

Complémentarité FX-ICP-SAA pour l'analyse de résidus de crémation humaine (321 avant J.-C.)

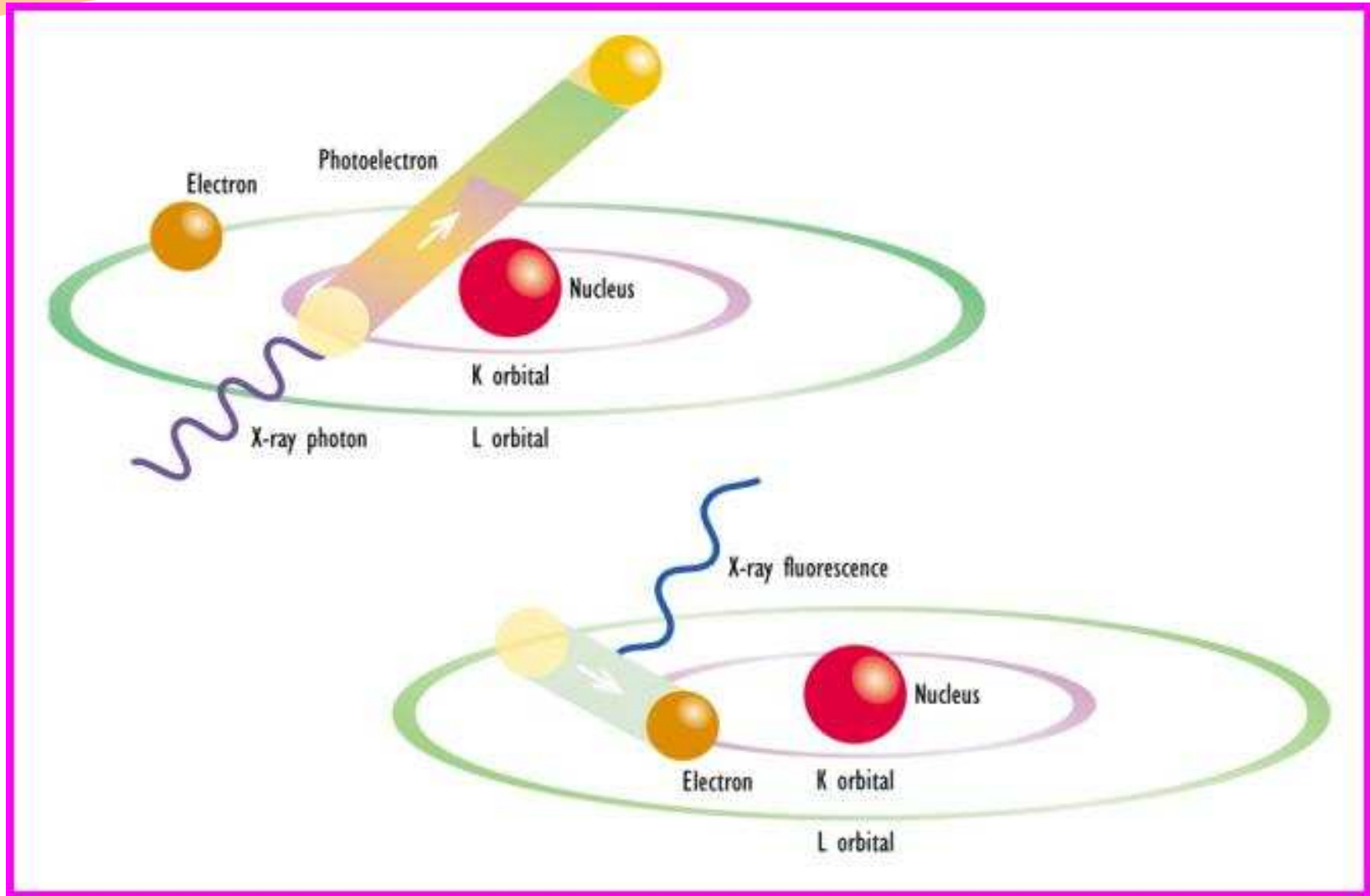
Murielle Goubard - Rhodia

Joël Poupon - Hôpital F. Widal

Philippe Charlier - École Pratique des Hautes Études

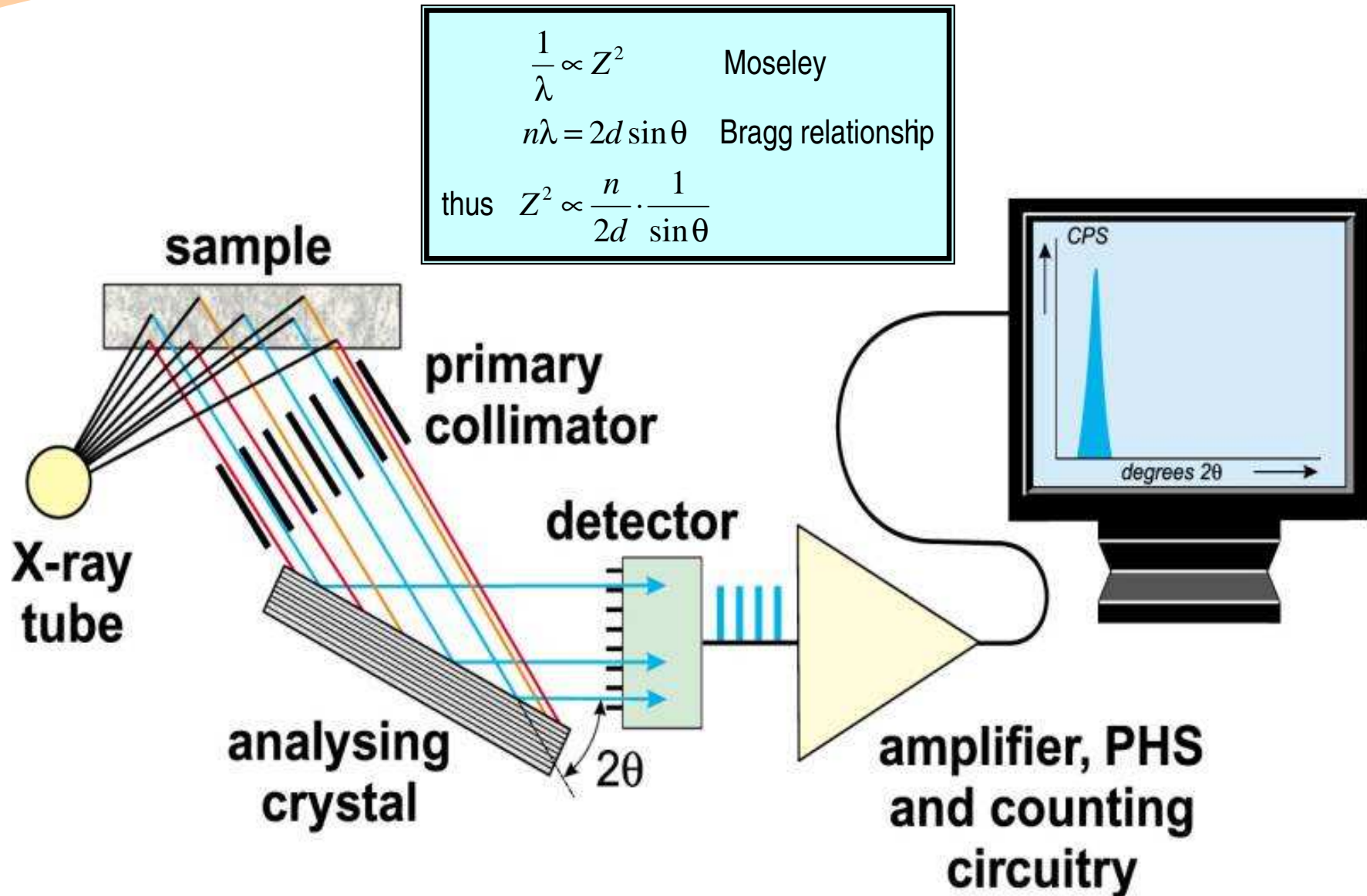
- Peu d'échantillon
 - Masse disponible FX et doseur spécifique = 450 mg
 - Masse disponible ICP et SAA = 45,5 ; 8,3 ; 2,4 ; 9,4 mg
- Quantification par ICP et SAA mais :
 - Premières expériences de mise en solution délicates
 - Identification préalables des éléments à doser et estimation des concentrations pour éviter de consommer l'échantillon
- Analyse qualitative préalable en FX
 - Tous les éléments chimiques à partir de Na sont recherchés
 - Analyse non destructrice
 - Estimation de la qualité de l'analyse semi-quantitative

Principe de la fluorescence X



Emission de raies X due à une transition d'un électron entre deux niveaux d'énergie de l'atome

Principe de la FX dispersive en longueurs d'onde



Spectromètre FX séquentiel dispersif en λ

Panalytical MagiXPro – 4 kW



Préparation de l'échantillon pour l'analyse par fluorescence X



Poudre telle quelle (45 g)

ex d'une Poudre compactée

Pastille supportée (25 g) sur H_3BO_3

Perle : fusion dans du tétraborate de lithium (0,25 g dans 10 g)

Analyses complémentaires O, N et C par doseurs spécifiques

- **Pourquoi ?**

L'approche semi-quantitative FX nécessite de connaître les teneurs en éléments non directement quantifiables par FX pour corriger les interférences avec les autres éléments détectés.

- sous Hélium : Li, Be, B, C, N, O, F

Analyses complémentaires O, N et C par doseurs spécifiques

- Doseur spécifique (C,S) LECO CS-444
 - Oxydation de la matrice en présence de catalyseur dans un four à induction sous balayage d'oxygène
 - Détection du pic CO_2 par IR
 - Gamme d'utilisation :
0,01 % à 100 %
 - Incertitude relative :
5 à 10 %

