

Colloque international du C.N.R.S. sur l'analyse NOTICE 436
par activation, Saclay, 2-6 octobre 1972

ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE DES POLLUANTS

ATMOSPHERIQUES SOLIDES AVEC UNE TECHNIQUE

DE STANDARD INTERNE

par Y. BELOT* et T. MARINI*

RESUME : Une technique non destructive est exposée permettant le dosage d'environ 20 éléments minéraux dans des particules atmosphériques collectées sur filtre. Sur l'échantillon inconnu on dépose une quantité connue de rubidium qui sert de standard interne. L'échantillon inconnu et l'échantillon de référence sont irradiés dans les mêmes conditions pendant plusieurs jours dans un flux de neutrons thermiques, puis comptés sur détecteur G_e -Li. Les avantages et les limitations de la technique du standard interne sont discutés.

* Département de Protection Service de Recherches Toxicologiques et Ecologiques.

ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE DES POLLUANTS
ATMOSPHERIQUES SOLIDES AVEC UNE TECHNIQUE
DE STANDARD INTERNE

par Y. BELOT et T. MARINI

I - INTRODUCTION

L'analyse des éléments minéraux à l'état de trace dans les poussières atmosphériques a beaucoup progressé depuis quelques années. L'utilisation de l'activation neutronique et d'une spectrométrie gamma à haute résolution permet maintenant de réaliser des dosages purement instrumentaux. Des techniques ont été proposées pour les aérosols marins (Dudey et Ross, 1969), pour les aérosols continentaux (Ranticelli et Perkins 1969 ; Zoller et Gordon 1970). Dans certains cas favorables on peut doser jusqu'à 33 éléments sur un seul échantillon en effectuant deux irradiations et quatre comptages (Dams et al., 1970).

La précision du dosage est limitée par la non uniformité du flux de neutrons en quantité et en qualité, et par la difficulté d'avoir une géométrie de comptage strictement uniforme lorsque l'on passe d'un échantillon à l'autre. L'utilisation d'un standard interne élimine la nécessité de maintenir une géométrie de comptage strictement uniforme. La technique du standard interne a déjà été mise en oeuvre pour des dosages de traces dans des matériaux divers (Marsh et Allie, 1969). Elle a été adaptée ici

.../...

au cas particulier des poussières atmosphériques continentales recueillies sur des filtres convenablement choisis.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Collecte et pesée des particules atmosphériques

Les particules sont collectées sur des filtres en cellulose whatman 41. Ce matériau filtrant permet de recueillir les particules submicroniques avec une bonne efficacité (Lindeken, 1963). Les filtres utilisés ont 5,5 cm de diamètre total et 3,9 cm de diamètre utile et sont disposés sur des porte-filtre en matière plastique ; le débit d'aspiration est de $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ environ. Lorsque l'on veut obtenir une classification des particules selon leur taille, on utilise un impacteur d'Andersen à 8 étages (Andersen, 1966). Les plaques d'impaction sont alors recouvertes d'un disque de papier filtre Whatman 41. Dans toutes les opérations, de grandes précautions sont prises pour éviter de contaminer les échantillons. Pour cela les filtres sont manipulés avec des gants en polyéthylène jettables et la préparation des échantillons se fait dans une hotte à flux laminaire dépoussiéré.

Pour peser les poussières, il faut prendre les précautions compte-tenu de l'hygroscopicité du matériau filtrant et de certaines particules atmosphériques. Pour cela nous avons placé une balance Mettler E6 dans une boîte à gants alimentée avec de l'azote sec s'écoulant à petit débit. Les filtres à peser sont maintenus dans la boîte à gants sous atmosphère d'azote jusqu'à poids constant, ce qui demande au moins 24 heures. De cette façon des quantités allant de 1 à 15 mg peuvent être pesées avec une incertitude variant de 10 % à 1 % environ.

Préparation de l'échantillon inconnu et de l'échantillon de référence

L'échantillon inconnu à analyser est constitué par un filtre ou partie aliquote de filtre chargé de poussières. Sur cet échantillon

.../...

on dépose le standard interne , soit 100 μ l d'une solution contenant 0,2 μ g/ μ l de chlorure de rubidium Johnson - Matthey. L'échantillon est ensuite séché puis placé dans une petite boîte cylindrique en polyéthylène munie d'un couvercle de la même matière.

