite est très rapide sous réserve de disposer des étalons adéquats, et une cinquantaine d'espèces sont mesurables simultanément avec une sensibilité souvent meilleure qu'en AA. Au final la méthode reste plus rapide et moins onéreuse que cette dernière malgré l'investissement initial dans le matériel plus élevé.

- **Détection par spectrométrie de masse ICP-MS [9]**

Le principe d'ionisation des espèces est identique à celui de la méthode précédente, mais ici la détection des atomes se fera par spectrométrie de masse : à la sortie du plasma les ions seront accélérés par un champ électrique, puis déviés par un champ magnétique. La trajectoire des particules sera ainsi différente suivant le rapport de leur masse à leur charge électrique. Un détecteur d'ions en bout de trajectoire permettra alors de les trier suivant le rayon de courbure qu'ils ont suivi, ce qui permettra immédiatement de les identifier, leur comptage donnant ensuite accès à la quantification.

On est confronté ici aux mêmes écueils analytiques que précédemment, à savoir la préparation de l'échantillon et l'estimation des rendements d'extraction élémentaires en fonction de la nature de la matrice. En revanche l'extrême sensibilité de la spectrométrie de masse (parfois quelques ppb de limite de détection) en fait une technique de choix pour la problématique de la recherche des sources par éléments traceurs.

- **Ablation Laser et spectrométrie de masse LA-ICP-MS [9-10]**

Enfin signalons qu'à l'inverse des procédés de préparation des échantillons par voie humide, il existe également des techniques pour lesquelles la phase de mise en solution et de nébulisation est remplacée par un procédé physique d'ablation directe de l'échantillon. L'utilisation en particulier de lasers (et encore plus récemment de lasers femtoseconde) laisse entrevoir de belles perspectives, mais les phénomènes de rendement d'extraction ou de fractionnement de la matière en fonction de la nature de la matrice sont encore à maîtriser pour que la méthode puisse être utilisée en routine.

6.2. Les méthodes physiques

Outre l'absence de phase de préparation de l'échantillon, le point commun aux techniques décrites dans ce chapitre est qu'elles reposent sur des principes de mesures mettant en jeu des niveaux d'énergie électronique plus élevés, voire des phénomènes touchant directement au noyau de l'atome.

Dans toutes ces méthodes, une contrainte portera souvent sur le choix du média collecteur qui devra être bien adapté à la technique choisie, mais que l'on pourra conserver dans son intégrité après l'analyse.

La sensibilité absolue de ces méthodes est souvent moins bonne que celle des méthodes chimiques, mais comme elles nécessitent le plus souvent moins de matière, leur sensibilité relative peut s'avérer parfois meilleure. Par ailleurs, ces quantités de matière peu élevées correspondant à des temps de prélèvement courts sont assez bien adaptées à la problématique traitée ici, car plus l'échantillonnage est limité dans le temps, plus le nombre potentiel de sources intervenant sur un prélèvement donné est limité, et plus le traitement mathématique ultérieur sera facilité.

6.2.1. L'activation neutronique INAA [11]

Cette technique repose sur l'interaction entre un flux de neutrons thermiques (c'est-à-dire très lents) et les noyaux des atomes de la cible. Ceux-ci vont capturer ces neutrons pour former un noyau de masse plus élevée qui se trouve alors dans un état d'énergie instable : il est devenu radioactif. Au bout d'un certain temps (dépendant directement de la période de l'élément nouvellement créé) ce noyau va revenir à son état fondamental, et ce retour va être accompagné par l'émission d'un rayonnement électromagnétique de haute énergie : du rayonnement gamma qui sera caractéristique du noyau qui lui a donné naissance, et qui sera mesuré en différé après la première phase d'irradiation.

L'avantage décisif de la méthode est l'absence d'effets de matrice due à la faible interaction des neutrons avec la matière. Par ailleurs la sensibilité de la méthode est excellente, même si elle est variable d'un élément à l'autre, souvent moins bonne sur les éléments légers, et si l'analyse de cibles références est généralement préférable.

