



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes de formation des agrégats oxygénés du chrome par interaction laser : application à des aérosols dans le cadre de l'hygiène du travail

Adam Hachimi

## ► To cite this version:

Adam Hachimi. Etude des mécanismes de formation des agrégats oxygénés du chrome par interaction laser : application à des aérosols dans le cadre de l'hygiène du travail. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1993. Français. NNT : 1993METZ028S . tel-01775470

**HAL Id: tel-01775470**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775470v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THESE

-----  
présentée  
**A L'UNIVERSITÉ DE METZ**  
-----

Pour l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ**

MENTION CHIMIE, CHIMIE-PHYSIQUE

Spécialité : SPECTROMETRIE DE MASSE ET CHIMIE LASER

PAR  
**HACHIMI ADAM**

**ETUDE DES MÉCANISMES DE FORMATION  
DES AGRÉGATS OXYGÉNÉS DU CHROME  
PAR IRRADIATION LASER  
APPLICATION A DES AÉROSOLS DANS LE  
CADRE DE L'HYGIENE DU TRAVAIL**

Soutenue le 7 juillet 1993 devant la commission d'examen :

Président : **J.F. Muller, Professeur** à l'Université de METZ

Rapporteurs : **A. Van Dorsselaer, Directeur C.N.R.S** à l'Institut de chimie de STRASBOURG

**J.M. Haguénoer, Professeur** à l'Université de LILLE

Examineurs : **M. Ruiz-Lopez, Chargé de recherche C.N.R.S** à l'Université de NANCY

**F. Klein, Directeur adjoint du L.E.C.E.S** de MAIZIERES les METZ

Membres invités : **E. Poitevin, Ingénieur de recherche et développement** Société VITTEL

**B.Le Goff - Commission Européenne D.G 5** LUXEMBOURG

**J.M Poncin , Docteur coordonateur du groupe Usinor Sacilor** AMNEVILLE

S.C.D.U. METZ : Section Technopole



022 222186 1

St 142 912



A ma Mère, à mon Père et à mes Frères et Soeurs.

Vous trouverez ici l'aboutissement de ces années de Recherches qui m'ont longuement éloignées de vous.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° Inv.	19930885
Cote	S/M3 93/28
Loc	Magasin



## REMERCIEMENTS

Que Monsieur **Jean François MULLER**, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser, trouve ici le témoignage de ma profonde et respectueuse gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir soutenu tout au long de ce travail. Je lui suis fort reconnaissant de m'avoir, de part sa complicité scientifique et son dynamisme, donné goût à la recherche.

J'adresse mes respectueux remerciements à Messieurs **A. Van Dorsselaer**, **J.M.Haguénoer**, rapporteurs, ainsi qu'à Messieurs **F. Klein**, **B.Le Goff**, et **J.M. Poncin** de me faire l'honneur de participer à ce jury .

Je remercie sincèrement Messieurs **E. Poitevin** et **M. Ruiz-Lopez**, pour leur participation à ce jury et pour les précieux conseils qu'ils m'ont constamment prodigués au cour de ce travail.

Je remercie également toute l'équipe d'ingénieurs et techniciens du **L.E.C.E.S** (Laboratoire d'Etude et de contrôle de l'Environnement Sidérurgique) en particulier **Mr L.Sowa** et **Mme N.Marquis** avec lesquels les prélèvements ont été conduit.

Je remercie Monsieur **P.Shirali** et Mlle **M.H.Hannothiaux** du laboratoire de Toxicologie et Médecine du travail de l'Université de Lille qui ont réalisé la partie toxicologique et la préparation des coupes.

Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance à **Mr.G.Krier** (Ingénieur CNAM) qui a mis systématiquement à ma disposition toute sa compétence technique, sa gentillesse et sa bonne humeur .

Je ne saurais oublier dans ces remerciements **Melle M.Jaeger** pour le soin qu'elle a apporté à la dactylographie.

A ces remerciement, j'associe tous mes collègues de travail et plus particulièrement **E. Millon, P.Manuelli, B.Kubler** et **C.Masselon** pour leur aide importante et amicale et pour les bons moments passés ensemble.

Enfin, je ne trouve pas de parole pour m'exprimer, envers ma femme **Jamila** en ce qui concerne la compréhension qu'elle a montrée et parfois le sacrifice personnel et sans laquelle ce travail n'aurait pu aboutir.

Je tiens à préciser ici que les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus dans le cadre d'un projet de recherches initié et développé au sein du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser (L.S.M.C.L) de l'Université de Metz.

A cette occasion, une collaboration très étroite a été entretenue avec le Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique (L.E.C.E.S) de l'IRSID de Metz. Par ailleurs, les développements plus fondamentaux ont fait l'objet d'autres collaborations, notamment avec le Laboratoire de Chimie Théorique de Nancy, le Laboratoire "Plasma-Laser-Matériaux" de Limoges et le Laboratoire de Toxicologie Professionnelle de la Faculté de Médecine de Lille avec lequel nous poursuivons un important programme de recherche en liaison avec le L.E.C.E.S et la Communauté Européenne du charbon et de l'Acier (C.E.C.A).

Enfin, cet axe de recherche a bénéficié du soutien financier de la C.E.C.A et du Ministère de l'Environnement.



**SOMMAIRE**

## SOMMAIRE

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

### PARTIE 1: THÉORIE et MODÈLE

<b>I- <u>ASPECTS THEORIQUES DE L'INTERACTION LASER MATIERE</u> .....</b>	<b>5</b>
--	----------

<b>1- <u>THEORIE ET MODELES</u> .....</b>	<b>5</b>
---	----------

<b>A- Les lasers .....</b>	<b>5</b>
----------------------------	----------

<b>B- Interaction laser-matière .....</b>	<b>7</b>
---	----------

<b>2- <u>DESCRIPTION DE LA CREATION D'UN PLASMA AU DESSUS D'UNE SURFACE EN COURS DE VAPORISATION</u> .....</b>	<b>11</b>
--	-----------

<b>A- Description générale du phénomène .....</b>	<b>11</b>
---	-----------

<b>B- Température et degré d'ionisation du plasma .....</b>	<b>13</b>
---	-----------

<b>C- Evolution du plasma laser avec formation de structures .....</b>	<b>14</b>
--	-----------

<b>II - <u>TECHNIQUES D'ETUDES DE LA FORMATION DES CLUSTERS</u> .....</b>	<b>16</b>
---	-----------

<b>1- <u>NOTION DE CLUSTERS</u> .....</b>	<b>16</b>
---	-----------

<b>2- <u>PRODUCTION DE CLUSTERS IONISES</u> .....</b>	<b>17</b>
---	-----------

#### Description des techniques et leurs performances

<b>A- Emission ionique secondaire (SIMS) .....</b>	<b>18</b>
--	-----------

a- Description de la technique .....	18
--------------------------------------	----

b- Mécanismes mis en jeu .....	19
--------------------------------	----

<b>B- Bombardement d'atomes rapides (FAB) .....</b>	<b>21</b>
---	-----------

a- Description de la technique .....	21
--------------------------------------	----

b- Mécanismes mis en jeu .....	21
--------------------------------	----

<b>3- <u>MICROSONDES LASER</u> .....</b>	<b>24</b>
--	-----------

<b>A- Le LAMMA (Laser Microprobe Mass Analysis) .....</b>	<b>24</b>
---	-----------

#### Introduction

a- Description de l'appareillage LAMMA - 500 .....	25
--	----

i - Principes généraux du LAMMA - 500 .....	25
---	----

ii Technique d'ionisation .....	25
---------------------------------	----

iii- Insertion de l'échantillon .....	27
---------------------------------------	----

iv - La spectrométrie de masse à temps de vol ( TOF - MS).....	28
v - Extraction et séparation des ions .....	29
vi - Lentilles ioniques "EINZEL" .....	34
vii - Réflecteur d'ions .....	35
viii - Détection des ions .....	36
b- Performances et limites de la microsonde LAMMA-500.....	38
i - Performances.....	38
ii - Limitations.....	39
<b>B - La Microsonde laser FTMS 2000.....</b>	<b>40</b>
Introduction	
a- Principe .....	40
i - Excitation du mouvement cyclotronique .....	42
ii - Détection du mouvement cyclotronique cohérent .....	43
b- Descriptif expérimental.....	45
i - Le champ magnétique .....	46
ii - La cellule .....	46
iii - Séquence expérimentale .....	48
iv - Echantillonnage.....	49
v - Le dispositif laser .....	50
c- Performances et limites de la microsonde laser FTMS.....	50
i- Performances .....	50
ii- Limitations .....	51
<b>C - Mécanismes mis en jeu lors de la formation des clusters par ionisation laser ..</b>	<b>51</b>

## BIBLIOGRAPHIE

### PARTIE II:

#### ETUDE DES MÉCANISMES DE FORMATION DES CLUSTERS DE CHROME

Introduction .....	66
--------------------	----

#### **Chapitre 1 :**

I- <u>SPECTROMETRIE de Masse des Ions Secondaires (SIMS)</u> .....	67
a - Modèle de Plog.....	67

<b>II - MICROSONDE LASER LAMMA</b> .....	70
<b>1- Transposition du modèle de Plog</b> .....	70
<b>2- Etude de la valence du chrome des oxydes et des sels</b> .....	72
a- Empreintes spectrales des composés de référence .....	72
b- Etude des intensités relatives des clusters .....	76
c- Méthodologie de détermination de la valence du chrome.....	79
<b>CONCLUSION</b> .....	81

## Chapitre 2 :

<b>3- Etude de l'effet de l'environnement chimique</b> .....	83
Introduction .....	83
a-Etude comparative par thermogravimétrie .....	84
<i>i - Etude bibliographique des aluns de chrome <math>KCr(SO_4)_2 \cdot nH_2O</math></i> .....	84
<i>ii - Thermogravimétrie</i> .....	84
<i>iii - Préparation des hydrates de l'alun de chrome</i> .....	87
b- Resultats et discussion.....	88
<i>i - Analyses des hydrates de l'alun de chrome</i> .....	88
<i>ii - Analyse de composés chromés en présence de sels oxygénés</i> .....	95
<b>CONCLUSION</b> .....	102

## Chapitre : 3

<b>4- Effet de l'ionisation résonante</b> .....	104
Introduction .....	104
a- Performances de la technique.....	105
b- Couplage d'un laser accordable en longueur d'onde à la microsonde laser LAMMA .....	106
<i>i- Principe</i> .....	106
<i>ii- Spectrométrie multiphotonique de la photoionisation sélective</i> .....	108
<i>iii- Effet de la RIS sur la formation des clusters</i> .....	110
c- Résultats expérimentaux obtenus par LAMMA-RIS sur le chrome et l'yttrium. 110	
<i>i- Etude des effets de résonance pour l'ionisation du chrome</i> .....	110
<i>ii- Etude des effets de résonance pour l'ionisation de l'yttrium</i> .....	113
d- Résultats expérimentaux de la RIS sur la formation des clusters .....	114
<i>i- Etude des composés standard</i> .....	115

<i>α - Etude en ions négatifs</i> .....	115
<i>β - Etude en ions positifs</i> .....	118
<i>*faible énergie laser</i> .....	120
<i>*Forte énergie laser</i> .....	122

CONCLUSION.....	124
-----------------	-----

## Chapitre : 4

<b>III - <u>ETUDE PAR FTMS ET CALCUL THÉORIQUE DES MECANISMES ET DES STABILITÉS DES CLUSTERS</u></b> .....	125
Introduction .....	125
A- Etude par microsonde FTMS.....	126
a- Repérage des états d'oxydation .....	126
<i>i- Ions positifs</i> .....	126
<i>ii- Ions négatifs</i> .....	128
b- Effet de la variation de l'irradiance .....	130
c- Etude de la stabilité de CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> et CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	134
B ETUDE THEORIQUE.....	136
Introduction .....	136
a- Choix de la méthode de calcul.....	137
b - Description de la méthode.....	137
c - Resultats .....	138
CONCLUSION.....	143
BIBLIOGRAPHIE .....	145

### PARTIE III :

## APPLICATION DE LA MÉTHODOLOGIE SUR DES POUSSIÈRES DE L'ENVIRONNEMENT

### Chapitre : 5

Introduction .....	149
I - <u>Toxicologie du chrome</u> .....	150
1- <u>Propriétés physicochimiques du chrome</u> .....	150
A- Propriétés physiques .....	150
B- Propriétés chimiques.....	151
C- Propriétés Biologiques .....	152



