
Chercheur Stagiaire au laboratoire de Fluorescence X du LPNPA

Cette monographie est proposée dans le cadre de l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches. Dans ce document, il s'agit surtout de se focaliser sur nos investissements pour la promotion de la recherche dans le domaine de la Physique Nucléaire, appliquée aux études sur l'environnement. Ils s'étendent de la fin de nos études académiques en 1984 à ce jour. Indépendamment de nos motivations personnelles, le bilan de 32 années est significatif car la durée serait suffisamment longue pour mettre en évidence la maturité d'un individu.

Nous souhaitons apporter tout d'abord un bref rappel de notre parcours professionnel. Nous présenterons nos responsabilités et activités en tant que Chef du département Analyses par la Technique de Fluorescence X et Environnement au sein de l'INSTN-Madagascar afin de mettre en perspective nos orientations de recherche actuelles. Notre formation scientifique est orientée dès l'origine sur le dosage des éléments chimiques en trace, mineurs et majeurs dans les plantes médicinales, avec le développement de nos compétences en analyses par Fluorescence X et en traitement informatique des données.

Lors du DEA (Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, LPNPA), nos premiers travaux de recherche ont porté sur le traitement de spectres de Fluorescence X à l'aide de l'outil Professional-350 : application aux analyses de quelques plantes médicinales de Madagascar. Puis nous avons choisi de nous tourner vers les études successives de la qualité des eaux de consommation, de la pollution due aux eaux de rejets industriels et enfin de la pollution atmosphérique. Durant la thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle (Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, INSTN-Madagascar), nous avons abordé l'étude de la pollution par les métaux, et plus particulièrement par le plomb présents à l'état de trace dans l'environnement.

Après le Doctorat, nous avons alterné les thèmes de recherche portant sur la qualité des eaux de consommation et la qualité de l'air atmosphérique en vue d'étudier l'exposition de la population aux contaminants, depuis l'amont (la quantification des sources) vers l'aval (les accumulations dans l'environnement).

Nos travaux de recherche ont été entièrement menés à l'INSTN-Madagascar. Cela a fortement orienté notre démarche scientifique quant au choix des thématiques, liées aux objectifs de l'institut auquel nous sommes rattachée : "Le Nucléaire pour la Paix, la Protection de l'Environnement et le Développement Durable[1]", avec toutefois une spécificité pour notre département qui est la possibilité d'une approche plus développée rendue possible grâce à l'exécution de travaux de consultance occasionnels.

Cette spécificité a permis l'identification de problématiques nouvelles, en lien étroit avec les secteurs socio-économiques, ainsi que l'acquisition de nouvelles connaissances. La valorisation de nos résultats, par le biais de leur restitution aux services publics, est toujours axée vers une optique opérationnelle.

Cette attitude sous-tend une démarche presque toujours pluridisciplinaire. Les interactions fréquentes entre recherche et expertise conduisent à une meilleure connaissance des facteurs humains.

A partir de notre nomination en tant que Chef du département d'analyses par Fluorescence X et Environnement (XRFE) en septembre 1993, les orientations de ce département ont été axées sur l'environnement physique de l'Homme. Ces actions, conduites dans le cadre de collaborations nationales ou internationales, dans la plupart des cas, au travers de projets, ont permis de structurer les programmes de ce département. Nous avons dû contribuer au montage et au pilotage de ces projets de recherche et de développement. Dans leur diversité, l'objectif commun a été de "connaître, évaluer, prévoir la pollution de l'environnement, ainsi que la variabilité spatiale et temporelle et les risques associés".

Mais le quotidien devait rester présent dans nos actions (le développement du laboratoire par la mise en place du Système Qualité, le recrutement, la formation spécialisée du personnel, la modernisation des méthodes et outils, et l'acquisition de nouvelles instrumentations). La conduite de ces tâches a permis à notre laboratoire de tenir son rang.

Depuis 2001, le laboratoire d'analyses par Fluorescence X et Environnement s'est effectivement développé (en moyens humains et matériels). Nous sommes maintenant une équipe de chercheurs permanents (1 maître de recherche, 1 maître de conférences et 3 assistants de recherche). Le département compte au total 7 à 10 chercheurs selon la période de l'année en incluant les étudiants (DEA, Master 2 et doctorants).

Les principaux résultats obtenus depuis ont été l'extension des moyens et des pratiques par la mise en place de nouvelles méthodologies d'une part et par la validation des méthodes d'analyses des métaux et d'autres paramètres spécifiques de la matière environnementale étudiée d'autre part ; à savoir les eaux potables, les eaux usées, les sédiments, les minerais, les plantes, les aérosols ... en bref les échantillons à matrices biologiques et géologiques. La mise en place d'un nouveau laboratoire d'analyses par spectrométrie d'absorption atomique et d'un laboratoire d'analyses par chromatographie ionique destinés tous les deux pour les analyses de l'eau a permis de développer les activités de notre département. Quant aux activités de recherche touchant l'étude de la pollution de l'air, le département s'est pourvu d'un nouvel échantillonneur d'air par le biais d'un Contrat Programme de Recherche avec l'AIEA en 1998 et de deux autres plus standardisés en 2007.

Parallèlement, puisque nos travaux de recherche concernent les analyses au laboratoire, la démarche qualité est une approche essentielle pour répondre à la validité de nos travaux.

La rigueur dans la conduite de nos démarches assure d'une meilleure comparabilité des données de programmes de surveillance nationaux et internationaux.