L'échantillon de référence utilisé en routine est le matériau de référence n° 1571 fourni par le National Bureau of Standards sous le nom de "Orchard Leaves". Ce matériau est constitué de feuilles de plantes mélangées, séchées, broyées et analysées par diverses méthodes indépendantes. La composition de ce matériau est certifiée pour certains éléments. Nous avons complété les données du certificat d'analyse, par des données provisoires obtenues dans notre propre laboratoire (cf. résultats). Pour préparer l'échantillon de référence on pèse environ exactement 0,300 g de poudre ; on la sèche à 90°C pendant 24 heures ; on la transfère quantitativement dans une petite boîte cylindrique en polyéthylène.

Irradiation et spectrométrie

Les boîtes en polyéthylène contenant l'échantillon inconnu et l'échantillon de référence sont enveloppées chacune au moyen d'une petite feuille de papier d'aluminium, puis introduites dans un tube en aluminium qui sert de container pour l'irradiation. Dans un même container on peut placer quatre échantillons. Les containers irradiés sont envoyés dans le canal pneumatique n° 11 ou 12 du réacteur EL3 à Saclay. L'irradiation est de 5 jours dans un flux de neutrons thermiques presque pur de 4×10^{12} n.cm⁻².s⁻¹ environ.

Après irradiation on laisse refroidir les échantillons pendant une durée choisie en fonction des éléments à mesurer. Pour ne pas multiplier les mesures nous avons choisi ici une durée de refroidissement de 9 jours, qui représente un compromis acceptable. Après irradiation les filtres sont devenus friables et peuvent être facilement pulvérisés au moyen d'une petite baguette en verre. La poudre obtenue est mélangée avec de la poudre de plexiglass et enfin pressée à chaud pour obtenir une source homogène de forme cylindrique avec un diamètre de 5 cm et une hauteur de 1 cm.

La source est alors présentée devant un détecteur Ge-Li et comptée pendant 1500 minutes environ. L'échantillon de référence est compté avec la même géométrie. Les détecteurs Ge-Li utilisés ont un volume d'environ 10 cm³, une résolution de 1 - 1,5 keV pour ⁵⁷Co et de 2,5 - 3,5 keV pour ⁶⁰Co.

Exploitations des spectres et calculs

L'exploitation des spectres est faite automatiquement au moyen d'un programme développé par Philippot (1970) et écrit dans le langage machine d'un petit calculateur Philips PR 8000. Ce programme extrait la plupart des pics significatifs et donne le degré de confiance que l'on peut attribuer aux résultats.

Les concentrations sont calculées en utilisant la formule suivante :

$$x_i = R_i \frac{N_i}{N_o} \frac{m_o}{V} \dots\dots\dots (1)$$

x_i est la concentration en élément i.

R_i est le rapport du nombre de coups corrigé par gramme de rubidium au nombre de coups corrigé par gramme d'élément i dans l'échantillon de référence.

N_i est le nombre de coups corrigé correspondant à l'élément i dans l'échantillon inconnu.

N_o est le nombre de coups corrigé correspondant au rubidium dans l'échantillon inconnu.

m_o est la masse de rubidium déposée sur l'échantillon inconnu.

V est le volume d'air passé à travers le filtre.

.../...

III - RESULTATS ET DISCUSSION

Eléments mesurés

Le tableau I donne la liste des radionucléides habituellement identifiables dans les échantillons irradiés. Ce tableau comporte un certain nombre de caractéristiques nucléaires utiles. Parmi celles-ci les sections efficaces et les intégrales de résonance n'ont qu'une valeur indicative, compte-tenu de la dispersion des valeurs trouvées dans la littérature. Les énergies données dans la dernière colonne correspondent au meilleur pic photoélectrique pour chaque élément. Il existe une interférence entre ^{203}Hg (279,1 keV) et ^{75}Se (279,6 keV). Dans ce cas particulier une correction peut être appliquée car l'activité due à ^{75}Se ne dépasse pas 20 % de l'activité due à ^{203}Hg , dans le cas des poussières atmosphériques. Le rubidium qui est donné en fin de liste généralement n'existe pas dans les poussières atmosphériques continentales en quantités décelables : nous l'avons constaté sur de nombreux échantillons d'origines diverses. Il est donc possible de déposer sur les échantillons une quantité connue de rubidium pour servir de standard interne. L'isotope ^{86}Rb obtenu ne comporte qu'un seul pic photoélectrique à 1076 keV, il n'interfère pas avec d'autres éléments.