La faible disponibilité des sources de neutrons et systèmes de détection associés en font malgré tout une technique assez peu diffusée, bien qu'extrêmement performante en termes de sensibilité sur un bon nombre d'éléments analysables simultanément.

6.2.2. Les méthodes de fluorescence X induites par rayonnement électromagnétique XRF-TXRF-SXRF [12-14]

Toutes ces méthodes, ainsi que les deux suivantes, sont basées sur la mesure du rayonnement X émis lors du réarrangement des couches électroniques profondes de l'atome après qu'il ait subi une excitation de nature pouvant être différente. On regroupe sous le terme générique XRF celles pour lesquelles la source incidente est elle-même du rayonnement électromagnétique. Le mode de production de ces X initiaux définissant alors l'acronyme de la méthode, voire la géométrie de l'expérience. Le terme générique XRF correspond à l'utilisation d'un tube à rayons X comme source primaire. Le terme SXRF signifie que la source d'X est produite par le rayonnement de freinage d'électrons accélérés à très haute énergie dans un accélérateur de type synchrotron. Enfin le T de TXRF, signifie *Total reflexion*, qui

correspond à une géométrie particulière de l'expérimentation : le filtre est positionné en incidence rasante par rapport au flux incident d' X , et la détection s'effectue de façon normale à la surface, permettant ainsi de limiter le bruit de fond du spectre créé par le ralentissement des électrons dans la matière (le *bremstrahlung*), et d'améliorer ainsi la sensibilité de la mesure.

Pour toutes ces techniques utilisant un faisceau de rayons X excitateur, la quantité de matière analysée doit rester relativement faible pour que l'on se trouve en situation « couche mince », c'est-à-dire qu'on minimise les phénomènes d'absorption du faisceau incident. La détection est multi-élémentaire grâce aux détecteurs solides à dispersion d'énergie couramment mis en œuvre pour ce type de méthode, avec une limitation au dosage des éléments légers (de masse inférieure au sodium).

La sensibilité dépendra beaucoup de la nature de la source incidente : rayonnement synchrotron ou simple tube de rayon X . Par ailleurs, des problèmes d'interférence pourront survenir dans cette dernière méthode, moins sensible que la première, mais bien plus facilement accessible.

6.2.3. La fluorescence X induite par particules chargées PIXE [15]

La source primaire d'excitation va être ici un flux d'ions (généralement des protons H^+) accélérés à une énergie de quelques Méga-électrons-volts (MeV) produit par un accélérateur de particules.

En comparaison des autres techniques par fluorescence X , cela permet de limiter fortement les effets de matrice (au moins pour le faisceau incident) et de pouvoir modéliser plus finement les phénomènes afin d'obtenir une meilleure quantification. Par ailleurs, la sensibilité est meilleure à cause du bruit de fond généré par le faisceau d'ions qui est beaucoup plus faible. Ceci reste malgré tout uniquement vrai dans l'approximation « couche mince » avec les limitations que cela implique sur la nature du média collecteur et de la quantité de matière recueillie.

Même si la méthode est difficilement accessible du fait de la disponibilité non-immédiate d'un accélérateur de particules (bien qu'existent des structures de prestations de service), quelques minutes suffisent à l'obtention d'un spectre d'une quinzaine d'éléments, et même si la sensibilité est moins élevée que les techniques par spectrométrie de masse, la grande dynamique de détection (des mineurs aux majeurs pour tous les éléments, sans exception, de masse supérieure au sodium) rend la méthode toujours très appréciée pour cette problématique, en plus d'en avoir été l'une des pionnières.