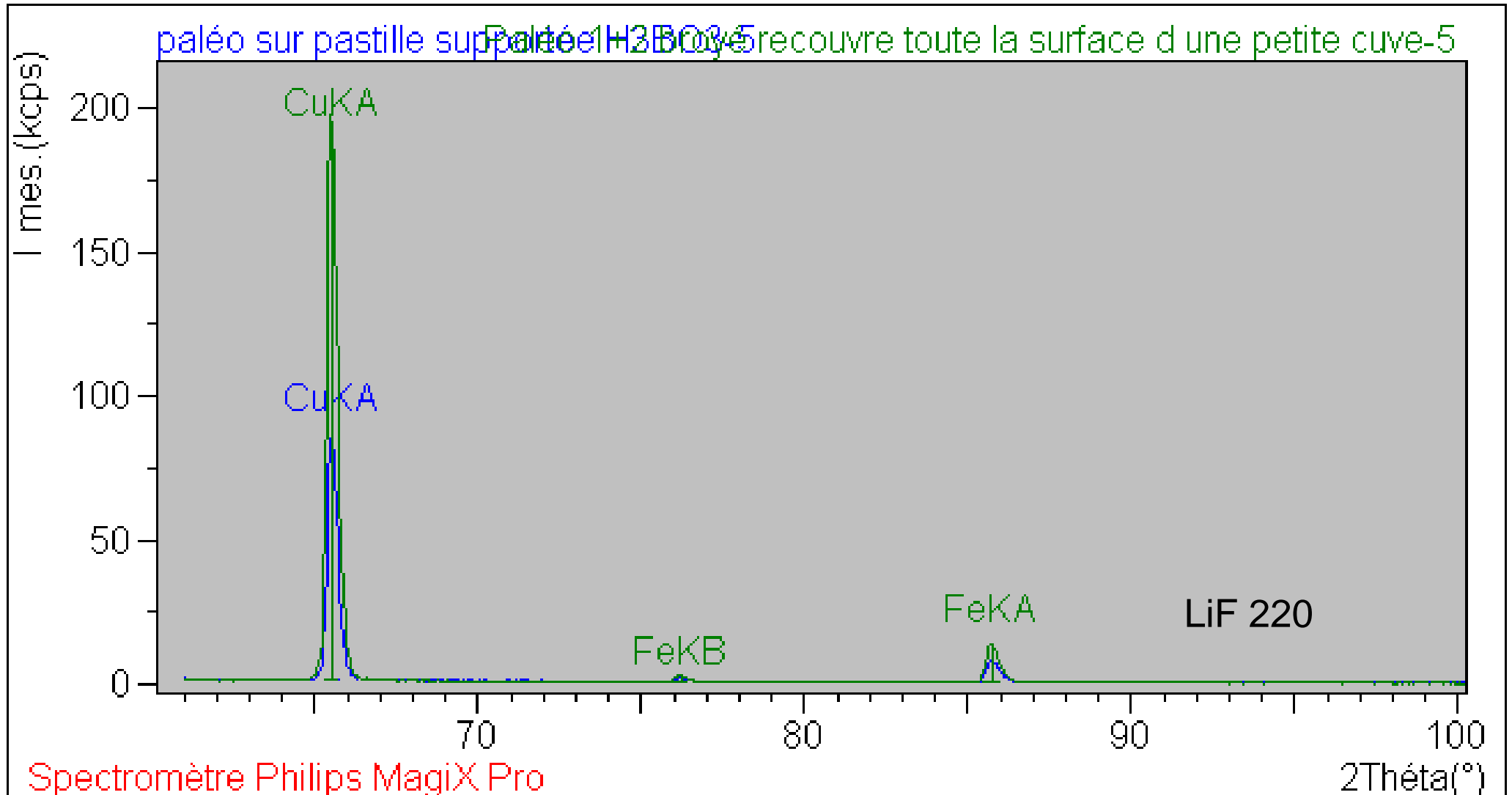


Analyses complémentaires O, N et C par doseurs spécifiques

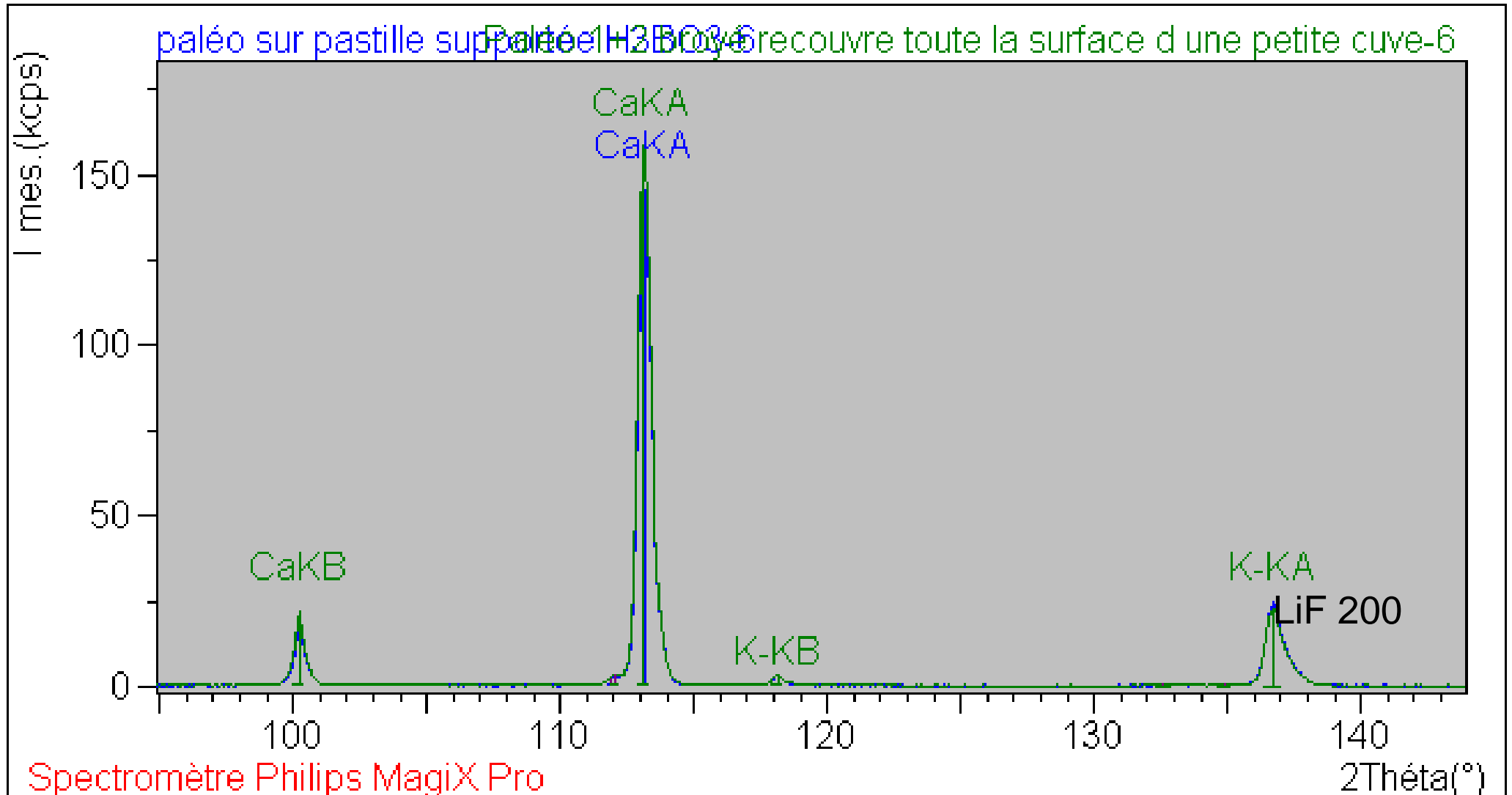
- Doseur spécifique (O,N) LECO TC 436
 - Fusion réductrice de la matrice sous balayage d'hélium (four à effet Joule)
 - L'oxygène est détecté sous forme CO_2 (interaction avec le creuset en graphite) par IR
 - L'azote est détecté par conductibilité thermique
 - Gamme d'utilisation : 0,0001 à 60 %
 - Incertitude relative : 1 à 10 %