Nous inscrivons donc notre « Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) » dans cette optique et dans ce mémoire, nous essaierons de montrer (i) comment l'orientation de nos travaux de recherche peut-elle contribuer à évaluer et à gérer les risques dus à la pollution des eaux et de l'air et (ii) comment les activités de notre laboratoire participent-elles à l'implantation d'une culture de recherche scientifique et sans oublier l'aspect humaniste à l'INSTN-Madagascar. Tout cela a comme objectif commun : l'amélioration de la santé publique, la protection de l'environnement et le développement de l'Institut.

Le présent document s'articule donc de la manière suivante.

Nous y présentons notre parcours de recherche sous deux angles complémentaires : une *approche chronologique* (chapitre 1) et une *approche thématique* (chapitre 2). La première approche retrace d'une part nos activités dans des contextes (changement de statut institutionnel, professionnel et familial, ...) différents, et met ainsi davantage l'accent sur les *éléments de diversité et de rupture*. Elle indique d'autre part les divers éléments qui ont permis de construire notre profil personnel dans le domaine de la recherche et du pilotage de projets. La seconde approche décrit succinctement nos thèmes et actions de recherche, et permet de mettre en lumière leurs éléments de continuité, de complémentarité et de cohérence ; elle constitue le chapitre le plus synthétique de ce mémoire.

1. PARCOURS CHRONOLOGIQUE

Nous proposons de décrire notre parcours chronologique en trois étapes principales :

- La recherche pré doctorale (1984-1993),
- La recherche doctorale (1993-1996),
- La recherche post doctorale (depuis octobre 1996)

Les informations relatives aux 3 étapes de recherche sont détaillées sous forme d'un tableau présenté évidemment par ordre chronologique.

Tableau 1- Parcours chronologique

		1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	... ce jour
1	Chercheur stagiaire/ LPNPA																	
	DEA/ LPNPA/ Fac. Sciences																	
	Chercheur/ LPNPA/ Fac. Sciences																	
	Chef du Département XRFE/INSTN																	
2	Thèse de 3 ^{ème} cycle/ INSTN/ Fac. Sciences																	
3	Chercheur-Enseignant/ INSTN																	

La recherche pré doctorale

Commencer la description de notre parcours scientifique avant la thèse a pour objectif de retracer un parcours où des opportunités (c'est à dire le hasard...objectif) ont croisé des désirs pour un certain type de travail.

Après la Licence en Sciences Physiques, notre choix s'est porté sur la filière Physique Nucléaire, un domaine dont nous ignorions le devenir à Madagascar mais sur lequel nous nous sommes engagées seulement « parce que c'est nouveau et qu'on n'en entend pas parler dans la vie de tous les jours ». Ce n'est que plus tard que nous avons découvert son utilité dans la vie socio-économique du pays. Les socles uranifères de Madagascar, la radioactivité, les rayonnements ionisants, les analyses nucléaires, ... *incitaient notre aspiration à affirmer notre conviction de continuer.*

1.1.1. Chercheur Stagiaire au laboratoire de Fluorescence X du LPNPA

Ce stage nous a permis de voir *comment aborder un travail de recherche expérimentale*, avec une première phase consacrée d'une part à une analyse bibliographique approfondie et d'autre part à l'identification de tous les instruments de mesures disponibles au laboratoire. N'ayant aucune pratique de la technique d'analyses par fluorescence X, nous avons travaillé pendant quelques mois avec nos aînés chercheurs afin d'apprendre à maîtriser les appareils de mesures et les traitements informatiques des données, à se protéger contre les rayonnements ionisants, à fabriquer des pastilles. Effectivement, la préparation des échantillons constitue une étape à ne pas négliger en analyses par fluorescence X.

Dans une deuxième phase, nous avons réalisé des campagnes expérimentales de tests et d'essais sur plusieurs mois, au cours desquelles nous avons effectué en alternance la *préparation des échantillons* et les *analyses en laboratoire*. *Ce furent nos débuts en analyses nucléaires.*

Cette première expérience au contact de la recherche fut enthousiasmante, et *poursuivre dans cette voie nous parut tout à fait souhaitable*, avec pour objectif un DEA en option « Physique Nucléaire et Physique Appliquée » de la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, dont le sujet de mémoire fut mis au point dès la fin dudit stage.

1.1.2. DEA

Au cours de notre stage de DEA intitulé «Le traitement de spectres de Fluorescence X sur Professional-350 : application aux analyses de quelques plantes médicinales de Madagascar», le travail de laboratoire a abouti à la validation de la méthodologie d'analyses par fluorescence X, par suite à la détermination des teneurs en éléments minéraux dans quelques plantes médicinales de Madagascar et d'en tirer leur évolution dans le temps.

1.1.2.1. Développement de la méthode d'analyses par Fluorescence X à excitation directe[2]

La méthode d'analyses par Fluorescence X est basée sur l'étalonnage du système. La méthode étant absolue, la connaissance de la sensibilité du spectromètre pour le mode d'excitation utilisé est primordiale.

L'un des objectifs de notre mémoire de DEA fut de confronter les résultats d'analyses obtenus à partir de trois modes d'excitation différents à savoir l'utilisation des sources radioactives de Cd-109 ($E_0 = 22,6\text{keV}$) et de Fe-55 ($E_0 = 5,9\text{keV}$) et du tube à rayons X à anode en Mo utilisant le Zr comme cible secondaire ($E_0 = 16,04\text{keV}$).

L'étalonnage du système d'analyses par fluorescence X à excitation directe que nous traitons dans le présent chapitre consiste à déterminer expérimentalement la sensibilité S pour les trois différents modes d'excitation.