Le tableau II donne la liste des radionucléides identifiés et mesurables dans le matériau de référence N.B.S. n° 1571 après 9 jours de refroidissement. Les pics correspondant à ces nucléides émergent suffisamment du fond continu, pour pouvoir être mesurés avec une précision convenable. Le certificat provisoire du N.B.S. donne les concentrations de huit éléments. Des mesures sur les autres éléments sont en cours dans notre laboratoire et seront disponibles dans quelques mois pour une intercomparaison. Pour l'instant nous donnons quelques valeurs provisoires pour lesquelles la précision n'a pas été évaluée. Ces valeurs ont été obtenues en comparant un échantillon du matériau de référence, à un autre échantillon de référence connu. Ce dernier a été préparé en déposant 100 μl d'une solution connue sur un filtre vierge et en laissant la solution s'évaporer. La solution complexe comporte les éléments à mesurer et du rubidium qui sert de standard interne, selon la méthode précédemment exposée.

.../...

Lorsque le matériau de référence n° 1571 sera complètement connu, il pourra être utilisé en routine pour mesurer 21 éléments dans les échantillons inconnus de poussières atmosphériques.

Avantages et limitations de la technique du standard interne

Avec le standard interne, il n'est pas indispensable d'avoir exactement la même valeur de flux pour l'échantillon inconnu et pour l'échantillon de référence. Il faut cependant que la qualité du flux neutronique soit la même pour les deux échantillons. En particulier la proportion de neutrons épithermiques doit être la même dans les deux positions d'irradiation. Si la qualité du flux est uniforme dans le temps et dans l'espace, il n'est pas nécessaire de placer un échantillon de référence dans chaque tube d'irradiation.

Il n'est pas indispensable d'avoir une géométrie de comptage strictement identique pour l'échantillon inconnu et pour l'échantillon de référence. Pour cela l'efficacité du détecteur doit varier d'un même facteur pour toutes les énergies considérées, lorsque la géométrie varie. La figure 1 donne les efficacités d'une des diodes utilisées dans ce travail pour deux sources cylindriques de 5 cm de diamètre, mais de hauteurs différentes soit 1 cm et 0,5 cm. La condition exigée est vérifiée dans un domaine limité compris entre 200 keV et 1600 keV environ, elle n'est plus vérifiée pour les très basses et pour les hautes énergies. Si l'on veut travailler en dehors de ce domaine, il faut prendre des géométries les plus voisines possibles.

Au cours de la préparation des échantillons, il peut se produire des petites pertes de matière. L'utilisation du standard interne permet de corriger les erreurs correspondantes. La seule exigence rigoureuse est de mesurer très exactement la quantité de rubidium déposée sur l'échantillon inconnu. Il faut aussi que le rubidium soit réparti de façon homogène sur l'échantillon, ce qui est assez facile à réaliser lorsque l'on utilise des filtres en cellulose.

Composition des filtres Whatman 41 non-exposés

Le contenu minéral du matériau filtrant est un facteur limitant de l'analyse. Le tableau III donne les résultats obtenus en analysant des échantillons de 0,1 gramme pris au hasard au moyen de la technique précédemment exposée. Le tableau IV donne à titre d'exemple les moyennes géométriques de concentrations observées à Paris. Les rapports du contenu des poussières au contenu maximal du filtre ont été calculés pour un prélèvement de 250 m^3 par gramme de filtre, ce qui correspond à un prélèvement de 50 m^3 pour un filtre de 5,5 cm de diamètre. Le rapport le plus défavorable concerne le cobalt, puis viennent dans l'ordre le chrome, le calcium et le brome. Il convient donc de prendre garde au bruit de fond du filtre dans le cas de ces quatre éléments. Pour les autres éléments les rapports sont très favorables et le bruit de fond du filtre n'affecte pas les résultats.