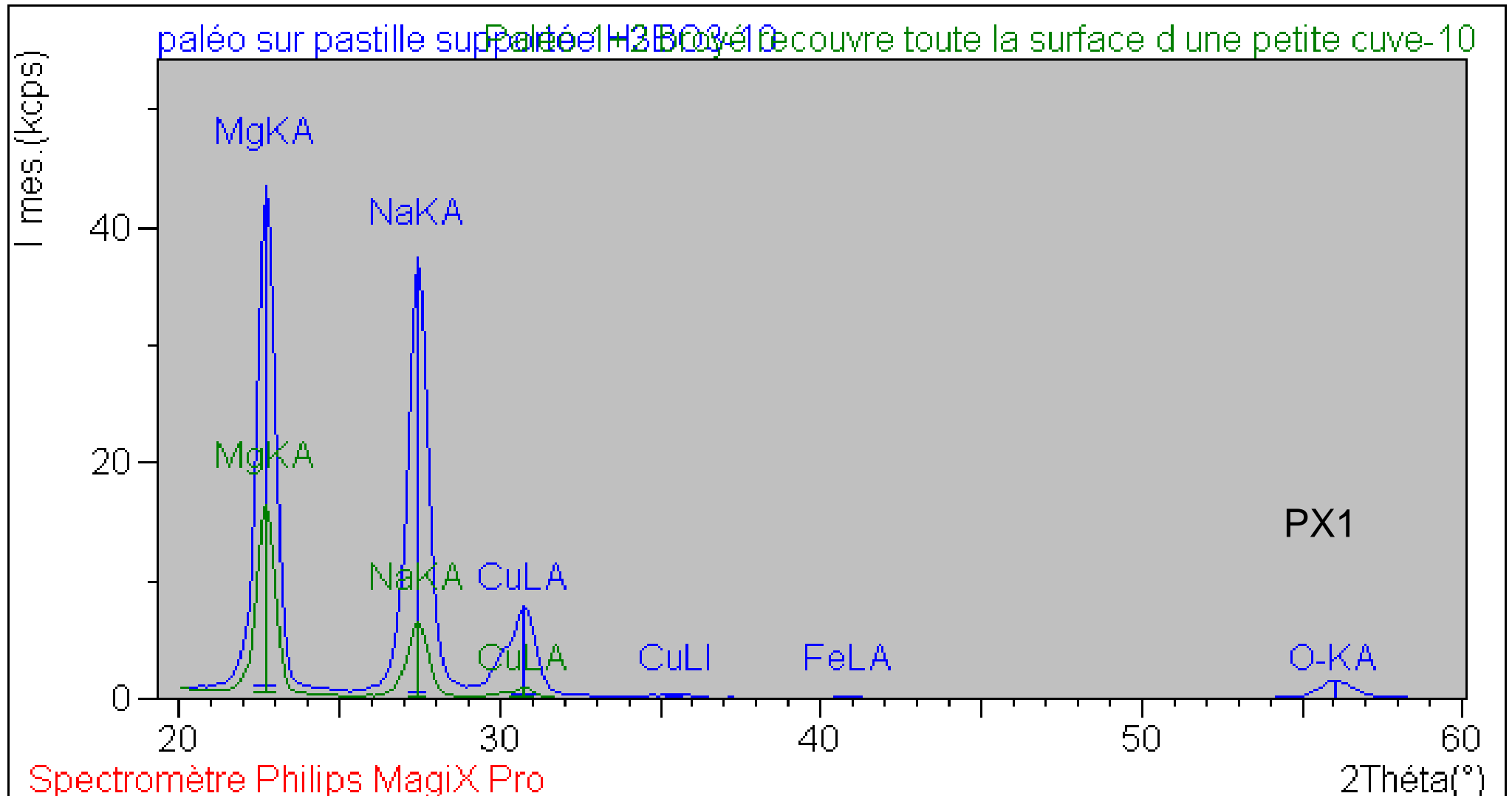
Spectre FX du cristal LiF 220



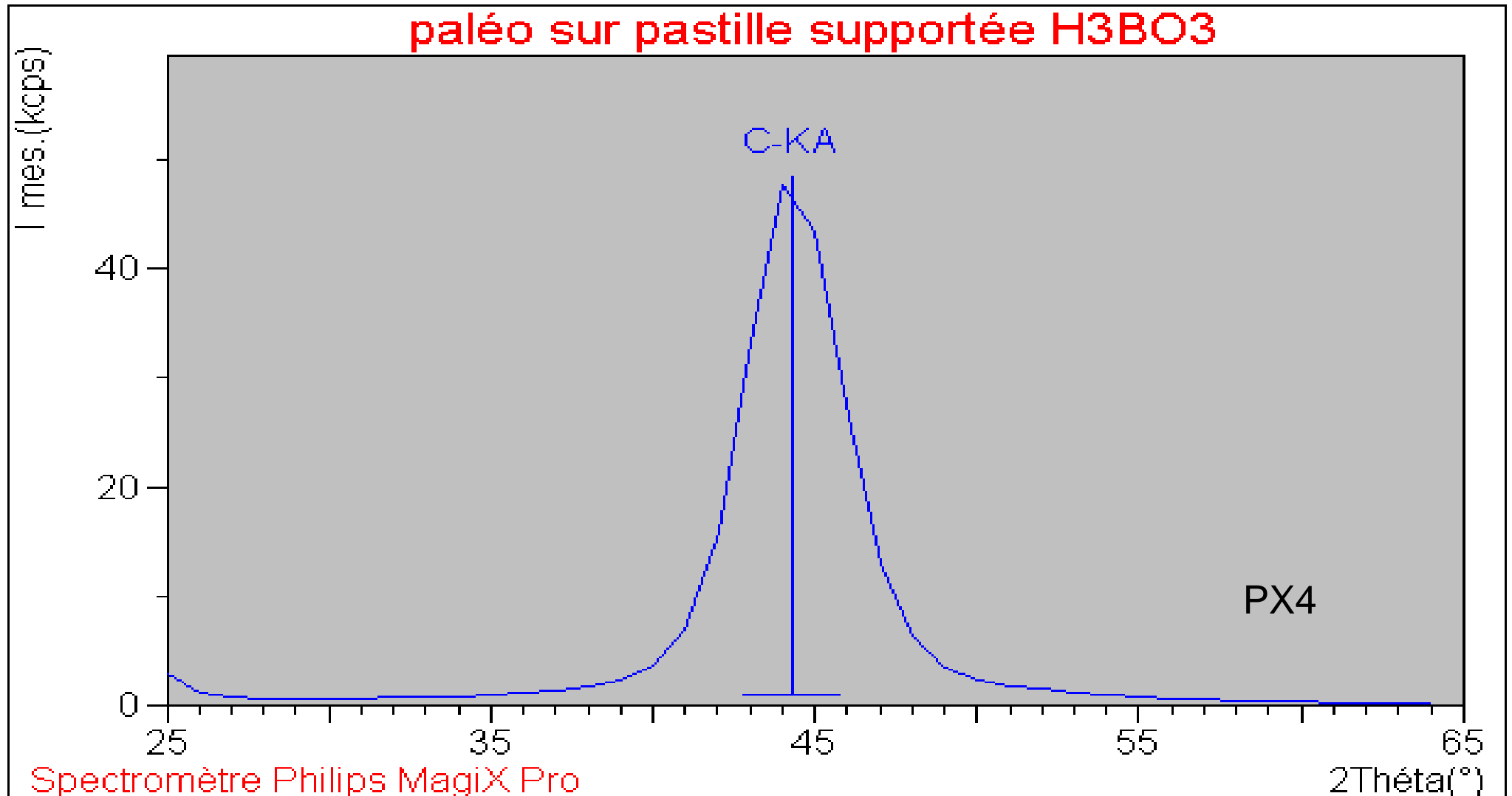
Spectre FX du cristal LiF 200



Spectre FX du cristal PX1



Spectre FX du cristal PX4



Validation de l'analyse semi-quantitative FX

- Echantillon certifié SRM 1400 « Bone Ash » du NIST
- Analyse sur
 - poudre sous hélium (film polypropylène) : 4,4g
 - perle après dilution 1/10ème