Aussi, est-il nécessaire de rappeler l'équation de base de la fluorescence X qui laisse apparaître la relation entre l'intensité de fluorescence d'un élément j contenu dans l'échantillon analysé et la concentration :

$$I_j = S_j (\rho_j d) \frac{(1 - \exp(-a_j \rho d))}{a_j \rho d} \quad (1)$$

Dans cette équation (1),

S_j représente la sensibilité du système pour un élément j donné, qui est d'une part fonction de l'intensité I_0 et de l'énergie E_0 de la source d'excitation et d'autre part proportionnelle aux efficacités relatives d'excitation et de détection,

$$A_j = \frac{(1 - \exp(-a_j \rho d))}{a_j \rho d} \quad \text{est le facteur d'absorption pour l'élément } j,$$

$(\rho_j d)$ donne la concentration surfacique de l'élément j exprimée en g/cm^2

Le facteur d'absorption A_j est fonction du coefficient d'absorption massique a_j qui est donné par l'équation :

$$a_j = \mu_S(E_0) \csc \psi_1 + \mu_S(E_j) \csc \psi_2 \quad \left| \begin{array}{l} \psi_1 : \text{angle d'incidence des photons primaires} \\ \psi_2 : \text{angle d'émergence des raies X caractéristiques} \end{array} \right.$$

Pour un échantillon composé de N éléments, $\mu_S(E_0)$ et $\mu_S(E_j)$ peuvent être calculés de la manière suivante :

$$\mu_S(E_0) = \sum_{k=1}^N \mu_k(E_0) C_k \quad \text{et} \quad \mu_S(E_j) = \sum_{k=1}^N \mu_k(E_j) C_k$$

Dans la pratique, deux types de standards ont été utilisés pour l'étalonnage à savoir des plaques métalliques pures et à défaut des poudres standards avec lesquelles nous façonnons des pastilles épaisses. En effet, la notion d'épaisseur joue ici un rôle primordial car le facteur d'absorption A dépend de l'épaisseur d et de la densité ρ , autrement dit de la masse de la pastille à analyser. Les expériences ont montré que pour une pastille de masse supérieure à 0,3 g elle est considérée comme épaisse.

Dans ce cas, l'équation (1) se simplifie

$$I_j = S_j \left(\frac{\rho_j d}{\rho d} \right) \frac{1}{a_j} = S_j C_j \frac{1}{a_j} \quad (2)$$

Le terme a_j se calcule connaissant ψ_1 , ψ_2 , $\mu_s(E_0)$ et $\mu_s(E_j)$.

Tableau 2- Les valeurs des angles d'incidence ψ_1 et d'émergence ψ_2 selon le mode d'excitation

	Source d'excitation		
	Fe-55	Cd-109	Tube
ψ_1	32,5°	42,5°	45°
ψ_2	70,9°	76,4°	45°

Les coefficients $\mu_s(E_0)$ et $\mu_s(E_j)$ en fonction de l'énergie sont donnés par la littérature[3].

Le système a été étalonné à l'aide des plaques métalliques pures de Ti, Cr, Fe, Cu, Zr, Pb et de standards en poudre de Na_2SO_4 , NaCl , KBr , K_2SO_4 , $\text{CoSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Y_2O_3 , $\text{BaCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$, La_2O_3 , CeO_2 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , WO_3 , $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{H}_2\text{O})$, façonnés en pastilles épaisses.

Les analyses des standards épais que dispose le LPNPA ont permis la représentation graphique de la sensibilité en fonction du numéro atomique Z pour les trois modes d'excitation considérés.

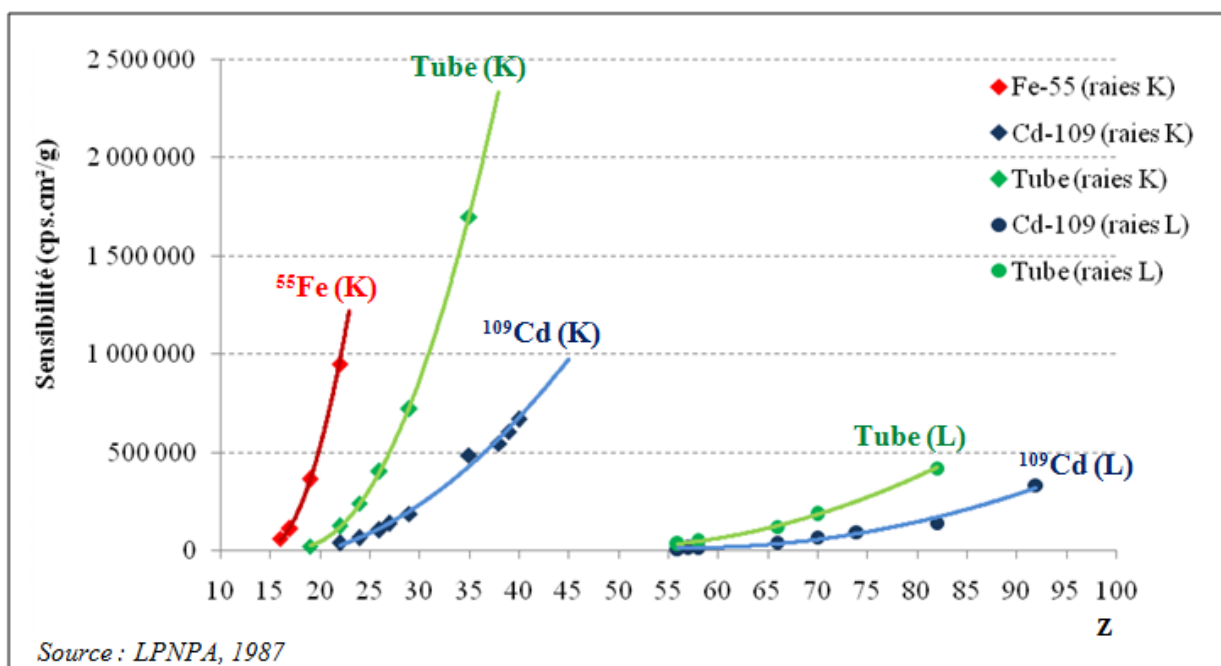


Figure 1 - Courbes d'étalonnage en fluorescence X à excitation directe

A la lecture de la représentation graphique des courbes d'étalonnage (Figure 1) de la chaîne de spectrométrie X, l'irradiation de l'échantillon au moyen de la source radioactive Fe-55 est efficace pour les éléments légers ($Z \leq 22$). Par ailleurs, l'utilisation du tube est intéressante pour analyser les éléments de numéro atomique supérieur à 22 (le titane), en particulier les métaux lourds tels que le tantale, le plomb, les terres rares.