Applications

La technique exposée ici permet de doser une vingtaine d'éléments minéraux dans les particules atmosphériques de façon purement instrumentale et sur un seul échantillon. Il est possible de rechercher les corrélations existant entre les concentrations des différents éléments minéraux et de traiter l'ensemble des données par des techniques statistiques multidimensionnelles (BELOT, 1971). L'exploitation de tels résultats peut donner des résultats intéressants sur l'origine et le transport des particules atmosphériques en atmosphère urbaine ou rurale.

Remerciements :

Les mesures de spectrométrie gamma ont été effectuées au Laboratoire de Radiométrie sous la direction de Monsieur Philippot. Nous remercions bien vivement Monsieur Philippot et ses collaborateurs.

R E F E R E N C E S

- ANDERSEN A. (1966) "A sampler for respiratory health hazard assessment".
Amer. Ind. Hyg. Ass. J., 27, 160 - 165
- BELOT Y. DIOP B., MARINI T. (1971) "Composition minérale de la matière particulaire en suspension dans l'air dans des zones urbaines".
Symposium de Radioécologie Appliquée à la Protection de l'Homme et de son Environnement., Rome, ⁷⁻¹⁰ sept. 1971 - EUR.4800 Vol I et II.
- DAMS R., ROBBINS J.A., RAHN K.A. and WINCHESTER J.W. (1970).
"Non-destructive neutron activation analyses of air pollution particulates".
Anal. Chem. 42, 861 - 867.
- DUDEY N.D. et ROSS L.E. (1969) "Application of activation analyses and Ge(Li) detection technique for the determination of stable elements in marine aerosols"
Modern trends in activation analysis, vol. I, pp 55 - 61, N.B.S.
- LINDEKEN C.L., MORGIN R.L. et K.F. PETROCK (1963) "Collection efficiency of Whatman 41 filter paper for submicron aerosols" Health Physics, 2, 305 - 308
- MARSH R.H. and ALLIE W.Jr. (1969) "High precision activation analysis of sodium using an internal standard technique".
Modern trend in activation analysis, Vol.II, pp. 1284 - 1290, N.B.S.
- PHILIPPOT J.C. (1970) "Automatic processing of diode spectrometry results"
I.E.E.E. Transactions on Nuclear Science, 3, 446 - 488
- RANTICELLI L.A. et PERKINS R.W. (1969) "Trace element concentration in the troposphere and lower stratosphere" Symposium on trace elements Heidelberg, sept. 1969.
- ZOLLER W.H. et GORDON G.E. (1970) "Instrumental neutron activation analysis of atmospheric pollutants utilizing Ge (Li) γ ray detectors".
Anal. Chem. 42, 257 - 265.

Tableau I : Principaux radionucléides à vie longue obtenus par activation des particules atmosphériques

Eléments mesurables	Radionucléide utilisé	Section efficace (1) macroscopique	Section eff.(2) microscopique	Intégrale(3) de résonance	Période	Energie utilisée
		σ_m (cm ² /g)	σ (barns)	I (barns)	T (jours)	E (keV)
Sodium	²⁴ Na	1,39 x 10 ⁻²	0,527	0,24	0,625	1368
Calcium	⁴⁷ Ca(⁴⁷ Sc)	3,00 x 10 ⁻⁷	0,68			159,4
Scandium	⁴⁶ Sc	3,00 x 10 ⁻¹	23,0	10,7	83,9	889,3
Chrome	⁵¹ Cr	8,25 x 10 ⁻³	15,9		27,8	319,9
Fer	⁵⁹ Fe	3,40 x 10 ⁻⁵	1,10	0,58	45,0	1099,2
Cobalt	⁶⁰ Co	3,83 x 10 ⁻¹	37,5	69,9	1920,0	1332,5
Zinc	⁶⁵ Zn	2,87 x 10 ⁻³	0,62	0,67	245	1115,4
Arsenic	⁷⁶ As	3,59 x 10 ⁻²	4,48	36	1,10	558,9
Sélénium	⁷⁵ Se	2,20 x 10 ⁻³	31		120,4	264,6
Brome	⁸² Br	9,86 x 10 ⁻³	2,69		1,47	554,1
Molybdène	⁹⁹ Mo(⁹⁹ Tc)	2,07 x 10 ⁻⁴	0,14			140,7
Cadmium	¹¹⁵ Cd(¹¹⁵ In)	4,56 x 10 ⁻⁴	0,30	23,3		336,2
Antimoine	¹²⁴ Sb	8,65 x 10 ⁻³	4,14		60,0	1691
Césium	¹³⁴ Cs	1,35 x 10 ⁻¹	30		748	795,9
Baryum	¹³¹ Ba	4,88 x 10 ⁻⁵	11		12	496,2
Lanthane	¹⁴⁰ La	3,90 x 10 ⁻²	9,03		1,68	486,9
Cérium	¹⁴¹ Ce	2,03 x 10 ⁻³	0,54		33,0	145,3
Samarium	¹⁵³ Sm	2,25 x 10 ⁻¹	210		1,96	103,1
Lutétiun	¹⁷⁷ Lu	1,87 x 10 ⁻¹	2100		6,70	208,4
Hafnium	¹⁸¹ Hf	1,51 x 10 ⁻²	52		42,50	482
Or	¹⁹⁸ Au	3,02 x 10 ⁻¹	98,8	1558	2,70	411,6
Mercure	²⁰³ Hg	4,37 x 10 ⁻³	4,90	3,94	46,6	279,1
Thorium	²³³ Pa	1,92 x 10 ⁻²	7,40		27,0	311,7
Rubidium	⁸⁶ Rb	2,30 x 10 ⁻³	0,45		18,7	1076