## **II- APPLICATION À L'ÉTUDE DE LA VALENCE DU CHROME DANS DES MATRICES POLYPHASIQUES D'ORIGINE INDUSTRIELLE**..... 168

Introduction ..... 168

### **Chapitre : 6**

**1- Techniques d'analyse in situ des particules**..... 170

Introduction ..... 170

A- Microscopie Electronique à Balayage ( MEB) ..... 171

B- X - Ray Photoélectron Spectroscopie (XPS ou ESCA) ..... 171

C- Spectroscopie Raman..... 172

D- Spectroscopie LAMMA ..... 174

**2- Etude de la valence du chrome dans les poussières polyphasiques**..... 175

Introduction ..... 175

**A- Matériels et Méthodes**..... 176

a- Échantillonnage ..... 176

b- Techniques d'analyses ..... 178

*i - Analyse MEB* ..... 178

*ii - Microsonde à effet Raman*..... 178

*iii-ESCA* ..... 179

*iv- LAMMA*..... 179

**B- Analyse des poussières issues des fumées de soudage** ..... 180

*i- Analyse qualitative* ..... 181

*ii- Recherche du taux de chrome à différents degrés d'oxydation*..... 186

*α- POUSSIÈRES FIBREUSES ( < 10µm )*..... 187

*β- PARTICULES MICROSPHÉRIQUES ( > 10µm )*..... 188

*iii- Analyse complémentaire* ..... 189

**CONCLUSION** ..... 192

**C - Analyse des poussières provenant des différentes aciéries**..... 194

a- Ciblage des sites ..... 194

*i- Analyse élémentaire des matrices des poussières recueillies sur le site A*..... 196

*ii- Etude de la valence du chrome dans des poussières recueillies sur impacteur portable et sur impacteur fixe sur le même site* ..... 197

*iii- Analyse du composé chromé présent dans les poussières de grande granulométrie (8 - 10 µm) recueillies sur impacteur portable* ..... 201

**DISCUSSION ET CONCLUSION**..... 208

2 - <u>Chrome et environnement</u> .....	153
3 - <u>Sources d'exposition aux dérivés du chrome</u> .....	154
A- Industrie métallurgique.....	154
B- Industrie des réfractaires.....	154
4 - <u>Métabolisme du chrome</u> .....	155
A- Absorption .....	155
a- Absorption digestive.....	155
b- Absorption pulmonaire.....	155
c- Absorption cutanée.....	156
B- Transport .....	156
C- répartition tissulaire .....	157
D- Excrétion .....	157
a- Excrétion fécale.....	157
b- Excrétion urinaire.....	157
5- <u>Pathologies dues au chrome et à ses dérivés</u> .....	158
A- Intoxication aigüe.....	158
a- Par ingestion .....	158
b- Par voie cutanée .....	159
B- Intoxication chronique.....	159
a- Lésions cutanées.....	159
b- Lésions muqueuses O.R.L.....	159
c- Lésions pulmonaires.....	160
d- Autres lésions .....	160
6- <u>Cancérogénicité des dérivés du chrome</u> .....	161
A- cancers du chrome et industries à risques .....	161
B- Tératogénèse .....	161
C- Métabolisation et cancérogénèse.....	162
a- Réduction du chrome VI en chrome III.....	164
D- Etudes des interactions dérivés chromés-molécules biologiques .....	165
a- In vitro .....	165
<i>i-Action sur l'ADN</i> .....	165
<i>ii- Action sur les protéines</i> .....	165:
b- In vivo .....	166

## Chapitre : 7

<b>III - TOXICITE DES CHROMATES</b> .....	211
Introduction.....	211
<b>1- MATERIELS ET METHODES</b> .....	211
<b>A - Cultures cellulaires : macrophages alvéolaires de rat wistar</b> .....	211
<i>i - Préparation</i> .....	211
<i>ii - Mise en culture</i> .....	212
<i>iii - Obtention des macrophages</i> .....	212
<i>iv Traitement des cellules</i> .....	212
<b>B - Etude ultrastructurale : Microscopie ElectroniqueTransmission</b> .....	212
<i>i - Fixation</i> .....	213
<i>ii - Déshydratation</i> .....	213
<i>iii - Inclusion</i> .....	213
<i>iv - Coupes</i> .....	213
<b>2 - RESULTATS</b> .....	214
<b>A- Analyse MET</b> .....	214
<b>B- Analyse LAMMA</b> .....	216
<b>a- Analyse d'une coupe histologique</b> .....	216
<i>i- par ionisation non résonante (266 nm)</i> .....	216
<i>ii- par ionisation résonante</i> .....	217
<i>α Analyse du chromate de plomb pur</i> .....	217
<i>β Analyse d'une coupe</i> .....	217
<b>CONCLUSION</b> .....	222
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	223
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	230
<b>ANNEXE</b> .....	235

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'étude d'un microplasma généré lors de l'interaction d'un laser avec un matériau est à la fois primordiale dans le but de comprendre les mécanismes de formation d'espèces neutres et ionisées et nécessaire dans le cadre des applications de l'instrumentation laser tant dans le domaine du biomédical que dans ceux de l'industrie des matériaux ou de l'armement.

Parmi les espèces formées lors de l'expansion du microplasma, celle provenant de l'agrégation typiquement de quelques atomes à quelques centaines d'atomes appelés plus communément clusters suscite de nombreuses questions.

Leur intérêt fondamental vient de ce qu'ils constituent des entités intermédiaires entre d'une part, les atomes ou les molécules diatomiques rencontrées fréquemment dans les gaz et les phases solides, d'autre part.

La technique de spectrométrie de masse couplée à l'ionisation laser présente l'avantage de pouvoir étudier et détecter les agrégats ionisés ou neutres lors de l'expansion du panache avec une information complémentaire sur la masse. Dans cette optique, notre intérêt s'est porté sur l'étude des agrégats oxygénés du chrome produits par ablation laser de matrices d'oxydes ou de sels de chrome et analysés par différentes instrumentations de spectrométrie de masse.

Ainsi, la stratégie de notre travail a consisté d'abord à explorer les possibilités qu'offre cette technique pour étudier les différents types d'agrégats chromés formés par l'impulsion laser, puis d'identifier in situ les degrés d'oxydation du chrome des produits présents dans une matrice et enfin d'appliquer la méthodologie d'analyse in situ de la valence du chrome à des molécules inorganiques incluses dans les poussières d'origine industrielle ou des tissus biologiques et qui représentent un réel problème toxicologique.

En effet, depuis sa découverte en 1797, le chrome est utilisé par un grand nombre d'industries susceptibles de rejeter dans l'atmosphère des poussières contenant du chrome soit sous forme hexavalente, soit sous forme trivalente. Ces aérosols de rejets sont donc indésirables en raison des risques de pollution de l'environnement et de la toxicité potentielle des produits du chrome hexavalent, en particulier les chromates. Leurs effets sur la santé ont été mis en évidence, et leur aspect pathologique professionnel se manifeste notamment par un pouvoir mutagène et/ou cancérigène. Aussi, parallèlement à l'essor industriel, les techniques d'échantillonnage et de dosages physico-chimiques, destinées en particulier au contrôle des degrés d'oxydation du chrome se sont développées.

De ce fait, notre objectif principal est d'apporter une contribution à l'analyse physico-chimique in-situ des produits chromés par l'utilisation d'une technique d'analyse rapide, en l'occurrence la spectrométrie de masse couplée à l'ionisation laser.

Dans ce contexte, une méthodologie a été développée par l'utilisation des deux instrumentations que sont les microsondes laser LAMMA et FTMS qui permettent à la fois de comprendre les mécanismes de formation des clusters et de déterminer le degré d'oxydation du chrome dans les particules d'origine industrielle et dans les tissus biologiques. La mise au point et l'application de cette méthodologie est une manière subtile de prouver la faisabilité de la microsonde laser LAMMA pour ce genre de problème. C'est ce que nous présenterons dans ce mémoire selon la structure suivante.

Lors de la première partie, après avoir rappelé les concepts généraux liés à l'interaction laser-matière, nous nous attacherons à montrer les différentes techniques de formation des clusters et les différentes hypothèses expliquant les mécanismes ainsi que les différents facteurs qui influencent leur formation.

La seconde partie est quant à elle consacrée à l'étude expérimentale par microsonde laser LAMMA et FTMS des produits chromés de référence.

Dans un premier chapitre, nous avons développé une méthodologie de détermination du degré d'oxydation du chrome par une étude systématique des oxydes et sels de chrome. Dans ce contexte, il était nécessaire d'élucider les mécanismes de formation des agrégats et plus précisément de savoir quelles sont les molécules neutres et les radicaux présents dans le plasma afin de déterminer la nature exacte des espèces formées.

Les effets de l'environnement chimique du chrome et en particulier, le rôle de la matrice constituée de sels hydratés ou non sur la formation des agrégats oxygénés de chrome sont étudiés dans le second chapitre.

Le troisième chapitre développe l'aspect expérimental de la formation des agrégats évoquée dans la partie I, caractérisé par l'étude de l'influence de plusieurs facteurs parmi lesquels la longueur d'onde du laser ionisant joue un rôle important. Ce paramètre a été optimisé en étudiant la formation des agrégats en mode résonant. Cette étude permet de mieux comprendre le mécanisme de formation des clusters, notamment en ions positifs et de facilement différencier la valence III et VI du chrome à faible énergie.

L'étude par microsonde laser FTMS a permis d'une part de confirmer les travaux effectués par microsonde laser LAMMA et en particulier, le rôle de l'oxygène sur la formation des agrégats, et d'autre part de dégager les effets de la variation de l'irradiance sur la formation des agrégats et les stabilités relatives des ions  $\text{CrO}^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$ . Ces résultats ont été corroborés par des données issues de calculs théoriques et surtout des calculs des énergies de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO).

Enfin la troisième partie liée à la toxicologie relate les applications de la méthodologie de détermination de la valence du chrome, soit directement à des particules d'origine industrielle, soit à des particules incluses dans des coupes histologiques.

D'abord, le cinquième chapitre présente une synthèse bibliographique de la toxicologie du chrome et en particulier, les pathologies et la cancérogénicité du chrome et ses dérivés.

Puis le sixième chapitre est consacré à l'étude des particules provenant des fumées de soudage manuel à l'arc d'acier inoxydable (MMA/SS). Il apparaît d'après cette première étude que l'échantillonnage des poussières, c'est à dire la discrimination granulométrique, morphologique et le ciblage des sites à haut risque, joue un rôle important dans la conduite de la méthode. C'est la raison pour laquelle nous avons jugé utile d'établir par la suite, une stratégie d'échantillonnage plus précise dans le cas des aciéries qui sont d'importants émetteurs de particules riches en chrome à partir des produits à base d'acier inoxydable.

L'étude granulométrique a confirmé la faisabilité de la détermination in situ de la valence du chrome et la nature des composés chromés présents dans les particules, en l'occurrence des chromates. De ce fait, dans une dernière étape, nous avons voulu testé la toxicité de ces derniers sur des cellules macrophages alvéolaires de rat. Afin de s'affranchir des effets de matrices décrites dans la deuxième partie, nous avons opéré en mode résonant et les premiers essais de ces travaux particulièrement encourageants ont fait l'objet du dernier chapitre.

PARTIE I

*BIBLIOGRAPHIE*

THEORIE ET MODELE

INSTRUMENTATION

NOTION DE CLUSTERS



# **I - ASPECTS THEORIQUES DE L'INTERACTION LASER-MATIERE**

## **1 - THEORIE ET MODELES**

### **A - Les lasers :**

Les progrès réalisés sur les lasers de puissance et la diversification des longueurs d'onde utilisées ont favorisé l'essor de nombreuses techniques mettant à profit les possibilités nouvelles offertes par ces équipements /1/2/

Les qualités intrinsèques des laser sont les suivantes :

- monochromaticité leur conférant leur sélectivité,
- cohérence leur donnant des qualités spatiales et temporelles,
- fortes intensités favorables à la sensibilité,
- faible divergence permettant l'utilisation de fibre optique pour transporter le faisceau,
- accordabilité en longueur d'onde (pour certains) généralisant la sélectivité,
- grande finesse spectrale du rayonnement.

Les lasers possèdent la qualité unique et irremplaçable de pouvoir sélectivement et efficacement porter les atomes et les molécules dans leurs états excités. En effet, avant l'apparition des lasers au début des années soixante, un atome irradié par une lumière U.V. ne pouvait être ionisé que si l'énergie du photon était supérieure à son énergie d'ionisation. L'apparition des lasers a complètement bouleversé cette image traditionnelle : un atome soumis à un rayonnement laser peut s'ioniser, même si l'énergie des photons incidents est bien inférieure à l'énergie d'ionisation. Il s'agit alors d'une ionisation à plusieurs photons.

L'utilisation du laser en analyse présente donc de nombreux avantages mais il faut remarquer que souvent, l'extrême sensibilité atteinte se fait au détriment de l'universalité de la méthode. D'une part, il est très difficile de réaliser l'analyse simultanée de plusieurs éléments, car le changement rapide de longueur d'onde est très difficile à réaliser (cas des lasers à colorant) et d'autre part, la présence simultanée de toutes les longueurs d'ondes nécessaires, outre le prix de revient exorbitant, poserait des problèmes d'encombrement.

Un autre problème provient de l'exploitation quotidienne de ces lasers, qui demandent une certaine formation et qui ne se présentent pas sous la forme presse-bouton. C'est notamment, le cas des lasers à colorant.

Le développement des laser a été très rapide. Ainsi, de nouveaux types de lasers sont maintenant disponibles : un exemple typique est donné par le développement des lasers à diode qui ont vu leurs performances en intensité, domaine d'émission, divergence, s'améliorer parfois de plusieurs ordres de grandeur en l'espace de trois ans. Il faut également noter que certains lasers comme les lasers excimères, qui, il y a encore quelques années n'étaient pas considérés comme fiables ont subi de telles améliorations qu'ils sont maintenant couramment employés dans des processus industriels ( marquage, gravure de microcircuits, etc....). Nous décrirons plus en détail les lasers excimère dans la partie technique.