Afin de comparer les valeurs de concentration obtenues, l'un des échantillons de plante médicinale sujets à l'étude a été irradié successivement au moyen des sources radioactives Fe-55 et Cd-109 puis du tube à rayons X. Les résultats de mesures sont regroupés dans le tableau 3 qui suit. Il s'agit ici de l'échantillon codé M1.

Tableau 3- Résultats de mesures de l'échantillon M1 irradié avec le Fe-55, le Cd-109 et le tube à rayons X

Elément	Unité	Concentration			Concentration moyenne	Standard déviation	Coefficient de variation (%)
		Fe-55	Cd-109	Tube			
S	mg/kg	731	ND ⁽¹⁾	ND			
Cl	mg/kg	591	ND	ND			
K	%	0,50	0,48	0,49	0,49	0,01	3
Ca	mg/kg	785	761	780	775	12,7	2
Ti	%	0,15	0,16	0,18	0,16	0,02	10
Cr	mg/kg	ND	61	72	67	7,8	12
Mn	mg/kg	ND	131	154	143	16,3	11
Fe	%	ND	0,36	0,41	0,39	0,04	9
Zn	mg/kg	ND	25	20	23	3,5	16
Rb	mg/kg	ND	44	ND			
Zr	mg/kg	ND	315	ND			

Source : LPNPA, 1987

⁽¹⁾ ND = Non détectable par la méthode utilisée

La pollution de l'environnement dans quelques communes des régions d'Analamanga et de Vakinankaratra : apport des techniques d'analyses nucléaires et connexes

Le coefficient de variation inférieur à 10% permet de conclure qu'il existe un accord entre les trois modes d'excitation pour le dosage des éléments majeurs. L'écart est plus prononcé au fur et à mesure que l'élément se présente en quantité plus faible. Ainsi, pour le dosage des éléments mineurs et en traces de numéro atomique supérieur à 23, il faudrait de préférence irradier l'échantillon au tube à rayons X grâce à sa sensibilité plus élevée.

1.1.2.2. Résultats des analyses de plantes médicinales

Il est bien connu que les principes actifs des plantes médicinales ont un temps balsamique, c.-à-d. que leurs taux varient et qu'il existe une période optimale pour leur récolte. La détermination de ce temps balsamique peut être réalisée de la manière suivante :

- exécuter des récoltes périodiques (mensuelles par exemple) pendant au moins une année ;
- ensuite, doser les principes actifs contenus dans les échantillons prélevés ;
- identifier la période la plus favorable pour les récoltes ultérieures.

Pour ce faire, des échantillons, codifiés M1 à M12 provenant d'une même plante de la famille de lycopodiacees furent prélevés mensuellement pendant une année par les chercheurs du Centre National de Recherches Pharmaceutiques (CNRP).

En vue d'une analyse et d'une exploitation scientifique des résultats de mesure, une collaboration avec Mme le Pr. Rabodo Andriantsiferana, Directrice du CNRP permit de disposer d'un cadre d'interprétation des données faisant appel aux savoirs et théories des physiologistes. Par ailleurs, les *aspects traitements informatiques des spectres* furent d'époque dans la recherche au LPNPA. L'usage du microordinateur Professional-350 a procuré plus d'efficacité à notre travail : comptage manuel résilié, problème de chevauchement de pics résolu, impression des résultats, ... gain de temps.

Les résultats d'analyses des éléments minéraux potassium (K), calcium (Ca), manganèse (Mn) et fer (Fe) obtenus montrèrent

- que dans l'ensemble, sauf pour le Fe, la concentration des constituants minéraux de la plante varie en fonction inverse de la pluviométrie. Il est à remarquer donc que l'accroissement de la masse végétale pendant la saison humide résulte surtout de l'augmentation des matières organiques, ce qui se traduit surtout par une baisse relative des éléments. En ce qui concerne le Fe, comme sa concentration maximale coïncide avec la pluviométrie la plus élevée, les fluctuations pourraient être reliées au degré d'érosion des sols

- l'intérêt de l'utilisation de la technique de la Fluorescence X à excitation directe pour l'étude des plantes médicinales, en particulier celui des dosages rapides et précis d'éléments minéraux. En effet, l'étude de la physiologie des plantes est indispensable pour la mise au point de techniques de culture et de récolte en vue de l'exploitation industrielle des plantes.

Cette collaboration étroite entre expérimentation analytique et approche théorique d'une part et notre premier pas dans le domaine de l'informatique d'autre part furent très enrichissants et confirmèrent encore plus notre souhait de poursuivre les activités dans la recherche.