Bon accord entre les résultats certifiés et expérimentaux

	"Bone ash" certifié (µg/g)		
	Certificat	FX (poudre)	FX perle
Al	(530)	465	780
As	(0,4)		
Ca	381 800	377 000	395 000
Cd	(0,03)		
Cl		208	230
Cu	(2,3)		
F	(1 250)	non mesurable	n. mes.
Fe	660	605	795
K	186	182	197
Mg	6 840	6 650	6 200
Mn	(17)		
Na	(6 000)	7 030	6 500
Ni		50	
P	179 100	163 000	189 000
Pb	9		
S		1 820	580
Si	(1 300)	1 020	2 400
Sr	249	261	303
Zn	181	200	138

Résultats des analyses quantitatives C, O et N sur l'échantillon « historique »

- C = 56 %
- N = 7,2 %
- O = 27 %

Résultats des analyses semi-quantitatives par FX sur l'échantillon « historique »

	Al	Br	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	I	K	Mg
1/2 Q FX (poudre)	210	120	31 000	560			13 000	1 600	140	5 000	3 500
1/2 Q FX (pastille)	130	60	26 000	530			7 100	1 100	< LD	5 000	6 700
Protraces FX (perle)	453		26 450	1060	8	120	4 980	2 325		6 200	1 680

	Mn	Na	P	S	Si	Sb	Sn	Sr	Ti	Y	Zn
1/2 Q FX (poudre)		57 000	13 500	820	1 000		30	100		80	300
1/2 Q FX (pastille)		19 000	15 000	890	520		< LD	< LD		< LD	170
Protraces FX (perle)	8	12 500	9 910			4	8	39	450	59	117

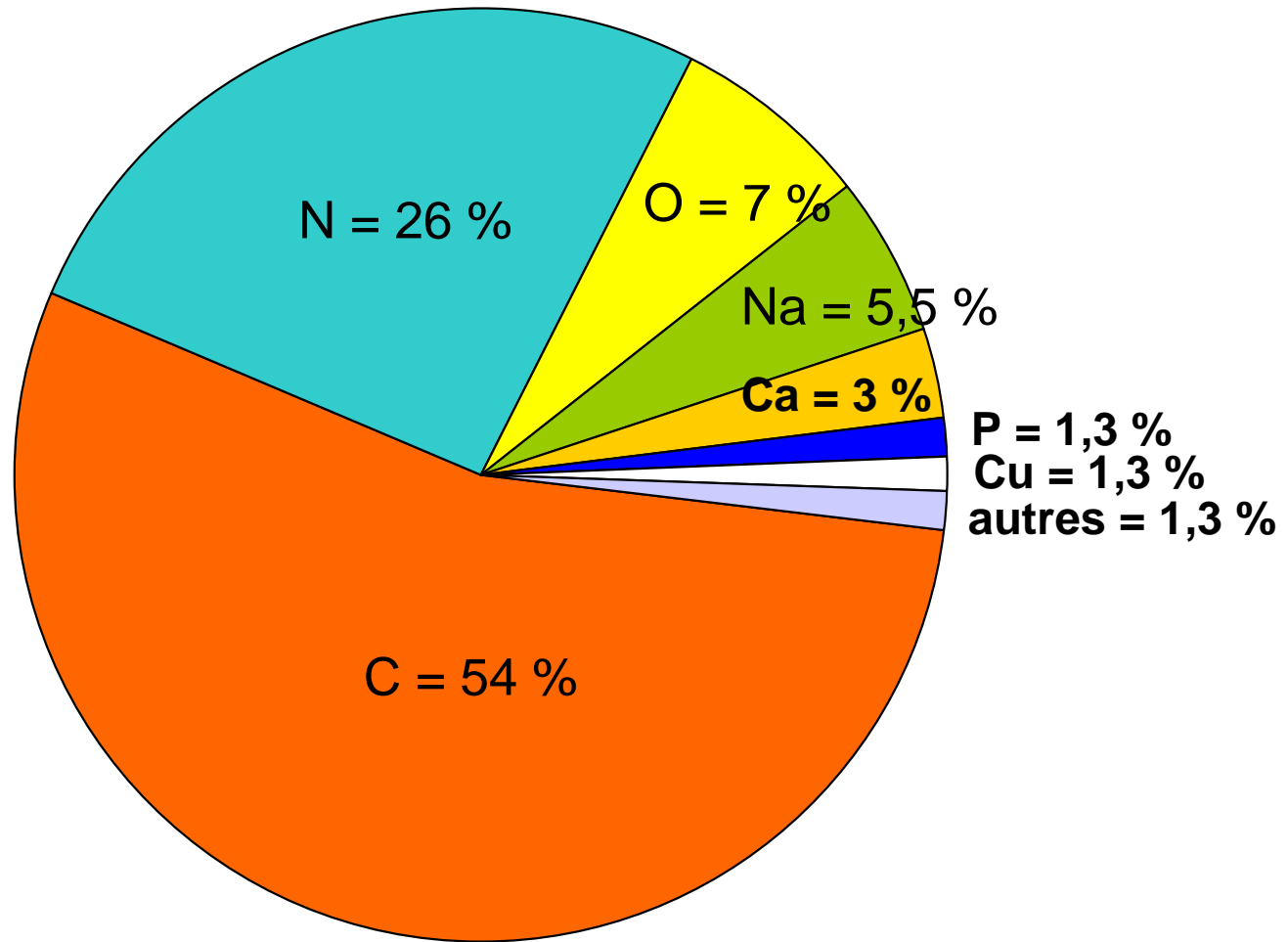
- La masse d'échantillon correspondant à la pastille supportée sur H_3BO_3 (0,25 g) est trop faible pour que les résultats soient fiables