## **B - Interaction laser-matière :**

Depuis l'apparition des lasers, de nombreuses études ont été menées dans le but de comprendre les mécanismes régissant leur interaction avec un matériau /3/. A partir des observations rapportées dans la littérature et de nos propres

travaux, il apparaît que de très nombreux paramètres, les plus souvent interdépendants interviennent au cours de l'interaction.

Ces paramètres peuvent être classés en deux catégories:

*i)* ceux sur les quels on peut agir: le type de laser, les caractéristiques physiques du faisceau (divergence, diamètre, focalisation),

*ii)* ceux que l'on maîtrise beaucoup moins bien et qui cependant jouent un rôle déterminant : la nature de la cible et l'état de sa surface.

On peut facilement envisager d'optimiser la première catégorie des paramètres en fonction de l'objectif recherché. Par contre, les seconds paramètres sont difficiles à cerner /4-7/

Lors de l'étude de l'interaction laser-matériau, on peut distinguer deux régions :

- la surface du matériau caractérisé par un état de surface déterminé, et son degré de pollution et d'oxydation,
- la région située au dessus de la surface où apparaît éventuellement le milieu plasma

Bien entendu, les caractéristiques physico-chimiques de ces deux régions sont susceptibles d'évoluer très rapidement pendant l'interaction : désorption, éjection de matériau sous forme vapeur et/ou liquide, changement de phase. En particulier, la présence d'absorbats à la surface peut changer radicalement l'interaction et tend généralement à provoquer l'apparition d'un plasma au dessus de cette surface et ce, à des irradiances laser bien plus faibles que celles auxquelles on aurait pu s'attendre. C'est pourquoi il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'absorption de rayonnement laser par le matériau en considérant les paramètres de longueur d'onde et d'irradiance.

Aux fréquences plus élevées (U.V.) ou dans le domaine I.R. et Visible l'absorption du rayonnement par le matériau peut se déduire classiquement à l'aide de la loi de Beer- Lambert :

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha(\lambda) \cdot z).$$

ou  $I_0$  et  $I(z)$  sont les intensités de l'onde à l'entrée et à la sortie de la couche absorbante d'épaisseur  $z$  et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption de la couche.

Si l'on considère deux types de matériaux :

Dans le cas d'un métal de diffusivité thermique  $k$  , la profondeur de la zone affectée thermiquement peut être estimée au bout d'un temps  $t$  , par la relation /8/9/:

$$Z = 4 \cdot k \sqrt{t}$$

Dans le cas de matériaux diélectriques (polymères et céramiques) pour lesquels la diffusivité thermique est très faible et qui sont par contre relativement transparents, le front thermique n'aura pratiquement pas le temps de se propager pendant la durée de l'impulsion laser.

Des descriptions différentes pourront être développées pour décrire ces phénomènes suivant que l'on se trouve au dessus ou au dessous d'une certaine valeur de l'irradiance.

\* Les modèles de type thermique adaptés à une faible irradiance ( $10^6$  W/cm<sup>2</sup> "interaction douce") consistent à considérer le faisceau laser comme une source de chaleur avec propagation d'un front thermique , l'extraction de la matière étant décrite par la propagation d'un front de vaporisation . Ils sont

essentiellement basés sur les équations fondamentales de transformation thermique /10/.

Le modèle le plus récemment développé est la désorption laser assistée par matrice /11/ : le matériau (matrice) absorbe sélectivement un rayonnement (U.V. ou I.R.) et transfère son énergie à la molécule cible qui est désorbée thermiquement sous forme de molécule neutre. Par des réactions ion-molécule, il y a formation d'ions quasi-moléculaires  $(M+H)^+$ ,  $(M+K)^+$ ,  $(M+Na)^+$  et  $(M-H)^-$ .

\*\* Les modèles hydrodynamiques élaborés pour une *irradiance moyenne* (entre  $10^8$  et  $10^{10}$  W/Cm<sup>2</sup>) consistent à décrire l'interaction laser-matière à partir de la création d'une onde choc entretenue par le laser. La théorie de base a été développée par RAISER /12/. En premier lieu, il y a absorption photonique à la surface du solide, et ce, dans un intervalle de temps très court. Durant cette phase, une augmentation brutale de la température s'accompagne d'une modification des propriétés optiques (réflectivité) de l'interface. Cette étape se fait de sorte que la surface déjà perturbée par les premiers photons incidents continue à absorber la majeure partie de l'énergie radiative susceptible d'interagir avec le solide. A ce stade, l'énergie transmise au réseau est quasi négligeable, la surface faisant écran sur quelques couches atomiques. Il y a ensuite formation d'un plasmon constitué de paires "électron - trou". Celui-ci peut être soit un plasmon de surface localisé à l'extrême surface ou encore sur une épaisseur de une à deux couches atomiques, soit un plasmon de volume localisé dans les couches plus profondes de l'échantillon.

Suivant les propriétés du matériau utilisé, le type de plasmon généré diffère. Ainsi, pour les isolants, seule l'induction d'un plasmon de surface est à envisager tandis qu'évidemment pour les échantillons métalliques, les deux types de plasmons doivent être considérés /13/. Après leurs générations, les paires électron-trou échangent de l'énergie avec le réseau en induisant une émission de

particules et de photons (expansion du plasma) d'autant plus rapide qu'il est créé dans le vide.

Après avoir traité les différents paramètres qui entrent en jeu lors de l'interaction laser-matière, nous proposons dans le paragraphe suivant une approche de la phase initiale d'interaction avec la description de la création d'un plasma au dessus d'une surface en cours de vaporisation.

## 2 - DESCRIPTION DE LA CREATION D'UN PLASMA AU DESSUS D'UNE SURFACE EN COURS DE VAPORISATION

### A - Description générale du phénomène

Lors de l'interaction laser - matière les processus majeurs susceptible de se produire sont représentés sur la figure 1 /14/

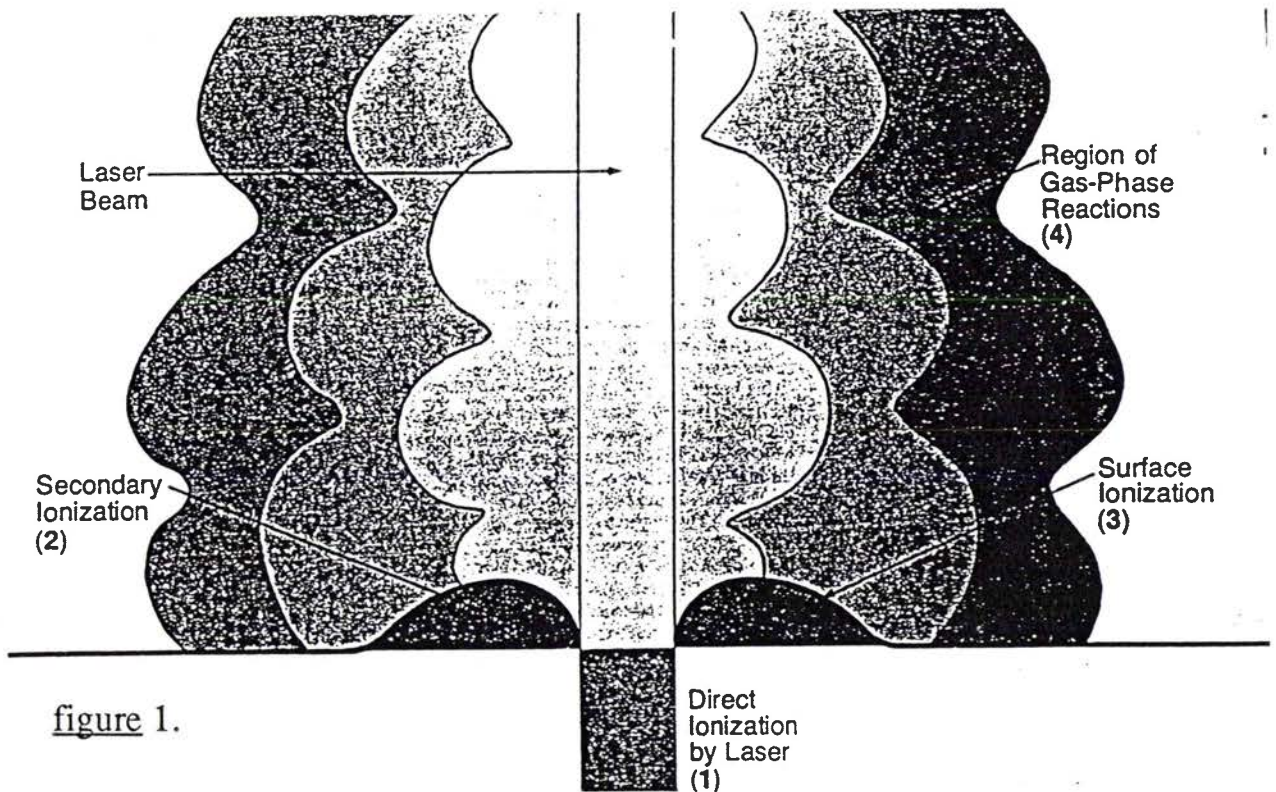


figure 1.

Dans la région (1) se produit l'impact laser . Mais ce dernier produit également une seconde région d'ionisation (2) : elle est probablement semi liquide et est le siège de hauts gradients de températures et de forces dues à l'onde choc créée par l'impact laser. Cela génère une surface (3) semblable à celle produite par la source champ d'ionisation, et les ions proviennent probablement directement de cette surface. La région (4) est une région en phase gazeuse qui

est le début du plasma. La détente de celui-ci s'accompagne d'une évaporation et d'une ionisation partielle de la matière : des atomes, des molécules neutres, des électrons, des ions négatifs et positifs sont émis. (figure 2). On peut remarquer aussi que le microplasma se propage dans un angle solide symétrique à la normale de l'échantillon irradié.

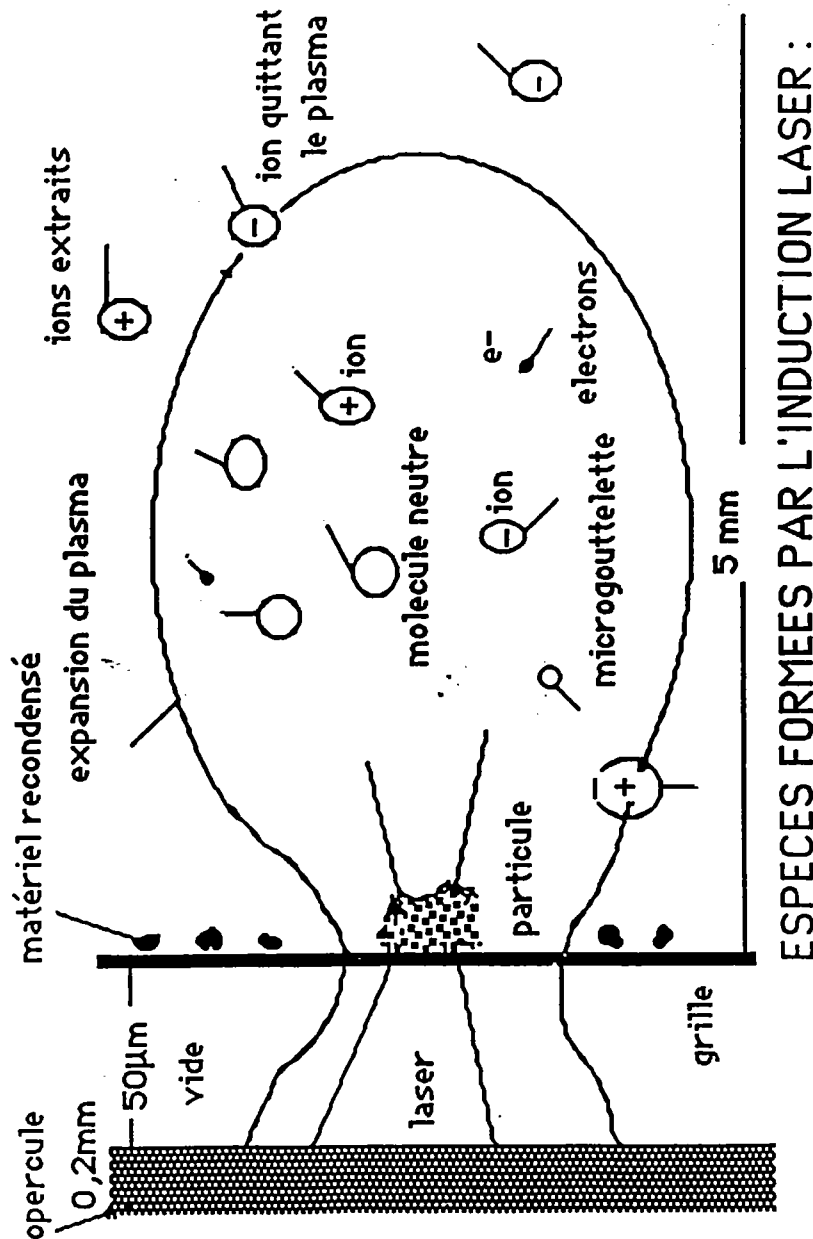


Figure 2. détente d'un plasma



## **B - Température et degré d'ionisation du plasma**

Le temps d'interaction étant inférieur à la microseconde, la situation au point d'impact correspond à celle d'un équilibre thermodynamique local (LTE : Local Thermodynamic Equilibrium). /15/

Théoriquement, dans une enceinte en équilibre thermodynamique, il existe une seule température qui fixe toutes les fonctions de distribution (Maxwell, Boltzman, ...). Il y a alors micro réversibilité des processus dus aux collisions et en particulier par le rayonnement, qui se traduit par la réabsorption immédiate de tous les photons émis . Le rayonnement dans l'enceinte étant un rayonnement de corps noir, le flux d'énergie sortant doit être nul.