1.1.3. En attendant la thèse ...

Entre la fin du DEA en mars 1988 et le début de la thèse en 1993, nous entamâmes notre carrière professionnelle en tant que chargé de cours de Physique au Lycée Technique Industriel d'Alarobia (10mois), tout en poursuivant les *activités de recherche au laboratoire consistant à*:

- l'installation du laboratoire de Fluorescence X et Environnement dans le nouveau bâtiment de LPNPA et le développement de nouvelles méthodes d'analyses (les terres rares dans les minerais) initiées par M. J. Dolnicar, un expert de l'AIEA.
- les préparatifs au changement de statut de notre institution, du LPNPA à l'INSTN-Madagascar.

En vertu de la décision n°001/93/INSTN/DG du 31 mai 1993, nous avons été nommée Chef du département de la "Technique de la Fluorescence X et Environnement", avons pris notre service le 1^{er} septembre 1993 et avons été émarginée au Budget de l'INSTN-Madagascar supporté par la subvention étatique.

Dès lors que nous avons été nommée Chef de département, émanèrent naturellement des éléments de rupture correspondant à un changement de contexte de notre activité de recherche :

- réduction du temps consacré à la recherche (environ 80 % du temps de travail) en raison de nos tâches administratives au Département TFXE,
- réorientation de certains de nos thèmes de recherche,
- nécessité de rechercher des financements externes pour appuyer la recherche (expertises, contrats, prestations de service), par rapport à un contexte antérieur où les moyens étaient "plus facilement" disponibles en interne.

Sur ce dernier point, les relations avec la société civile (milieux économiques, sociaux, culturels, associatifs, ...) s'avéraient primordiales. Effectivement, la collaboration avec ces divers milieux pouvait permettre d'élargir nos champs d'action tout en restant dans la continuité :

- **projet d'étendre** nos actions dans le domaine de la pollution de l'environnement. Les activités sont dans ce cas offertes sous forme de prestations de service : évaluation d'impacts environnementaux des industries d'extraction minière, contrôle de la qualité de l'air ambiant des usines à l'intérieur desquelles les employés sont susceptibles d'être exposés aux polluants particuliers et contrôle de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine,
- **continuité** de notre participation à des projets en collaboration aux niveaux national et international, et à des groupes de travail.

1.2. La recherche doctorale

Notre travail de thèse a été effectué de 1993 à 1996 au sein du Département XRF et Environnement de l'INSTN-Madagascar, sous la direction de M. le Pr. RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, Directeur Général et Fondateur de l'INSTN-Madagascar.

A cette époque, le thème « Pollution de l'environnement » était en plein développement, et il était important d'évaluer le potentiel des polluants existants.

Par ailleurs, en novembre 1993 nous avons obtenu dans le cadre du projet MAG2002 un stage de formation intitulé *“Regional Workshop on Trace Element Mobilization and Determination in Different Media by XRF”* qui s'intéressait plus particulièrement aux applications de la Fluorescence X. Une année plus tard, nous avons participé à un autre stage de formation dans les Laboratoires de l'AIEA à Seibersdorf sur le thème : *“Regional Workshop on Application of XRF Methods for Monitoring of Environmental Pollution”*. Ces opportunités correspondaient à notre volonté de poursuivre, à court et moyen terme, une activité de recherche dans des conditions personnellement satisfaisantes en termes d'objectifs et de choix des thématiques, et nous ont poussées à choisir sans hésitation le sujet portant sur les «Etudes des pollutions industrielles des eaux et de l'atmosphère par la Fluorescence X».

En 1995, le Ministère de la Recherche Scientifique a lancé un appel à manifestation d'intérêt pour la soumission d'un projet appelé **Microprojet japonais** qui voulait financer des projets de recherche à petite échelle. Notre demande concernant les pollutions des eaux de rejet industriel et de l'air dans la ville d'Antananarivo a été retenue.

Voici comment nous est venue l'idée de soumettre ce projet :

- Le module de Fluorescence X à réflexion totale fourni par l'AIEA dans le cadre du projet MAG2002 fait naître dans notre esprit l'impulsion d'orienter la recherche vers la pollution des eaux. En effet, la technique d'analyses par Fluorescence X à réflexion totale est conçue spécialement pour les analyses des échantillons liquides. De plus, cette méthode présente l'avantage de doser les éléments chimiques en traces dans les échantillons d'eaux car ses limites minimales de détection peuvent descendre jusqu'à une dizaine de $\mu\text{g/L}$ contrairement à la méthode de Fluorescence X classique avec laquelle la limite de détection est de l'ordre de quelques mg/L et la préparation des échantillons y est fastidieuse ;
- Un jour, en passant dans la salle de mesures de la Spectroscopie Nucléaire nous avons trouvé sur l'étagère un petit appareil bleu où il est marqué SAIC RADéCO, muni d'une pompe aspirante. Curiosité aidant, nous avons demandé à la personne responsable son utilité. La réponse fut: c'est pour la mesure du radon dans l'air. Notre investigation a continué : pourrait-on l'utiliser en cas de besoin ? Le responsable a donné son accord. Et ce fut à ce moment-là que l'idée de l'étude de la pollution de l'air fut inspirée. Quelques semaines après, le premier essai a été réalisé dans l'enceinte de l'INSTN et a donné un résultat positif ; nous avons pu détecter quelques éléments lors des analyses par fluorescence X du dépôt prélevé sur filtre.

Les chercheurs rattachés au département ont ainsi été tous motivés et mobilisés. Il s'agit de :

- Mme/Mlles Rakotozafy Lucienne V., Rasoazanany Elise O., Rakotonirainy Lova H. N., Ranivoarinoro Sahondra
- MM. Razafy Andrianarivo Robert, Ramandimbimanana Jean Emile, Rakotondramanana Hery Tiana, Rasolofonirina Mamiseheny

La mise en œuvre du microprojet qui a débuté en mars 1996 nous a permis de mieux maîtriser la campagne de prélèvement et les mesures analytiques et également de mieux définir l'étude de la pollution même si c'est notre premier pas dans ledit domaine.