6.2.4. La fluorescence X induite par faisceaux d'électrons EDS-MEB [16]

On va ici encore s'intéresser au phénomène de fluorescence X , mais induit par un flux d'électrons accéléré à quelques dizaines de KeV dans un micro-

scope électronique à balayage. Contrairement aux techniques précédentes pour lesquelles on cherchait à explorer la plus grande surface possible du filtre afin d'obtenir une réponse représentative de ce dernier, le flux excitateur incident est ici focalisé de façon à obtenir un spot d'analyse de taille submicronique. L'appareil fonctionne en mode balayage à la façon d'un tube de télévision (ancienne !), et l'information recueillie en chaque point est collectée puis retraitée de façon à reconstruire une matrice de données. Deux types de représentations peuvent alors être obtenus :

- si l'on s'intéresse aux électrons secondaires ou rétrodiffusés qui proviennent de l'extrême surface de la cible (à cause de leur faible libre parcours moyen dans la matière), on obtiendra une image de l'échantillon qui permettra d'identifier individuellement les particules ;
- si l'on s'intéresse maintenant au rayonnement X émis en chaque point bombardé par le faisceau, on obtiendra l'information sur la nature élémentaire de ce point, ce qui permettra au final d'obtenir la composition chimique de la particule.

L'utilisation d'un faisceau d'électrons génère sur le spectre X un bruit de fond assez élevé qui induit des limites de détection moins bonnes qu'avec les autres méthodes par fluorescence X . De même, du fait de sa faible profondeur de pénétration en fonction de la nature de la matrice, la quantification élémentaire reste délicate. En revanche, ces contraintes sont compensées par la résolution spatiale de l'information que l'on peut obtenir, et la « vision » de l'échantillon proposée par aucune autre méthode. Par ailleurs, la puissance des logiciels de traitement d'image va faire qu'au final l'approche du problème sera complètement différente des précédentes.

En effet, moyennant des temps d'acquisitions de plusieurs heures, et l'automatisation du système, on pourra obtenir l'information multiple concernant le nombre de particules, leur taille, et leur composition chimique globale individuelle. Même si on ne détecte en effet que les éléments majeurs et mineurs, et que l'information n'est que qualitative, la possibilité d'identifier les espèces de faible masse atomique (jusqu'au carbone) permettra une approche statistique sur l'origine des particules, grâce à une classification de celles-ci en nombre et composition chimique globale.

Nous serons bien évidemment ici aussi limités par la nature du filtre qui doit permettre leur observation en surface du support, la faible densité des particules recueillies devant également permettre de les individualiser. Par ailleurs une métallisation de l'échantillon est souvent nécessaire, et il faut pouvoir également s'assurer au préalable de la bonne représentativité de la zone explorée pendant la mesure.

Notons enfin qu'on peut comparer cette méthode aux précédentes, malgré son manque relatif de sensibilité, du fait que l'on aborde la notion de trace de façon complètement différente. En effet, si une particule constituée majoritairement d'un élément est unique au milieu de plusieurs milliers d'autres, alors la

concentration relative de l'élément qui la compose peut être ramenée à une trace, au regard de l'ensemble du prélèvement.

7. Conclusion

Au final on conçoit bien que cette présentation ne peut être exhaustive, mais les éléments apportés ici permettent néanmoins de mieux comprendre ces méthodes, de les replacer les unes par rapport aux autres, et d'avoir des éléments de choix pour leur utilisation préférentielle en fonction de la problématique proposée. Chacune d'elle possède de toutes façons ses avantages et inconvénients, en termes de contraintes d'échantillonnage ou de préparation du prélèvement, de niveau de l'information recherchée,

voire de l'approche mathématique qui sera développée par la suite. De plus des contraintes plus basiques telles que la facilité d'accès aux moyens mis en œuvre, ou le coût de revient des mesures interviendront également dans le choix de l'une ou l'autre, voire de plusieurs à mettre en œuvre sur un prélèvement pour couvrir l'ensemble des informations recherchées.