Toutefois, dans les plasmas créés en laboratoire l'analyse du rayonnement sortant montre que la répartition de l'énergie est discontinue et présente des raies d'absorption ou d'émission. Le rayonnement sortant ne suit donc pas la loi du corps noir et le flux d'énergie sortant n'est pas nul, compte tenu probablement de l'existence de gradient de température dans l'enceinte. C'est pour cela , que l'on a introduit le concept de LTE : permettant ainsi une étude plus précise du rayonnement du plasma.

Dans un tel système, on remplace le système unique de température du milieu par des sous systèmes ayant des températures différentes (température d'atomisation, température d'ionisation, ...). Chaque sous système vérifie localement les lois de Boltzman, Maxwell et Saha à sa température propre .

Le modèle LTE de Saha - Eggert ne peut être appliqué que si certains critères de validité sont respectés. En l'occurrence la température du plasma doit être suffisamment élevée pour induire une grande densité électronique (comprise entre  $10^7$  et  $10^{22}$  cm<sup>-3</sup> au niveau du plasma ) et par voie de conséquence, une

valeur d'intensité d'irradiance supérieure à  $10^6$  W/Cm<sup>2</sup>. Dans ces conditions le degré d'ionisation  $\alpha_x$  peut être calculé à l'aide de la relation de Saha - Eggert :

$$\alpha_x = \frac{n_e \times n_i}{n_0} = \frac{2Z^+(2\pi m_e KT)^{3/2}}{Zh^3} \exp\left(-\frac{PI - \theta}{KT}\right)$$

$n_e$ ,  $n_i$  et  $n_0$  sont respectivement les populations électroniques, ioniques et neutres du plasma.

$h$  et  $k$  sont les constantes de Plank et Boltzman.

$PI$  = potentiel d'ionisation de l'élément atomisé.

$\theta$  = dépression coulombienne (interaction répulsion).

$Z$  et  $Z^+$  sont les fonctions de partition des atomes et des ions.

Il est possible d'utiliser une équation simplifiée, celle de Saha et Langmuir lorsque l'on considère un élément de concentration connue ou sensiblement homogène sur toute la surface:

$$\alpha'_x = \frac{Z^+}{Z} \exp\left(-\frac{PI - o}{KT}\right)$$

$o$  = fonction électrique d'extraction électronique

### **C - Evolution du plasma laser avec formation de structures**

Selon B.M.Smirrov /16/, l'évolution d'un plasma en expansion dans l'espace s'effectue en plusieurs étapes: la première étant la formation des ions qui est régie par une condensation atomique et la dernière étant le processus de formation de macroparticules ou des structures fractales .

La première étape du processus est la transformation du plasma à l'état vapeur. Ensuite le plasma se refroidit pendant l'expansion et sa pression devient

égale à celle de la vapeur saturée du matériau. Puis ce refroidissement est accompagné d'une condensation atomique qui donnera par la suite des ions . Le temps de la condensation est très faible par rapport à celui de l'expansion. Ainsi, la coagulation des particules prend place durant cette étape .

Le caractère évolutif du processus est modifié quand la température des particules est inférieure à son point de fusion et quand la pression est comparable à celle du gaz environnant . A ce moment, les conditions externes influencent le processus et le phénomène **d'agrégation** prend place . Dans ce modèle simplifié B.M Smirrov a donné une approche théorique à la formation des agrégats ioniques plus communément appelés **clusters**, termes que nous emploierons dans la suite de ce travail .

Nous allons tenter dans la suite de cette partie de corréler ces résultats théoriques avec les résultats expérimentaux décrits dans la littérature.

Nous nous intéresserons en détail à la formation des clusters ainsi qu'aux technique d'étude de ces agrégats ioniques, notamment avec les microsondes laser FTMS et LAMMA

## **II - TECHNIQUES D'ETUDES DE LA FORMATION DES CLUSTERS**

### **1) NOTION DE CLUSTERS**

La notion des clusters est d'un certain point de vue fort ancienne, puisque son domaine d'étude couvre toutes les molécules à base de carbone de la chimie organique ainsi que les germes produits lors du changement de phase comme l'image latente de la réaction photographique. Ce n'est cependant que depuis une vingtaine d'années que les progrès dans les méthodes de production et de caractérisation ont permis de détecter et d'étudier les clusters élémentaires d'une façon à la fois générale et fine. Il s'agit d'abord des clusters métalliques que l'on arrachait à une cible par émission secondaire, ou bien que l'on déposait sur ou dans un support à partir d'une vapeur ou d'une solution électrolytique ou encore que l'on développait à l'intérieur d'une matrice par réaction chimique. Presque en parallèle, la structure des clusters produits par désorption laser ainsi que leurs réactivités ont commencé à être étudiées. Actuellement, un très grand nombre de métaux, de gaz rares ont été étudiés ainsi que beaucoup d'alliages et de composés moléculaires.

Ces clusters qui comptent typiquement quelques atomes à quelques centaines d'atomes, sont produits de façon très variée. Leurs structures atomiques et électroniques sont étudiées par différentes techniques ; l'intérêt de la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques dépasse les simples problèmes de germination et de croissance des phases condensées pour déborder sur des domaines aussi divers que la catalyse et l'étude des fumées.

L'intérêt fondamental d'étude des clusters vient de ce qu'ils constituent des entités intermédiaires entre les atomes ou les molécules diatomiques rencontrés fréquemment dans les gaz d'une part, et les phases condensées macroscopiques

d'autre part . L' étude fine des liaisons chimiques mises en jeu montre que dans la plupart des cas, les propriétés électroniques, et notamment la force des liaisons ou le potentiel d' ionisation, évoluent avec la taille et la géométrie des clusters conduisant aussi à des structures atomiques le plus souvent différentes de celles observées dans les cristaux.

Les techniques de formation des clusters ionisés à l'état libre peuvent se classer en plusieurs groupes selon le type de clusters auquel on s'intéresse. Au cours de ce paragraphe, nous nous attacherons à décrire les principales méthodes répertoriées dans la littérature en vue de caractériser in situ le mécanisme de formation des clusters.

## **2 - PRODUCTION DE CLUSTERS IONISES.**

### **Description des techniques et leurs performances.**

Une caractéristique générale de ces méthodes est qu'une forte proportion des clusters est directement produite sous forme ionisée par traitement brutal, irradiation aux lasers, aux ions, aux atomes, ou par application d'un champ électrique très intense . Dans un premier temps, nous allons d'abord analyser toutes les techniques d'ionisation autres que celle produite par laser ainsi que les mécanismes qui sont mis en jeu, et enfin nous décrirons les deux techniques d'étude qui sont les microsondes laser LAMMA et FTMS.

## A - Emission ionique secondaire .(SIMS) /17/

### a - Description de la technique

La surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'ions primaires d'environ 10 KeV. L'impact d'un ion déclenche une cascade de collisions atomiques qui peut se terminer par l'éjection d'un ou plusieurs atomes de la cible. Une faible fraction des particules éjectées quitte la surface à l'état d'ions . Ces ions formés à partir des atomes constituant les couches les plus superficielles de la cible sont caractéristiques des éléments présents à la surface et constituent l'émission ionique secondaire. La position de la particule éjectée, lorsqu'elle quitte la surface diffère peu de sa position initiale dans le réseau du solide. Il est possible de collecter une bonne partie des ions éjectés et leur identification se fait ensuite au moyen d'un spectromètre de masse. En bombardant continuellement la cible et en enregistrant simultanément le signal correspondant à des ions secondaires de masses présélectionnées, on peut obtenir les compositions en fonction de la profondeur, c'est à dire le profil pour un élément considéré présent dans la cible. On observe entre autre l'émission d'ions  $X_n^+$  ou  $X_n^-$  . Ces méthodes sont applicables pratiquement à tous les éléments et composés, y compris les gaz solidifiés. Des clusters de taille importante ont pu être observés, par exemple  $n < 100$  pour les métaux nobles /18/. Les faisceaux de clusters produits sont par ailleurs suffisamment intenses pour permettre des expériences sur une espèce donnée. On a ainsi pu sélectionner les ions  $Ag_9^+$  (ou  $Ag_7^+$ , etc...), les exciter par un bombardement photonique et analyser en masse les fragments produits /19/

## **b - Mécanismes mis en jeu**

En émission ionique secondaire, on peut distinguer deux types de mécanismes :

- d'une part, la condensation autour d'un ion  $X^+$  de monomère  $X$  émis par la même cascade de collision (Figure 3) /20/. La probabilité d'apparition de ce processus a été établie par Joyes.P /21/. Il semble qu'il puisse expliquer la production des petits clusters  $n < 3$ . Des expériences récentes /22/ ont été interprétées par ce type de modèle,

- d'autre part, le phénomène de fragmentation qui joue aussi un grand rôle. Dans un article récent /23/, on suppose que l'énergie primaire est concentrée dans de petites régions de 40 Å de diamètre où l'énergie d'excitation par atome est de l'ordre de 1 eV.

Le phénomène de fragmentation affecte aussi les ions en vol. Ceci a été vérifié expérimentalement en faisant varier le temps de collection des ions /24/. Enset et coll /25/ ont remarqué que lorsque le temps de collection est court (0,17µs), le spectre de masse de  $[CsI]_n Cs^+$  ne présente plus d'alternances, ce phénomène apparaissant dans d'autres expériences avec un temps de collection plus long. Pour n'importe quelle étude systématique par SIMS, le problème majeur est l'utilisation d'une surface bien définie et non altérée au cours de l'expérience

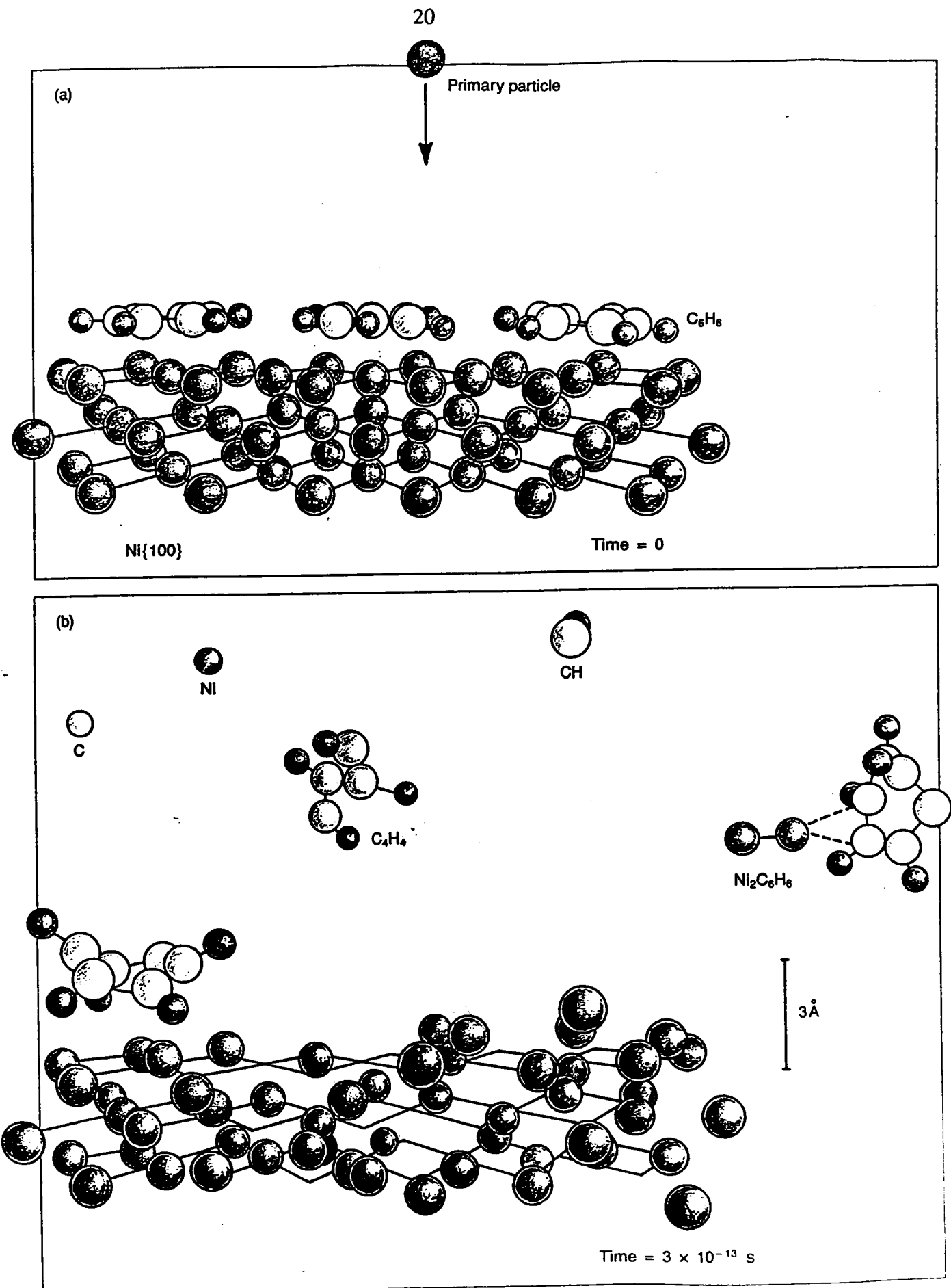


Figure 3. Molecular dynamics simulation of sputtering of benzene on a nickel surface. [20]  
 (a) Before impact. (b)  $3 \times 10^{-13}$  s after impact. (Published with permission of Barbara Garrison and Nicholas Winograd.)