Il s'agissait d'analyser les deux fluides qui sont l'air et l'eau : eaux résiduaires et eaux de surface, ou plus précisément de déterminer le taux des métaux lourds qui existent soit en suspension, soit en solution dans ces deux fluides.

Dans ce qui suit, nous allons développer la méthode d'analyses par fluorescence X à réflexion totale avant de présenter succinctement les résultats de nos travaux de recherche.

1.2.1. Développement de la méthode de fluorescence X à réflexion totale[4]

La fluorescence X à réflexion totale est conçue spécialement pour les analyses des échantillons liquides. Le module est installé sur le tube par l'intermédiaire de sa seconde fenêtre.

Contrairement à la méthode d'excitation directe, le principe de la réflexion totale (Figure 2) consiste à faire projeter les photons primaires sur un réflecteur en quartz. L'incidence se fera sous un angle caractéristique visant à éliminer les rayonnements de freinage diffus (filtre passe-bas). Ce sont ces rayons réfléchis qui vont irradier l'échantillon déposé sur un second réflecteur également en quartz. Ce dernier est orienté minutieusement de façon à obtenir la réflexion totale des rayons incidents sur sa surface plane. En outre, la préparation consiste à placer à l'aide d'une micropipette 10 à 20 μL de l'échantillon à analyser sur le réflecteur. On fait ensuite sécher le dépôt pour avoir un échantillon infiniment mince. Ainsi, l'échantillon mince et la réflexion totale sur le réflecteur porte-échantillon présenteront l'avantage de réduire le bruit de fond provenant des collisions élastiques et inélastiques lors d'interaction des photons incidents avec l'échantillon et le réflecteur.

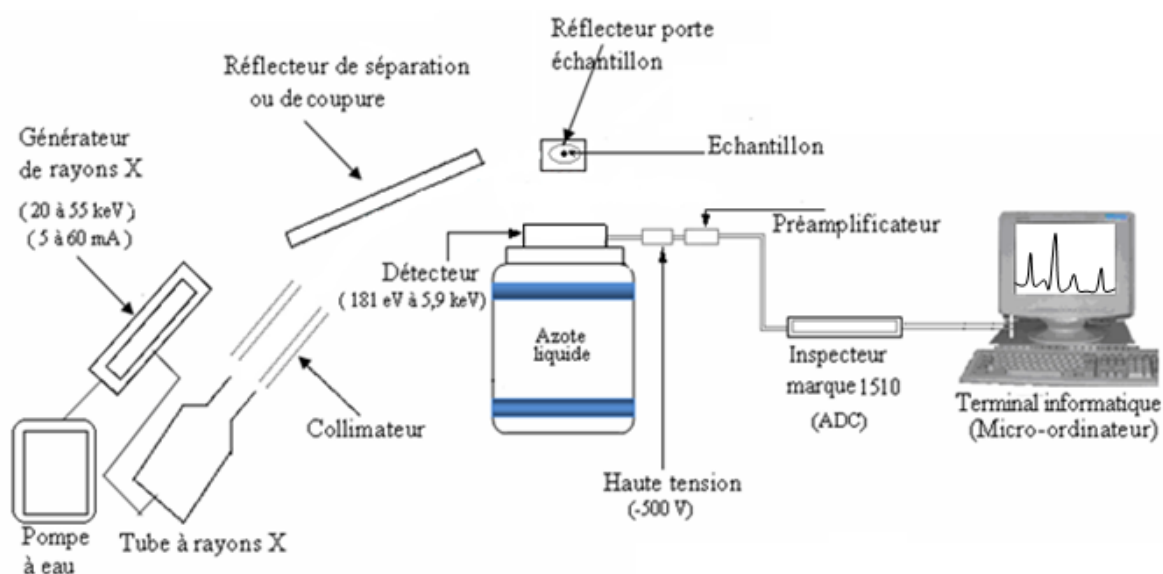


Figure 2- Schéma de la spectrométrie X à réflexion totale

Avec les échantillons dits minces, l'équation (1) du paragraphe 1.1.2.1 se simplifie :

$$I_j = S_j (\rho_j d) \quad (3)$$

Si on introduit dans la préparation un standard interne de concentration C_s , nous pouvons écrire une équation analogue à la précédente :

$$I_s = S_s (\rho_s d) \quad (4)$$

En faisant le rapport des équations (3) et (4), nous obtenons

$$\frac{I_j}{I_s} = \frac{S_j}{S_s} \frac{\rho_j d}{\rho_s d} = \frac{S_j}{S_s C_s} C_j \quad (5)$$

Le rapport $\frac{I_j}{I_s}$ devient une fonction linéaire de la concentration C_j pour un élément j donné et pour un standard interne de concentration constante.

La quantité $S_{j/s} = \frac{S_j}{S_s C_s}$ constitue la sensibilité relative de l'élément j .