(1) $\sigma_m = N\sigma\theta/A$ où N est le nombre d'Avogadro, θ l'abondance isotopique naturelle et A la masse atomique.

(1) et (2) Sections efficaces à 2200 m/s.

Tableau II : Composition du standard de référence N.B.S. n° 1571

Eléments mesurables	Concentrations certifiées ($\mu\text{g/g sec}$)	Concentrations (1) mesurées dans ce travail ($\mu\text{g/g sec}$)
Sodium	82 \pm 6	76
Calcium	20900 \pm 300	
Scandium	-	0,062
Chrome	-	2,0
Fer	300 \pm 20	300
Cobalt	-	0,14
Zinc	25 \pm 3	26
Arsenic	14 \pm 2	-
Sélénium	0,08 \pm 0,01	-
Brome	-	-
Cadmium	0,11 \pm 0,02	-
Antimoine	-	-
Césium	-	-
Baryum	-	30
Lanthane	-	1,0
Cérium	-	-
Lutécium	-	-
Hafnium	-	-
Or	-	-
Mercure	0,155 \pm 0,015	-
Thorium	-	-
Rubidium	12 \pm 1	12

(1) Valeurs provisoires.

Tableau III : Composition des filtres Whatman 41 non exposés mesurée sur 6 échantillons de 0,1 gramme pris au hasard.

Eléments mesurables	Moyenne arithmétique des concentrations ($\mu\text{g/g sec}$)	Concentration minimale ($\mu\text{g/g sec}$)	Concentration maximale ($\mu\text{g/g sec}$)
Calcium	30	17,6	51
Scandium		n.d.	0,0007
Chrome	0,097	0,063	0,123
Fer	10	4,95	11,9
Cobalt	0,028	0,009	0,045
Zinc	1,2	0,42	2,4
Arsenic	n.d.	n.d.	n.d.
Selenium	n.d.	n.d.	n.d.
Brome	0,93	0,25	2,4
Cadmium	n.d.	n.d.	n.d.
Antimoine		n.d.	0,004
Césium	n.d.	n.d.	n.d.
Baryum	n.d.	n.d.	n.d.
Lanthane	n.d.	n.d.	n.d.
Cerium	n.d.	n.d.	n.d.
Lutécium	n.d.	n.d.	n.d.
Hafnium	n.d.	n.d.	n.d.
Or	0,0032	0,0012	0,0051
Mercure	0,022	0,021	0,024
Thorium	n.d.	n.d.	n.d.
Rubidium	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. : non détectable.