## **B - bombardement d'atomes rapides (FAB) /26/**

### **a - Description de la technique**

Le composé à étudier (solide) est mis en solution dans une matrice puis bombardé par un jet primaire atomique (Xe ou Ar)- de haute énergie cinétique. L'énergie des particules du faisceau primaire est de 2 à 8 KeV pour l'argon ou le xénon. Sous l'effet du bombardement, des ions positifs, négatifs et neutres ainsi que des clusters sont éjectés de la surface de la matrice. Les ions formés sont accélérés sous une tension de l'ordre de 10 kV environ pour les quadripôles et de 2 à 10 kV pour les analyseurs magnétiques.

### **b - Mécanismes mis en jeu**

En 1986, R.B. Freas /27/ a étudié la réactivité des clusters du cobalt avec l'oxygène en phase gazeuse par Ionisation Chimique/FAB (CI/FAB). Il constate la formation de trois types de clusters : les clusters déficitaires en oxygène par rapport au cobalt  $[\text{Co}(\text{CoO})_n]^+$ , les clusters équivalents en oxygène  $[(\text{CoO})_n]^+$  et des clusters déficitaires en métal  $[(\text{CoO})_n\text{O}]^+$  peu abondants. Selon lui, il est possible que ces clusters observés soient évaporés directement de la surface et résultent des réactions de la surface avec l'oxygène. Mais il pense que la majorité des clusters produits est le résultat des réactions ion-molécules en phase gazeuse. Il observe le même phénomène dans ces premiers travaux sur la réactivité des clusters du cuivre avec les hydrocarbures aromatiques/28/29/. Dans ces expériences il a utilisé un spectromètre hybride (EBQQ) et la chambre de réaction était séparée de la zone de formation d'ion par un spectromètre de masse (EB). La masse des clusters qui ont réagi avec une faible énergie de collision est

sélectionnée par le premier spectromètre Q1 et la masse des ions produits est analysée par le second spectromètre Q2.

La stoechiométrie des ions clusters produits était identique à celle des ions formés par CI/FAB. Et son hypothèse des clusters formés en phase gazeuse par des réactions ion-molécules est corroborée par les études menées par Jacobson et Freiser /30/.

En 1988, M. Ross /31/ montre que certains clusters observés par bombardement à haute pression ( High Pressure/FAB) ne sont pas détectés avec une instrumentation classique FAB, cela est dû à l'instabilité relative des clusters. Pour ce faire, il a utilisé cette technique pour expliquer le mécanisme de formation des clusters des halogénures d'alkyles /32/. Il a mis en évidence l'effet des gaz tampons. Lorsqu'il utilise ces gaz, la distribution des clusters diffère de celle formée uniquement par l'échantillon seul.

Pour illustrer ce phénomène l'exemple choisi est l'étude détaillée de l'évaporation du CsI en présence de SF<sub>6</sub> pour former [(CsF)<sub>n</sub>Cs]<sup>+</sup> et également le mélange des ions clusters [(CsF)<sub>n-m</sub>(CsI)<sub>m</sub>Cs]<sup>+</sup>. Plusieurs mécanismes différents ont été considérés comme par exemple l'échange en phase gazeuse de Iode/Fluor ou les réactions en surface de SF<sub>6</sub>/CsI. Ces mécanismes ont été rejetés car des études en SIMS et XPS ont montré que la surface de CsI peut réagir avec SF<sub>6</sub> pour donner CsF uniquement lorsque la molécule de SF<sub>6</sub> est excitée par un rayonnement très énergétique d'atomes ou d'électrons. Ainsi les dernières observations de Ross remettent en cause l'hypothèse émise par Freas sur les mécanismes de formation des clusters par émission directe de la surface de l'échantillon.

En effet, M.Ross infirme que le mécanisme de formation des clusters [(CsF)<sub>n-m</sub>(CsI)<sub>m</sub>Cs]<sup>+</sup> se situe entre les extrêmes de l'émission directe et la simple recombinaison. En fait ces clusters sont formés par des réactions rapides et

efficaces de Cs, CsI des clusters  $\text{CsF}^+$  avec le fluor contenu dans l'interface où l'énergie est suffisante pour que les réactions puissent se produire.

Aussi, en 1990, R. B. Freas /33/ modifia son hypothèse émise ci-dessus en travaillant sur des clusters des oxydes de Titane par (haute pression/FAB) et confirme alors celle de M. Ross qui annonce que le mécanisme de formation des clusters est l'intermédiaire entre l'émission directe et la recombinaison. Ainsi, les ions clusters peuvent être émis de la surface mais sont sujets aux modifications par des réactions ion-molécule à l'intérieur d'une région à haute pression nominale du HP/FAB. Selon R.B. Freas, ces réactions ion-molécule jouent un rôle très important dans la formation et la stabilité des clusters et notamment  $[\text{Ti}_n\text{O}_{2n-m}]^+$  observés dans l'expérience.

Après la description des techniques d'ionisation douce par bombardement d'ions ou d'atomes, et des différents mécanismes de formation des clusters, nous allons développer plus en détail, les techniques d'ionisation laser couplées à la spectrométrie de masse, en l'occurrence les microsondes laser LAMMA et FTMS.

### 3 - Les MICROSONDES LASER

#### A - Le LAMMA (Laser Microprobe Mass Analysis)

##### .Introduction

Peu après l'introduction des lasers au début des années soixante, ces derniers ont été exploités dans le domaine de la spectrométrie de masse. Les performances de ces techniques nécessitaient cependant un spectromètre de masse à double focalisation, en raison d'une mauvaise résolution spatiale du faisceau (diamètre de la zone analysée d'environ 150  $\mu\text{m}$ ) d'une part et d'autre part des longues impulsions occasionnant la production d'ions avec des dispersions d'énergie trop importantes. Par ailleurs, l'émission d'ions de très hautes énergies (1000 eV) /34/ laissa planer un doute quant au couplage des microsondes laser à un spectromètre de masse avec une transmission et une résolution suffisantes. La rapidité de l'amélioration des performances des microsondes laser comme le régime pulsé, le mode déclenché, la focalisation du faisceau, le couplage avec un spectromètre de masse à temps de vol avec réflexion d'ions conduisit à la conception d'une instrumentation LAMMA qui devint accessible sur le marché en 1978 (LAMMA -500 Leybold-Heraeus cologne.RFA) en tant qu'instrument d'analyse élémentaire/35/ et plus particulièrement utilisé dans le domaine biomédical.

## a - Description de l'appareillage LAMMA - 500

### i - Principes généraux du LAMMA - 500

Le principe du LAMMA repose sur l'excitation jusqu'au passage à l'état ionisé d'un micro volume ( $1\mu\text{m}^3$ ) de l'échantillon par un faisceau laser focalisé. Les ions ainsi formés sont collectés et accélérés dans un spectromètre de masse à temps de vol pour l'analyse de masses. L'appareillage LAMMA permet l'étude des molécules dans les deux modes d'ionisation positif et négatif. La littérature fournit plusieurs articles décrivant de façon détaillée l'équipement LAMMA/35-38/. C'est pourquoi, quelques brèves descriptions de l'appareil présent au laboratoire seront données ici. (figure. 4)

### ii . Technique d'ionisation

L' énergie nécessaire pour l'ionisation de l'échantillon provient d'un laser à matériau actif solide, le grenat d'Yttrium et d'Aluminium ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , symboliquement noté YAG ) dopé au Néodyme ( $\text{Nd}^{3+}$ ). Le laser au Néodyme (Nd-YAG) est un représentant typique de la classe des lasers à quatre niveaux/39/ et dont l'inversion des populations se fait par pompage optique à l'aide de lampes flash linéaires au xénon .

Un élément amplificateur comprenant deux cristaux doubleurs de fréquence permet d'accroître l'énergie des impulsions individuelles d'environ quatre fois l'impulsion de la lumière sortante fournissant finalement une énergie de 2 mJ en 15 ns à la longueur d'onde UV de 266 nm. La densité de puissance maximale est de  $10^{11}\text{ W/cm}^2$  ; une série de filtres alternateurs permet de la réduire à 2% de sa valeur initiale. Pour faciliter la focalisation du laser Nd-YAG un laser He-Ne de faible puissance, (2 mW), émettant en continue de la lumière rouge est aligné

colinéairement à la lumière UV par rapport à l'axe du microscope (figure. 4). Le microscope optique à haut pouvoir de résolution dont le grossissement va jusqu'à 1000 est équipé d'un système de lentilles UV. Il est utilisé à la fois pour l'observation et la focalisation des faisceaux laser. L'échantillon est observé par la lumière incidente ou transmise. Le diamètre de la tache focale du laser sur l'échantillon peut varier entre 0,5 et 5  $\mu\text{m}$  selon les objectifs utilisés (100x, 32x, 10x). A l'aide du système de filtres alternateurs, l'énergie déposée sur l'échantillon peut varier de moins de 0,01  $\mu\text{J}$  jusqu'à plusieurs  $\mu\text{J}$  par impulsion./40/

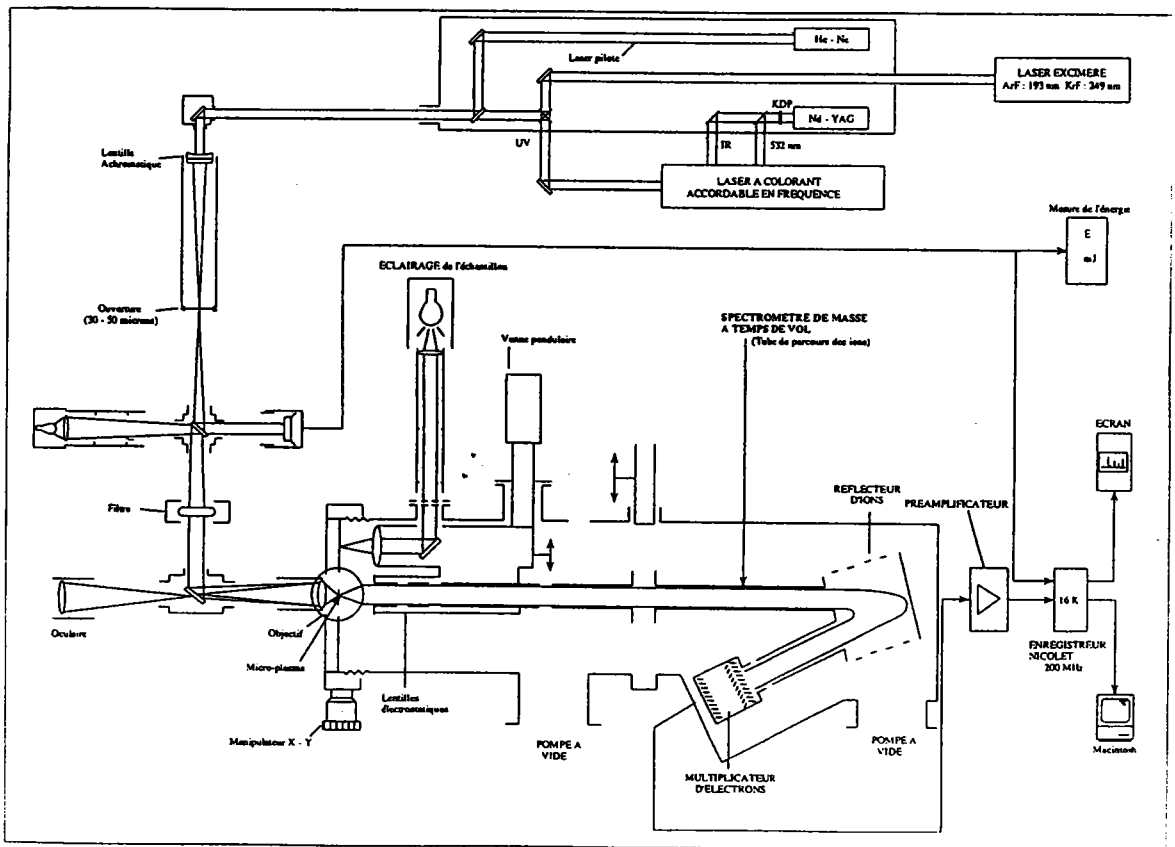


Figure. 4 : Schéma de la microsonde laser LAMMA

### *iii- Insertion de l'échantillon*

De par sa conception, le LAMMA-500 possède en ce qui concerne la production des ions une géométrie dite de transmission. En effet, l'étude des échantillons provenant du domaine de la biologie médicale nécessitent des sections minces montées sur des grilles de 3,5 mm de diamètre identiques à celles employées en microscopie électronique . L'échantillon est fixe sur une platine et recouvert d'une mince lamelle de quartz. Ce couvercle coulissant joue simultanément le rôle d'une fenêtre et celui d'un joint étanche au vide.