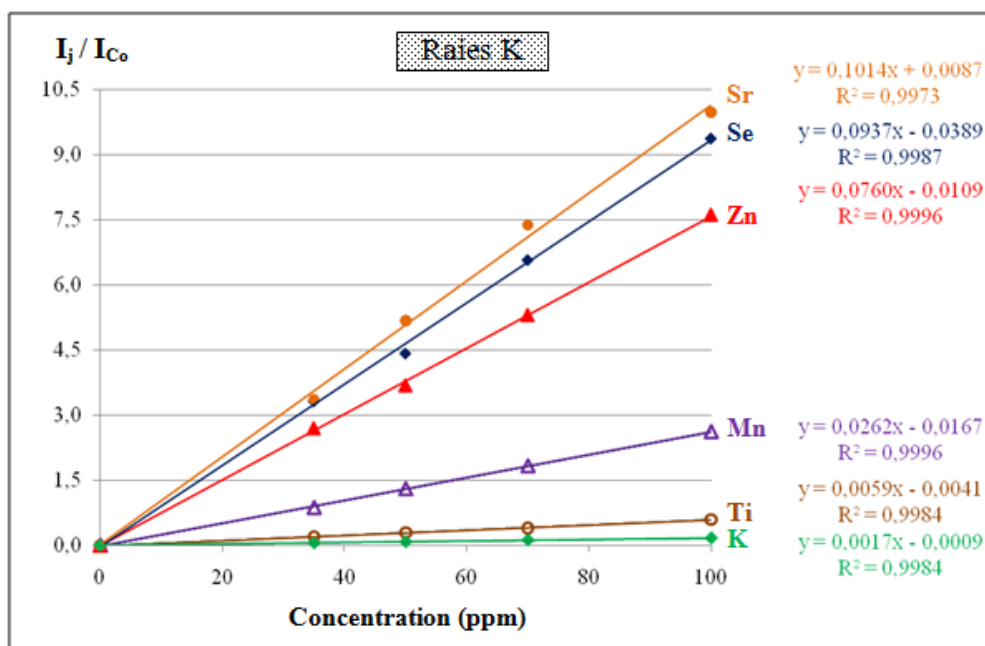
1.2.1.1. L'étalonnage du système

Le système est étalonné à l'aide de huit (8) solutions standards synthétiques. Quatre d'entre elles sont préparées à partir des étalons purs de K, Ti, Mn, Zn, Se, Sr et de Co pour les raies K et les quatre autres à partir des étalons purs de Ba, La, Yb, Pb, U et Co pour les raies L. Dans chaque préparation, le cobalt est introduit en tant que standard interne dont la concentration est gardée constante à la valeur de 25ppm.

Les analyses des huit solutions standard susmentionnées ont permis les représentations graphiques de l'intensité relative $\frac{I_j}{I_{Co}}$ en fonction de la concentration (cf. Figure 3 et Figure 5), par suite de la sensibilité relative par rapport au standard interne cobalt en fonction du numéro atomique Z (cf. Figure 4 et Figure 6).

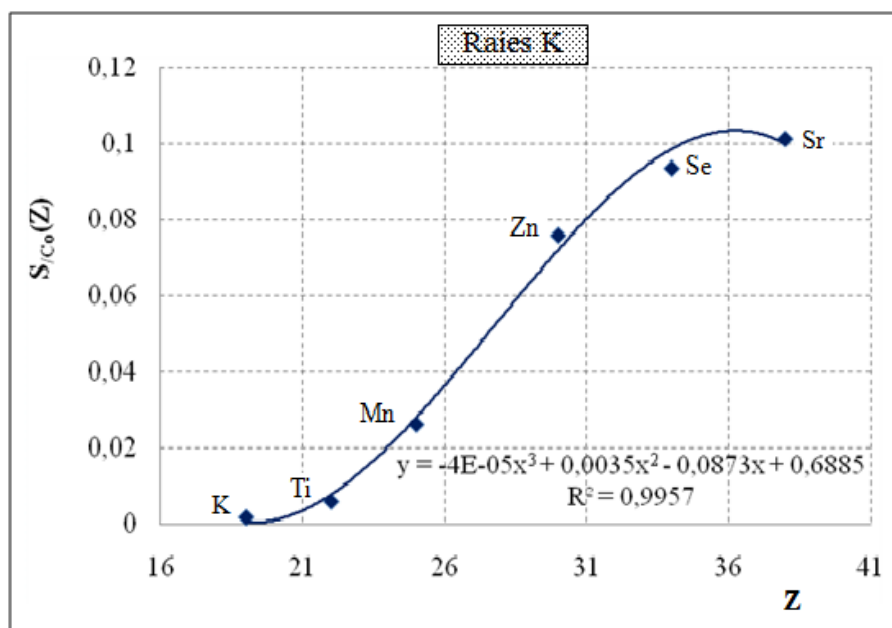
Connaissant la sensibilité relative pour chaque élément, on pourra déterminer la concentration de l'élément j présent dans l'échantillon « inconnu » suivant la formule :