Tableau IV : Composition moyenne de poussières recueillies à Paris pendant l'hiver 1970 (référence 2)

Éléments mesurés	Moyennes géométriques des concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Rapport poussières/filtre 250 m^3 /g de filtre
Calcium	3,42	17
Scandium	0,000286	100
Chrome	0,00604	12
Fer	1,36	28
Cobalt	0,00145	8
Zinc	0,452	47
Sélénium	0,00299	
Brome	0,181	19
Cadmium	0,0219	
Antimoine	0,00935	585
Lanthane	0,00080	
Cérium	0,00344	
Mercure	0,000955	47
Thorium	0,000185	

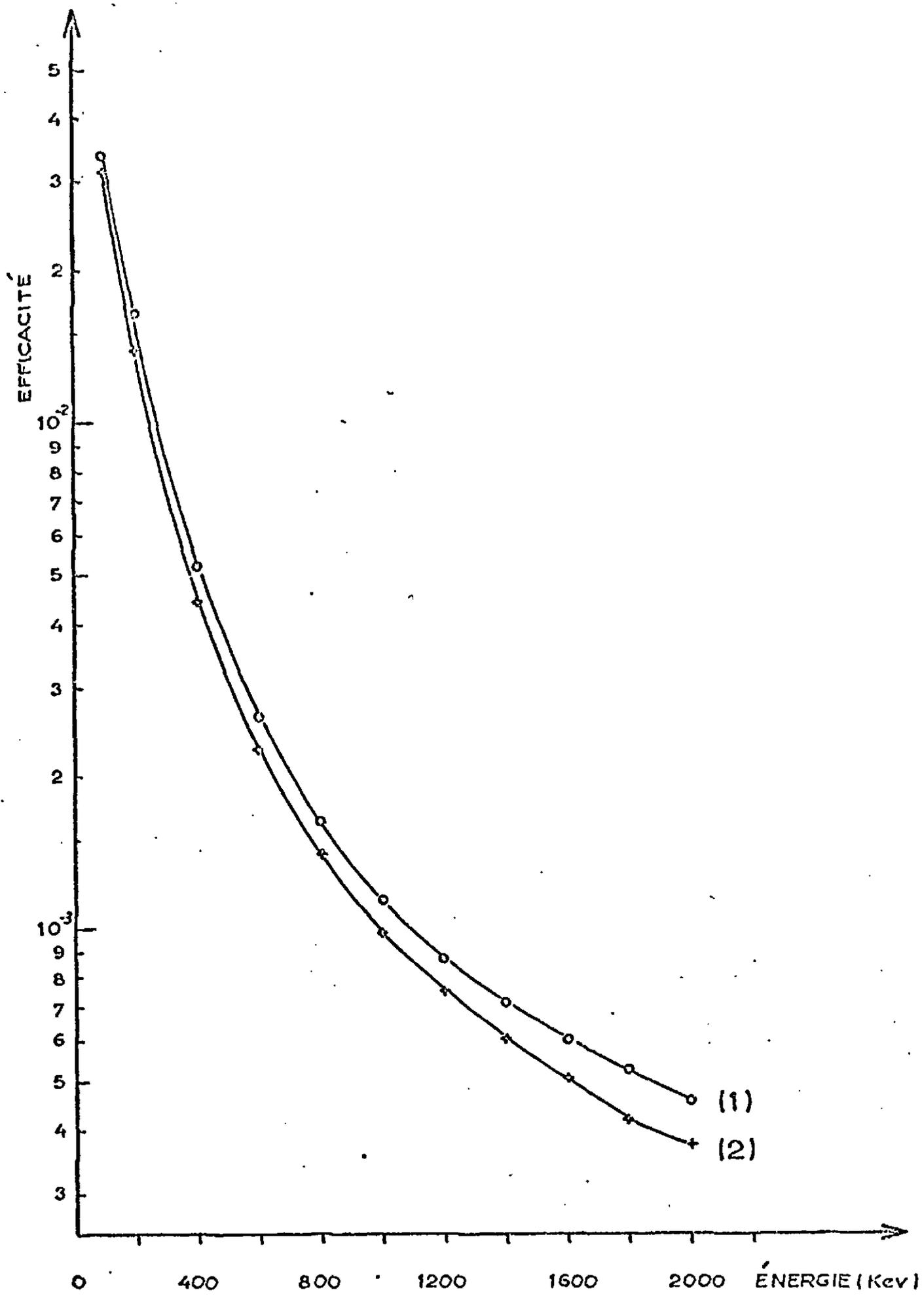


Figure 1 : Efficacité d'une diode Ge-Li pour deux géométries différentes:
 (1) source cylindrique au contact du détecteur, diamètre 5 cm ,
 hauteur 0,5 cm ;
 (2) source cylindrique au contact du détecteur, diamètre 5 cm,
 hauteur 1 cm.