La platine est ensuite fixée à la chambre d'échantillonnage . A l'aide du microscope optique, l'échantillon peut ainsi être observé. Une tâche rouge émise par la lumière du laser He-Ne forme l'aire qui sera bombardée et d'où la substance sera évaporée par le laser Nd-YAG. Un manipulateur x-y permet de déplacer l'échantillon et de choisir l'endroit où se fera l'impact. Le laser est focalisé à l'aide du diamètre de la tâche rouge qui est minimale lorsque la focalisation est au point .

Les applications du LAMMA se sont étendues initialement du domaine biologique à d'autres aussi différents, tel que l'environnement , la chimie générale, la minéralogie, et la criminologie. Dans le cadre de l'environnement et notamment de l'analyse des particules dans l'atmosphère , ces dernières peuvent être fixées sur une grille support couverte d'une mince pellicule de polymère (formvar : polyvynyl formaldéhyde)

En ce qui concerne les sels inorganiques après les avoir pulvérisés, les particules peuvent être insérées dans une "grille sandwich" .

Dans le contexte de la criminologie où certains échantillons sont souvent de quelques millimètres, ces derniers sont fixés à l'aide d'une bande collante à l'arrière du porte-échantillon.

*iv- La spectrométrie de masse à temps de vol ( TOF - MS)*

Toute technique de spectrométrie de masse met en jeu des ions animés d'une énergie cinétique bien définie, communiquée dans une direction donnée par la différence de potentiel d'accélération . Les ions formés par bombardement au faisceau laser sont accélérés à l'intérieur du spectromètre de masse. Des ions positifs ou négatifs sont alors détectés suivant la polarité des potentiels sur les électrodes .

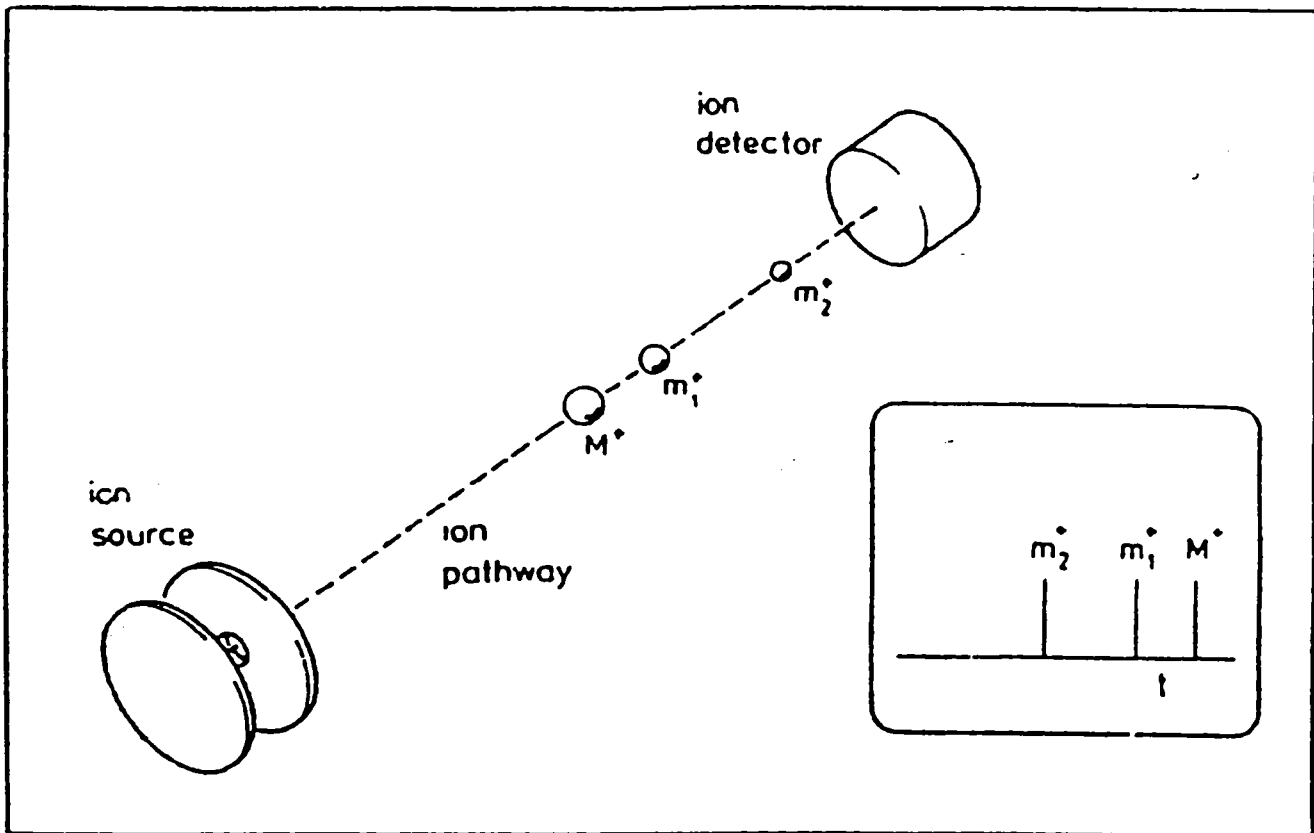
Dans un spectromètre de masse à temps de vol , la dispersion des différentes masses résulte du fait que tous les ions ayant la même énergie cinétique ont des vitesses différentes suivant leur masse. Il est par conséquent important que tous les ions partent en même temps, de façon à assurer le minimum de dispersion énergétique et le maximum de résolution.

La conception du LAMMA-500 réunit bien ces conditions dans le but de garantir une bonne résolution/40/. L'impulsion d'un laser en mode déclenché, focalisé à l'aide d'un microscope optique sur un échantillon en lamelle se traduit par la formation d'ions produits en un temps inférieur à la durée de l'impulsion (10 à 20 ns) . Dans ces conditions , le spectromètre de masse à temps de vol de type électrostatique présente deux avantages particuliers sur les autres types d'analyseurs de masse :

- à partir d'une seule impulsion laser la totalité d'un spectre de masse peut être enregistrée. Les pertes d'ions pendant les temps morts de balayage sont alors supprimées

- grâce à ses électrodes tubulaires, le spectromètre de masse à temps de vol possède une transparence ionique élevée, d'où une grande sensibilité de détection de cet instrument.





**Figure 5 :** principe du TOF

Les spectromètres de masse à temps de vol couplés à une microsonde laser bénéficient de l'avantage primordial que les ions sont formés par des impulsions de lumières très courtes et très intenses résultent en l'émission de paquets d'ions très confinés dans le temps et dans l'espace

#### v - Extraction et séparation des ions

Après l'impact du faisceau laser, les ions sont extraits et introduits dans le tube analyseur à l'aide d'une différence de potentiel d'accélération de 3000V (figure 6). La distance entre l'échantillon et l'objectif de l'optique ionique

d'accélération est de 5,7 mm , ce qui donne un champ électrostatique légèrement supérieur à  $0,5V/\mu\text{m}$ . Les ions sont ensuite focalisés sur le détecteur au moyen d'un système de lentilles électrostatiques appelées "EINZEL-LENS".

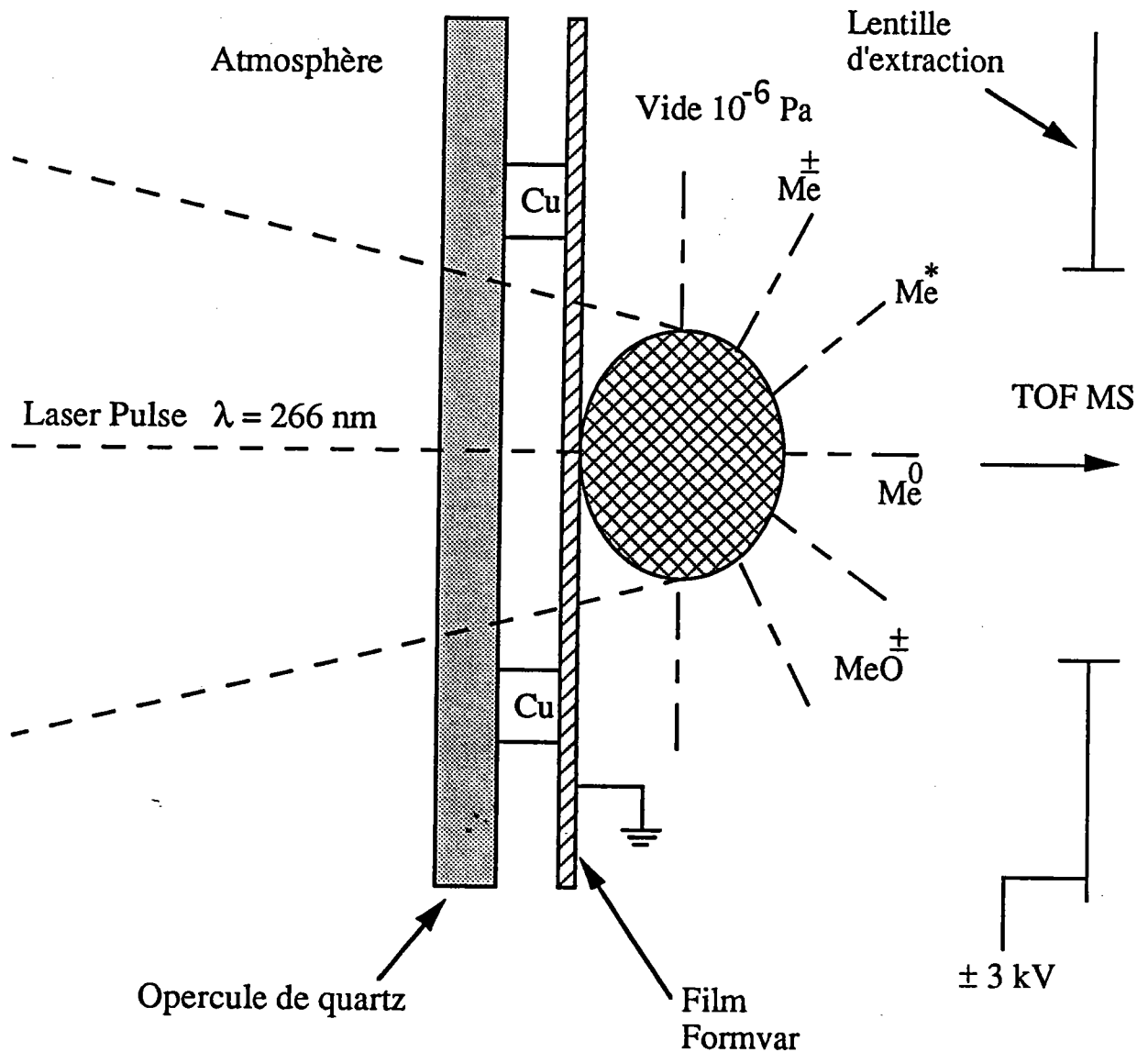


Figure 6 : Extraction et séparation des ions

A l'intérieur du tube, les ions se déplacent dans l'ordre croissant de masse, cette discrimination et dispersion des masses résulte de l'équation de la conservation de l'énergie.

En première approximation, nous négligeons le temps  $t_0$  nécessaire pour accélérer les ions par application du potentiel  $U_{TOF}$ , dans l'enceinte où se trouve l'échantillon ainsi que les énergies cinétiques initiales  $E_C(0)$  dues au processus d'ionisation par le laser.

Après accélération par action du potentiel  $U_{TOF}$ , un ion de charge  $q$  qui avait une énergie cinétique initiale  $E_C(0)$  et une énergie potentielle  $E_P(0)$  arrive sur le détecteur avec une énergie cinétique et une énergie potentielle qui ont respectivement pour valeur  $E_C(t)$  et  $E_P(t)$ ,  $t$  étant le temps au bout duquel l'ion arrive sur le détecteur après avoir parcouru la distance  $d$  du spectromètre. D'après le principe de conservation de l'énergie, nous pouvons écrire la relation suivante:

$$E_C(0) + E_P(0) = E_C(t) + E_P(t)$$

D'après les hypothèses énoncées précédemment, cette relation devient :

$$0 + q \cdot U_{TOF} = 1/2 \cdot m \cdot v^2 + 0$$

$$v^2 = \frac{2qU_{TOF}}{m}$$

$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{2qU_{TOF}}{m}}$$

$v$  = vitesse de l'ion dans le spectromètre

$q$  = charge de l'ion

$m$  = masse de l'ion

L'ion effectue un mouvement rectiligne uniforme d'équation  $x = v \times t + v_0$

avec  $v_0 = 0$

$$\Rightarrow v = \frac{x}{t}$$

Ainsi des ions de masse différente vont acquérir des vitesses différentes. Ayant tous la même distance à parcourir, leur temps de vol est donné par la relation :

$$t = x \times \frac{1}{\sqrt{2U_{TOF}}} \sqrt{\frac{m}{q}}$$

où  $q$  représente la charge  $z$  de l'ion considéré; on obtient alors la relation fondamentale suivante :

$$t = k \sqrt{\frac{m}{z}} \quad \text{avec} \quad k = \frac{x}{\sqrt{2U_{TOF}}}$$

Le spectromètre de masse à temps de vol du LAMMA n'est pas uniquement constitué d'un simple tube où les ions se déplacent d'un mouvement rectiligne uniforme. Il est également pourvu d'un système d'électrodes tubulaires afin d'augmenter la transmission des ions. En outre, pour améliorer la résolution de masse, un système réflecteur d'ions est incorporé dans la zone de discrimination pour compenser les écarts dans les temps de vol. De ce fait la longueur du chemin de discrimination et la dispersion des masses sont presque doublées par rapport à un spectromètre à temps de vol linéaire. Un calcul complet du temps de vol des ions doit par conséquent tenir compte de toutes ces contributions.