Enfin il ne faut jamais perdre de vue que toutes ces méthodes restent des techniques analytiques non triviales, et mêmes si elles ne sont qu'un maillon de la chaîne permettant d'aboutir à l'information finale par le biais des différentes approches mathématiques, la validité du résultat qu'elles produisent est aussi et avant tout liée à la qualification des personnes qui les mettent en œuvre.

References

- [1] Shao-Meng L, Winchester JW. Resolution of ionic components of late winter arctic aerosols. *Atmospheric Environment* 1989 ; 23 (11) : 2387-99.
- [2] Sanchez-Rodas D, Sanchez de la Campa AM, De la Rosa JD *et al.* Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM₁₀) in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Chemosphere* 2007 ; 66 : 1485-93.
- [3] Fittschen UEA, Meirer F, Strelci C *et al.* Characterization of atmospheric aerosols using Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence and Fe K-edge total reflection X-ray fluorescence-X-ray absorption near-edge structure. *Spectrochimica Acta* 2008 ; Part B 63 : 1489-95.
- [4] Xie Z, Sun Z, Hu T. An EXAFS study on the local structure around Iron in Atmospheric aerosols collected in the Qingdao area. *Molecules* 2003 ; 8 : 31-9.
- [5] Qia J, Fengb L, Xianguo L, Zhangb M. An X-ray photoelectron spectroscopy study of elements on the surface of aerosol particles. *Aerosol Science* 2006 ; 37 : 218-27.
- [6] Esteve V, Ochando LE, Amigo JM. Quantitative X-Ray diffraction phase analysis of coarse airborne particulate collected by cascade impactor sampling. *Atmospheric Environment* 1997 ; 31 (23) : 3963-7.
- [7] Pancras JP, Ondov JM, Zeisler R. Multi-elemental electrothermal AAS determination of 11 marker elements in fine ambient aerosol slurry samples collected with SEAS-II. *Analytica Chimica Acta* 2005 ; 538 : 303-12.
- [8] Menzel NP, Schramel P, Wittmaack K. Elemental composition of aerosol particulate matter collected on membrane filters: A comparison of results by PIXE and ICP-AES. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 2002 ; B189 : 94-9.
- [9] Suzuki K. Characterisation of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS. *Atmospheric Environment* 2006 ; 40 : 2626-34.
- [10] Fernandez B, Claverie F, Pécheyran C, Donard O. Direct analysis of solid samples by fs LA-ICP-MS. *Trends in Analytical Chemistry* 2007 ; 26 (10).
- [11] Alemon E, Herrera L, Ortiz E, Longoria LC. Instrumental nuclear activation analysis (INAA) characterization of environmental air filter samples. *Applied Radiation and Isotopes* 2004 ; 60 : 815-23.
- [12] Szilagyi V, Hartyani Z. Development of an X-ray fluorescence spectrometric method for the analysis of atmospheric aerosol samples. *Microchemical Journal* 2005 ; 79 : 37-41.
- [13] Bukowiecki N, Lienemann P, Zwicky CN *et al.* X-ray fluorescence spectrometry for high throughput analysis of atmospheric aerosol samples: The benefits of synchrotron X-rays. *Spectrochimica Acta* 2008 ; B (63) : 929-38.
- [14] Wagner A, Mages M. Total Reflection X-ray fluorescence analysis of elements in size-fractionated particulate matter sampled on polycarbonate filters – Composition and sources of aerosol particles in Göteborg, Sweden. *Spectrochimica Acta* 2010 ; (B) : under press.
- [15] Guégan H. Analyse multi-élémentaire par sonde PIXE de particules fines. Recherche de la contribution respective des différentes sources. Rapport final de convention Primequal-Predit 38/98 (2000).
- [16] Campos-Ramos A, Aragon-Pina A, Galindo-Estrada I, Querol X, Alastuey A. Characterization of atmospheric aerosols by SEM in a rural area in the western part of Mexico and its relation with different pollution sources. *Atmospheric Environment* 2009 ; 43 : 6159-67.