$$C_j = S_{j/Co} \frac{I_j}{I_{Co}} \quad (6)$$



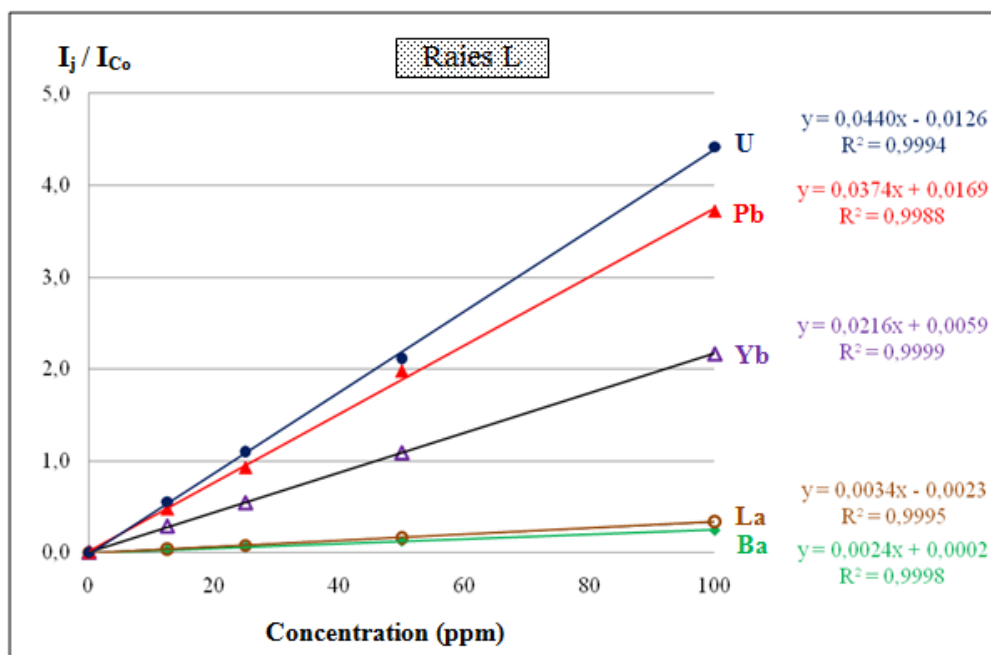
Source : INSTN, 1996

Figure 3- Courbes d'étalonnage des raies K en fluorescence X à réflexion totale



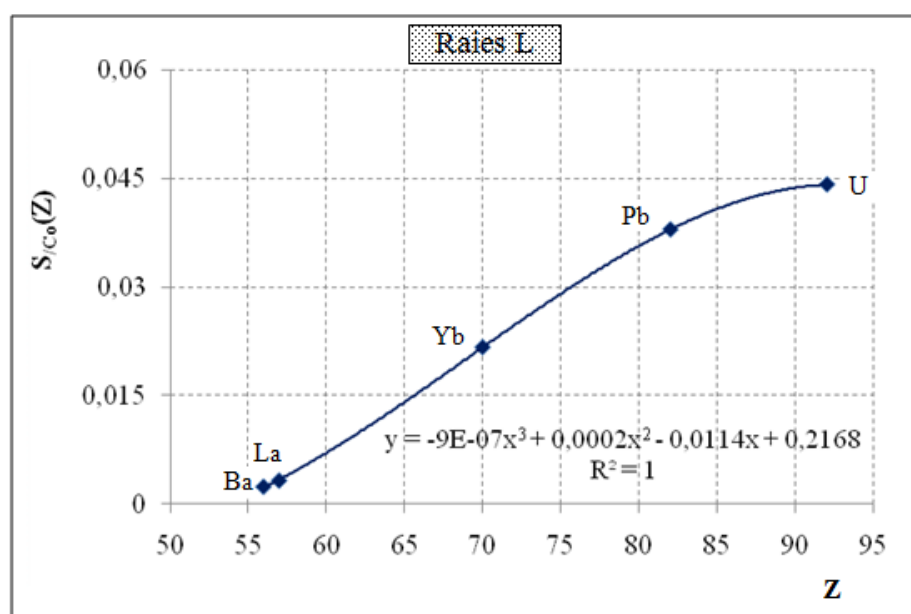
Source : INSTN, 1996

Figure 4- Variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du numéro atomique Z pour les raies K



Source : INSTN, 1996

Figure 5- Courbes d'étalonnage des raies L en fluorescence X à réflexion totale



Source : INSTN, 1996

Figure 6- Variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du numéro atomique Z pour les raies L

1.2.1.2. Le contrôle de la méthode

L'assurance qualité des analyses est un domaine essentiel pour assurer la validité et la comparabilité des données que ce soit pour les programmes de surveillance nationaux ou dans le domaine de la recherche. Les outils permettant d'assurer la qualité des données incluent la formation, les méthodes normalisées, la participation aux essais inter-laboratoires et l'utilisation de Matériaux de Référence Certifiés (MRC).

L'outil le mieux adapté à la situation qui existait à l'époque résidait sur l'utilisation des matériaux de référence certifiés. Pour ce faire, deux MRC de l'AIEA ont été sélectionnés. Il s'agissait de la poudre de lait codé IAEA-153 et de la poudre de petit lait IAEA-155. Ces derniers ont été minéralisés par acide au moyen des bombes à Téflon en système fermé suivant la mixture composée de 3 mg d'échantillon, 3mL de HNO₃ (suprapure), 2mL de H₂O₂ (suprapure). Les bombes ont été ensuite portées à la température de 165°C pendant 24h. La dernière étape de la préparation consiste en la dilution utilisant de l'eau déionisée.

Les concentrations moyennes en éléments mesurées dans les deux MRC préparés et les concentrations données par les certificats sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4- Tableau comparatif des valeurs certifiées et expérimentales obtenues lors des mesures des MRC IAEA-153 et IAEA-155

Eléments	Unité	IAEA-153			IAEA-155		
		Valeurs INSTN	Valeurs certifiées	SD (%)	Valeurs INSTN	Valeurs certifiées	SD (%)
K	mg/g	18,0 ± 0,2	17,6	2	42,1 ± 0,7	41,7	1
Ca	mg/g	13,7 ± 0,3	12,9	6	36,8 ± 1,1	36,0	2
Fe	µg/g	4,5 ± 0,6	2,5	80	66,3 ± 2,0	62,0	7
Zn	µg/g	41,5 ± 1,4	39,6	5	33,8 ± 1,0	34,3	-1
Br	µg/g	14,3 ± 2,3	12,3	16	44,4 ± 1,7	39,1	14
Rb	µg/g	13,8 ± 1,2	14,0	-1	40,8 ± 1,6	39,2	4
Sr	µg/g	4,8 ± 0,9	3,9	23	12,4 ± 1,2	10,5	18

Nous constatons qu'il y a concordance des valeurs sauf pour le fer de l'IAEA-153 (SD=80%). L'échantillon a été probablement contaminé par le fer lors de la préparation.