En général, le pouvoir de résolution d'un spectromètre de masse est meilleur quand les différents composants du faisceau ionique sont simultanément bien séparés dans le temps et bien focalisés en une image minimale. On peut considérer alors que les masses voisines sont bien séparés quand la dispersion des temps pour les ions de même masse n'est pas supérieure à  $t_{M+1} - t_M$ .

La résolution en masse d'un paquet d'ions de masse  $M$  par rapport à un autre paquet d'ions différents en masse de  $\Delta M$  est donnée par la relation :

$$R = \frac{\Delta t}{\partial t} \times \frac{M}{\Delta M}$$

Deux espèces ioniques sont considérées séparées quand la différence de temps  $\Delta t$  entre deux ions de masse voisines ( $\Delta m = 1$ ) est égale ou supérieur à la moyenne de la largeur de leur pic  $\delta t$ . Pour des ions de quantité de mouvement constant /38/,  $\Delta t$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\Delta t = \frac{x}{\sqrt{U_{TOF} \times m}}$$

dans laquelle  $x$  est la longueur de la trajectoire de discrimination. On remarque ici que  $\Delta t$  décroît comme  $1/(U_{TOF})^{1/2}$  et  $1/(m)^{1/2}$  et croît avec  $x$ . La largeur de pic  $\delta \tau$  dépend de plusieurs facteurs : la dispersion de l'énergie initiale des ions  $\Delta E_C(0)$ , les écarts entre les temps de vol dus aux écarts entre les trajets ioniques, la longueur de l'étape d'accélération des ions et le temps de réponse  $C_a$  du système de détection des ions. Schmidt/41/ exprime la largeur à mi-hauteur du pic par la relation suivante:

$$\partial t = \sqrt{\frac{m}{U_{TOF}}} \times E_0$$

L'énergie initiale  $E_c(0)$  est due au processus laser et dépend de l'état d'excitation de l'échantillon qui est influencé à son tour par la puissance du faisceau laser appliquée et par les caractéristiques d'absorption de la région bombardée de l'échantillon.

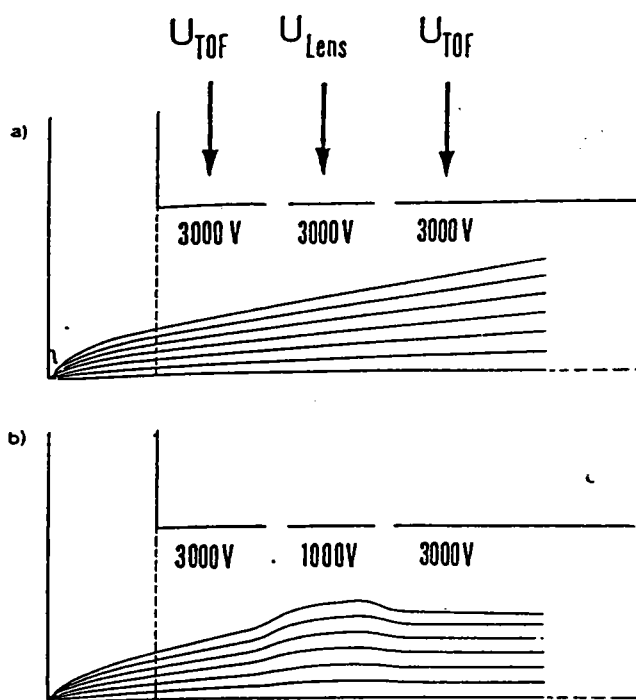
Pratiquement, le temps de réponse  $C_a$  est influencé principalement par la dispersion du temps de transit du multiplicateur, par la largeur de la bande de la fréquence des pics amplificateur et par l'intervalle de prélèvement de l'enregistreur à balayage : il est généralement compris entre 2 et  $5 \cdot 10^{-8}$  s.

Kaufmann et coll /42/ ont amélioré la résolution en masse du LAMMA jusqu'à 850 par l'emploi d'un système réflecteur d'ions. A cette résolution, tous les éléments du tableau périodique ainsi que leurs isotopes peuvent être identifiés. En principe, il n'y a aucune limite maximale à la gamme des masses que l'on peut détecter.

#### *vi - Lentilles ioniques "EINZEL"*

L'échantillon est positionné dans le LAMMA-500, au foyer commun du système optique lumineux et du système optique ionique. A 2 cm de l'électrode (l'objectif du système optique ionique), dans le temps de vol, se trouvent les lentilles ioniques "EINZEL". Cette optique ionique est constituée de trois électrodes tubulaires, la première et la dernière étant au même potentiel  $U_{TOF}$ , tandis que l'électrode centrale est tenue à un potentiel différent et plus faible  $U_{lens}$ . Ce système de lentille sert de collimateur pour accroître la transmission du faisceau ionique (jusqu'à 50% des ions formés dans le microplasma) focalisant ainsi les ions sur le détecteur. sans ce système une bonne partie de ces ions seraient perdus après collision avec les parois du tube (figure 7)

Dans le LAMMA-500, la stabilité du positionnement des lentilles et des potentiels appliqués sur les électrodes est considérée comme adéquate. Les différences dans l'énergie cinétique des ions ont cependant des interactions avec l'aberration chromatique des lentilles donnant lieu à des effets de discrimination ionique /43/44/.



**Figure 7** : Rôle de la lentille ionique

### vii - Rélecteur d'ions

Pour des échantillons organiques minces, l'énergie cinétique initial  $E_c(0)$  est habituellement inférieure à 20 eV. Pour des échantillons épais nécessitant une forte irradiance la dispersion de l'énergie initiale des ions,  $\Delta E_c(0)$ , varie entre 0 et 60 eV avec un plateau se situant entre 10 et 20 eV/36/.

Pour des métaux,  $E_c(0)$  peut augmenter jusqu'à plusieurs centaines d'eV, ce qui peut être considéré comme négligeable par rapport à la tension d'accélération des ions  $U_{TOF}$  /45/. En raison de cette dispersion dans la vitesse des ions de

même masse d'une part et par conséquent, d'une augmentation des écarts dans le temps de vol d'autre part, un système réflecteur d'ions est utilisé pour améliorer la résolution de masse du spectromètre (figure 8).

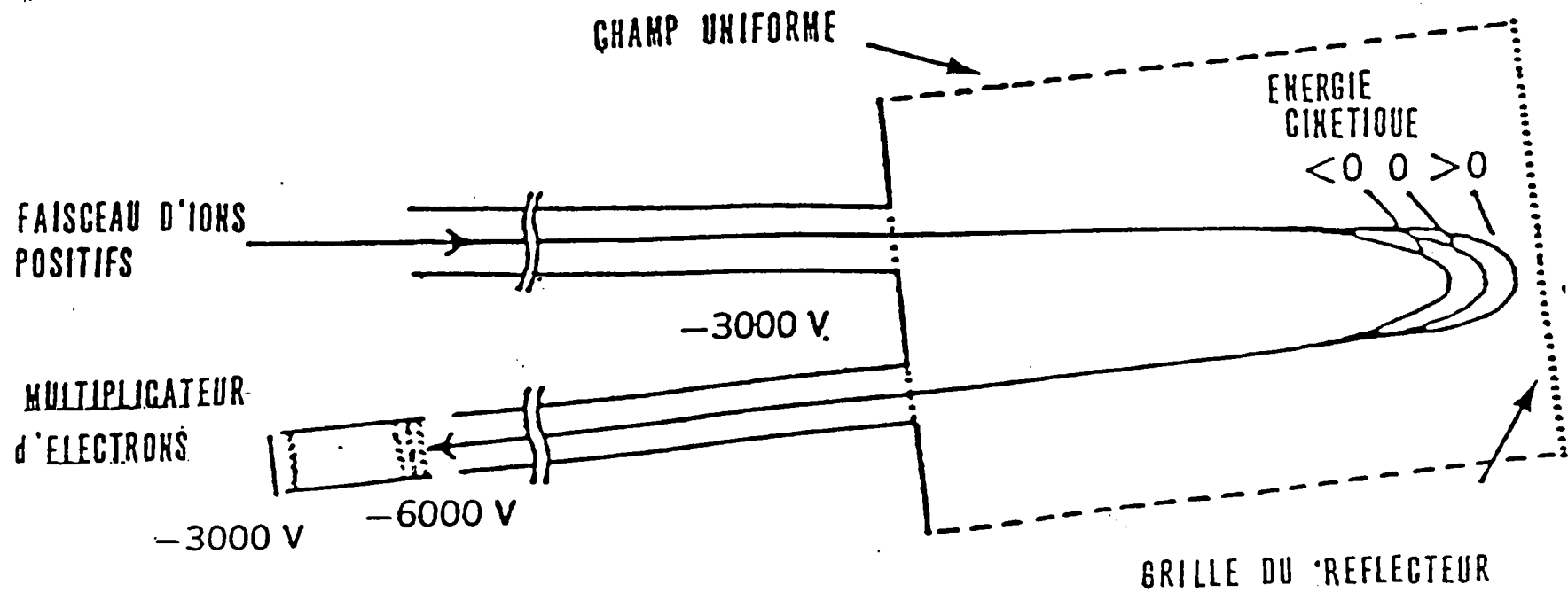
Le réflecteur d'ions compense les écarts dans les temps de vol en réfléchissant les ions à l'aide d'un miroir électrostatique de telle sorte que les ions de plus forte énergie pénètrent plus profondément dans le champ électrique de retardement et ont par conséquent, un parcours total plus long que ceux de faible énergie.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la résolution en masse est ainsi considérablement améliorée. Ceci est dû seulement à l'effet de focalisation en énergie et en temps, mais aussi en raison de la longueur du tube de vol plus élevée permettant une meilleure dispersion des masses. L'intensité des ions diminue également quand l'image réfléchie n'est pas bien centrée sur le détecteur. Ces effets sont cependant négligeables pour des dispersions en énergie cinétique ne dépassant pas 50 eV /46/.

### *viii - Détection des ions*

Les ions sont détectés par un multiplicateur d'électrons secondaires comportant 17 dynodes Cu-Be. Les ions en fin de course sont accélérés vers la première dynode (cathode) dont le potentiel  $U_{\text{cath}}$ , peut se régler séparément, cela permet alors d'assurer l'efficacité de la conversion ion-electron et de réduire la discrimination de masse. Les 17 étapes du multiplicateur assurent une amplification égale ou supérieure à  $10^6$  pour un potentiel du multiplicateur  $U_{\text{mult}}=3000$  V. Le potentiel de  $U_{\text{cath}}$  est normalement de 6000 V pour la détection des ions positifs ou négatifs.





37

Figure. 8 : Rôle du Réflecteur

## **b - Performances et limites de la microsonde LAMMA-500**

### ***i - Performances***

- le premier avantage de l'analyse par spectrométrie de masse à ionisation laser est sa capacité à analyser très rapidement et avec une sensibilité élevée à la fois les espèces minérales et organiques qui sont présentes sur une zone micrométrique,

- le temps d'analyse est extrêmement court. La préparation de l'échantillon ajoutée à l'installation sur le porte-échantillon et l'établissement du vide prennent entre 10 et 15 minutes. L'analyse proprement dite suivi de l'enregistrement du spectre de masse dure quelques minutes.

Cette vision peut être parfois erronée, en particulier pour des particules de l'environnement chimiquement hétérogène. Il convient alors de faire des analyses plus détaillées, à différentes irradiances. De plus, il est préférable d'acquérir plusieurs spectres pour chaque série de mesure et d'en faire la moyenne.

- tous les éléments de la classification périodique et leurs isotopes stables peuvent être détectés, pour certains d'entre eux, à des limites de détection relative de l'ordre ou même inférieur au ppm. Cela permet notamment une meilleure sensibilité pour la détection de nombreux contaminants présents à l'état de trace dans les particules ,

- en principe, avec un spectromètre de masse à temps de vol, la plage de masse n'est pas limitée: le tube permet la transmission de tous les ions indépendamment de leurs masses. Effectivement on a pu détecter des masses à 2000 uma /47/. En pratique la plage de masse est limitée par la résolution. Le

réflecteur a amélioré les résultats par rapport aux TOF linéaires, mais les ions de masse moléculaires élevée arrivent sur le détecteur avec une faible énergie. Hillenkamp et coll /48/ ont pu obtenir les ions monomères , dimères et le trimères de molécules organiques de très haut poids moléculaires en appliquant au détecteur une tension de 20 KV.