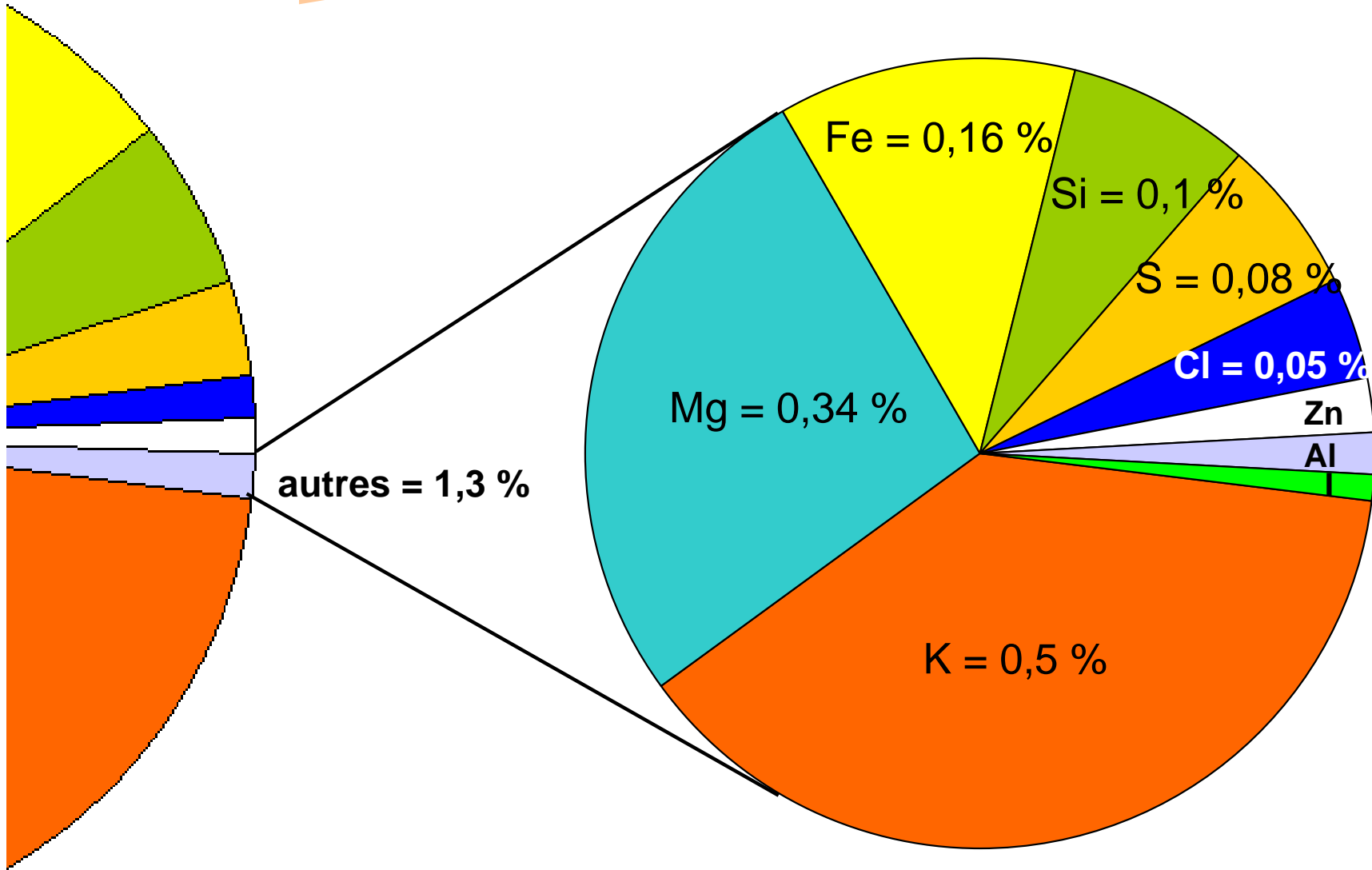
- C'est encore pire pour la perle : 0,25 g d'échantillon DANS 10 g de fondant $Li_4B_2O_7$

De plus, dans ce cas, il s'agit d'une analyse sensée être quantitative (pour des traces) et non encore validée à ce jour

- Les résultats à considérer sont ceux issus de l'analyse semi-quantitative sur poudre

Composition finale par FX et analyseurs de gaz





Conclusions sur l'analyse FX de l'échantillon historique

- Malgré le peu d'échantillon disponible pour cette technique assez gourmande, la Fluorescence X a permis d'identifier la présence d'une dizaine d'éléments intéressants à quantifier précisément (ICP/SAA)
- Certains éléments sont difficiles en ICP ou SAA : Cl, Br, I
- Une estimation des teneurs a pu être avancée, après validation sur un échantillon certifié similaire
 - lors d'une seule analyse rapide (20 min d'acquisition)
 - sans détruire l'échantillon
- La masse d'échantillon analysée paraît assez importante pour être jugée représentative de l'échantillon : il s'agit de teneurs moyennes sur 0,45 g.

Dosage par ICP-OES et SAAET

- ICP : Jobin Yvon JY 64, réseau 3 600 traits/mm
nébuliseur Meinhard 1 ml ou micronébuliseur,
chambre cyclonique
- SAAET : Varian 300Plus

Appareils antiques pour doser des antiquités !

Échantillon initial : 45,53 mg

- Mise en solution par HNO_3 bain de sable
Solubilisation incomplète
- Ajout de H_2SO_4 bain de sable : idem
- Minéralisation micro-ondes : solubilisation complète
- Reprise par H_2O ; volume final : 6 ml

Résultats échantillon 1

µg/g

Autre échantillon

µg/g

	ICP
Al	78
As	< LD
Be	< LD
Ca	17 603
Cd	< LD
Co	< LD
Cr	< LD
Cu	4 631
Fe	398
Mg	3 750
Mn	21,5
Mo	< LD
Ni	< LD
Pb	< LD
Sn	< LD
Sr	32,8
Ti	31,9
Tl	< LD
Zn	276

Ag
Au

SAA
< 0,4
5 020
21,7
2,1
à voir

5,9
2,2

15/06/04

FX
210
31 000
13 000
1 600
3 500
30
100
300

X 3

X 2

X 3

X 4

X 1

X 3

X 1

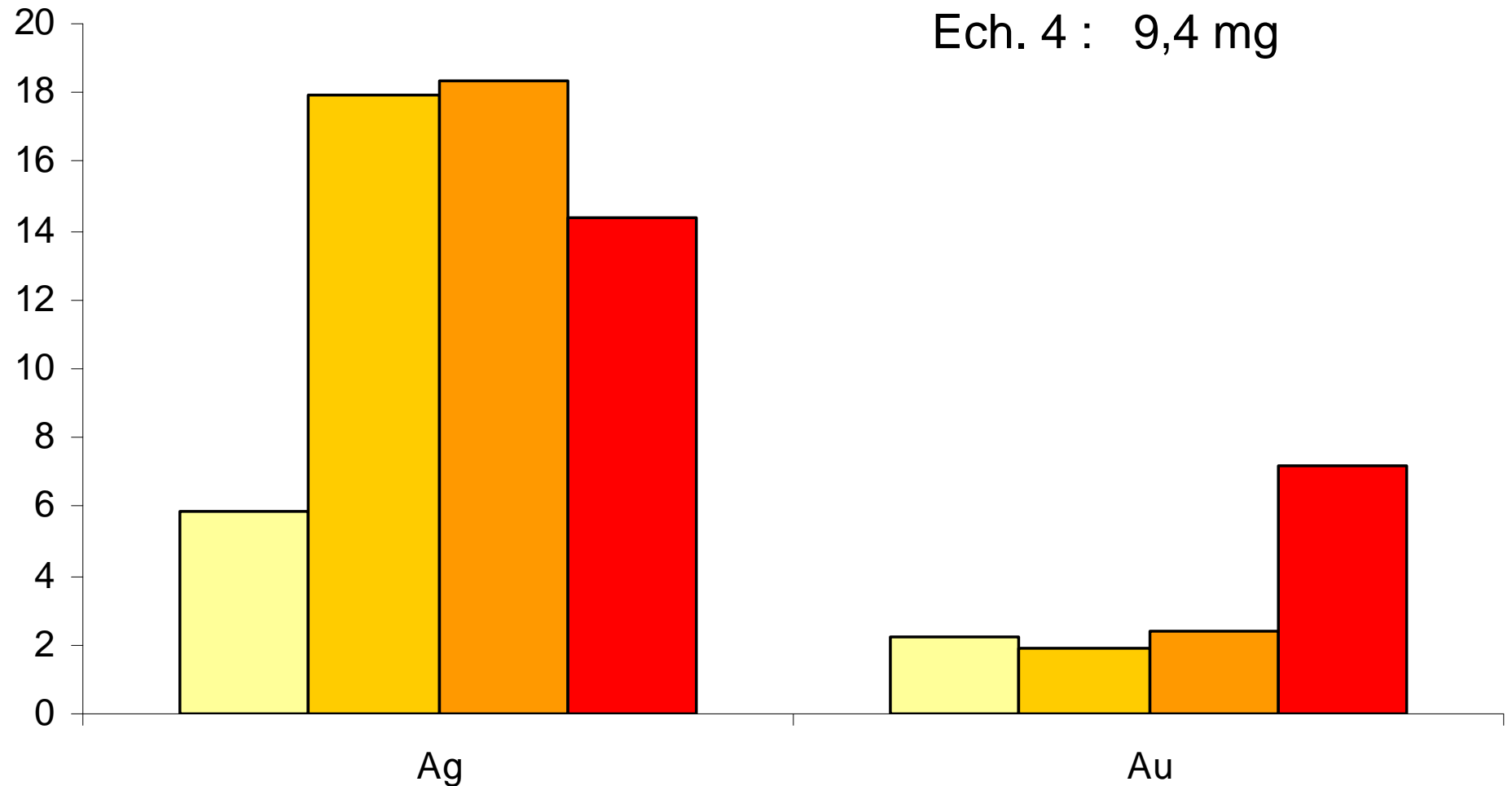
Dosage sur 3 nouveaux échantillons

Ech. 1 : 45,5 mg

Ech. 2 : 8,3 mg

Ech. 3 : 2,4 mg

Ech. 4 : 9,4 mg



ICP / FX