## *ii - Limitations*

- l'analyse LAMMA est essentiellement destructrice, et par conséquent, il est quasiment impossible d'acquérir un spectre en ions positifs et négatifs pour une même particule. sauf si l'on travaille à très faible énergie du laser sur des particules organiques /49/

- la nécessité d'opérer sous un vide élevé pourra causer des problèmes en ce qui concerne l'analyse des composés volatils.

## B - La Microsonde laser FTMS 2000

### *Introduction*

C'est une technique d'analyse dont le principe repose sur la détermination des masses ioniques par mesure des fréquences cyclotroniques engendrées par un champ magnétique. Ce type de spectromètre a été développé ces dernières années par Marshall et Comisarow/50/. Il n'existe en France qu'une seule microsonde FTMS, puisque l'instrument initial, le FTMS 2000 qui permettait de travailler en impact électronique a été modifié en microsonde à impact laser par MULLER et coll/51-53/ dont nous allons brièvement exposer les caractéristiques techniques :

#### *a) Principe /54-57/*

Lorsqu'un ion est soumis à un champ magnétique uniforme, il adopte une trajectoire circulaire perpendiculaire à la direction de ce champ magnétique (figure 9)

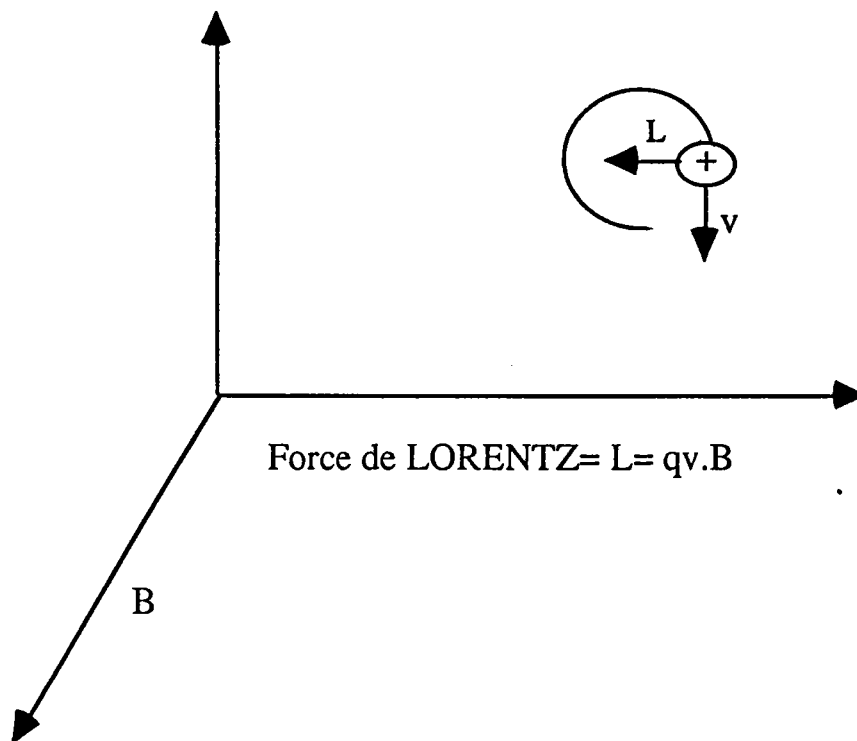


FIGURE 9 : Mouvement d'un ion soumis à un champ magnétique uniforme

La trajectoire circulaire résulte de l'action d'une force  $L$ , dénommée force de LORENTZ, due à l'action du champ magnétique. Elle agit perpendiculairement à la direction du mouvement de l'ion (direction du vecteur  $v$ ) et à la direction du champ magnétique  $B$ .

Cette force de LORENTZ a pour expression :

$$L = q \cdot v \cdot B$$

avec:  $q$  = charge de l'ion

$v$  = vitesse de l'ion

$B$  = force du champ magnétique

L'ion formé lors de l'irradiation laser, se trouve à l'intérieur d'une cellule cubique, et sous l'effet du champ magnétique statique intense l'ion piégé adopte une trajectoire circulaire et donc une force centrifuge  $F$  qui a pour expression :

$$F = \frac{mv^2}{R}$$

avec :  $m$  = masse de l'ion

$R$  = rayon de la trajectoire circulaire

Le système, formé par l'ion en mouvement circulaire, est en équilibre parce que la force qu'exerce le champ magnétique sur cet ion est compensé par la force centrifuge/58/. Nous avons donc l'égalité :

$$F = L$$

d'où :

$$q \cdot v \cdot B = \frac{mv^2}{R}$$

ce qui nous donne la vitesse angulaire  $\omega_c$  du mouvement circulaire de l'ion :

$$\omega_c = \frac{v}{R} = \frac{q \cdot B}{m}$$

La fréquence  $\nu$  du mouvement de l'ion est appelée fréquence cyclotronique naturelle ;

elle a pour expression :

$$\nu = \frac{\omega_c}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \times \frac{q \cdot B}{m} \quad (1)$$

L'équation (1) nous montre qu'un ensemble d'ions de masse différentes sera caractérisé par un ensemble de fréquences cyclotroniques

La mesure des fréquences cyclotroniques s'effectue en deux étapes :

- 1- excitation du mouvement cyclotronique
- 2- détection du mouvement cyclotronique excité

### *i - Excitation du mouvement cyclotronique*

Tous les ions soumis à un champ magnétique uniforme se déplacent selon leurs fréquences cyclotroniques. Ce mouvement d'ensemble est un mouvement désordonné (chaque ion a sa propre trajectoire).

Pour détecter ces ions il faut que leur mouvement orbital devienne cohérent de manière à ce que des ions de même masse aient la même trajectoire : ceci est réalisé en appliquant un balayage en fréquence très rapide.

Ce balayage en fréquence couvre toutes les fréquences cyclotroniques des ions : il va de quelques KHz à quelques MHz pour un champ de 3 Teslas.

Quand la fréquence appliquée est égale à la fréquence cyclotronique d'un ion de masse donnée, l'ion absorbe de l'énergie. Son énergie cinétique  $E_k$  augmente par un processus de transfert d'énergie. Elle a pour expression :

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = m \cdot \omega_c^2 \cdot R^2$$

Cette augmentation d'énergie cinétique se traduit donc par une augmentation du rayon R de la trajectoire de l'ion .

Après un très court temps d'interaction avec la fréquence responsable de ce phénomène, tous les ions d'une même masse sont en phase et ont la même trajectoire : leur mouvement est donc devenu cohérent et un signal peut alors être détecté.

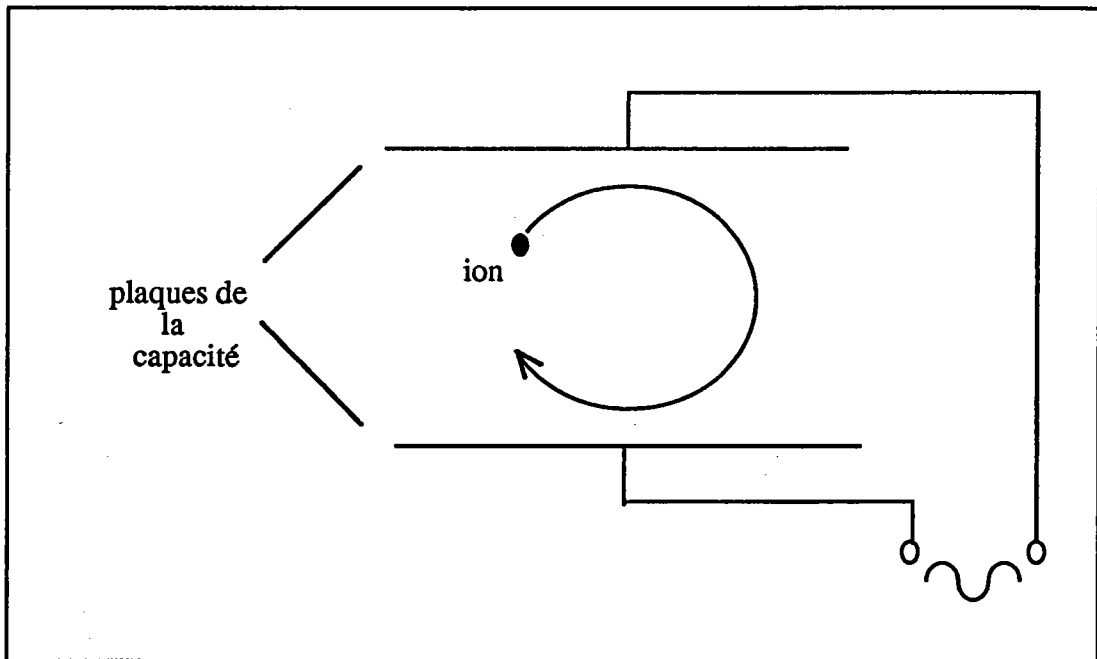
Ce phénomène de transfert d'énergie est appelé Résonance Cyclotronique Ionique (ICR : Ion Cyclotron Résonance ). Il peut être utilisé pour accélérer les ions ou n'importe quelle particule chargée .

Quand la résonance cyclotronique a pour but d'accélérer des particules, l'équipement utilisé est un cyclotron. Quand elle a pour but de déterminer la masse des ions, l'équipement utilisé est un spectromètre de masse à résonance ionique cyclotronique (FT ICRMS)/59/.

### *ii - Détection du mouvement cyclotronique cohérent*

Les ions, animé d'un mouvement orbital cohérent, sont confinés entre les deux plaques d'une capacité./60/

Les ions positifs par exemple , approchant une de ces deux plaques, attirent les électrons. Continuant à se déplacer sur leur trajectoire, ils se rapprochent de la seconde plaque, opposée à la première , et attirent également les électrons sur cette surface : il y a alors création d'un courant alternatif (figure 10)



**FIGURE 10** : Principe de détection des ions

Les deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection de ce courant alternatif sous une forme temporelle.

Dans la pratique, le courant alternatif est converti en tension alternatif  $V(t)$  selon la relation :

$$V(t) = \frac{N \cdot q \cdot R}{d \cdot C \cdot \cos(\omega_c \cdot t)}$$

$N$  = nombre d'ions de masse  $m$  détectés

$q$  = charge des ions

$R$  = rayon de l'orbite circulaire des ions

$d$  = distance séparant les deux plaques de la capacité

$C$  = valeur de la capacité

$\omega_c$  = vitesse angulaire des ions

$t$  = temps de mesure



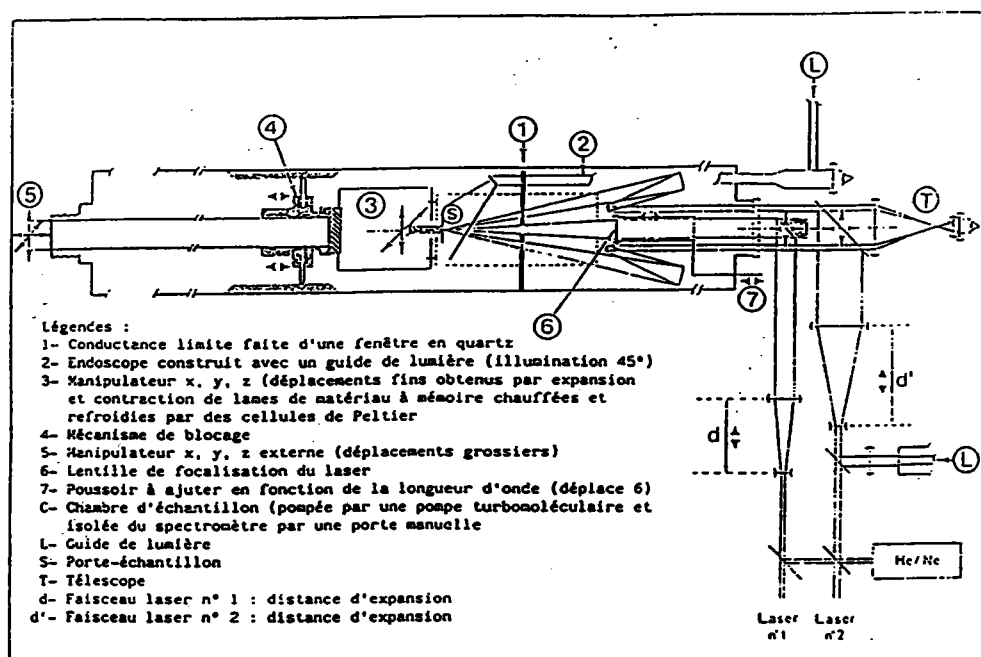
Tous les ions de masse  $m$  donnée induisent une tension alternative  $V_m(t)$ . Un signal composite est ainsi obtenu, et a pour expression :

$$V(t) = \sum_m V_m \cdot \cos(\omega_c \cdot t)$$

La transformée de Fourier permet de convertir ce signal en temps en signal en fréquence. Chaque fréquence est ensuite associée à une masse par calibration. Le résultat obtenu est un spectre de masse qui porte en ordonnée la tension du signal et en abscisse la masse des ions détectés. Ce type d'analyse est appelé mode direct ou large bande. Il permet une résolution en masse de 100 à 5000 environ. Pour augmenter considérablement cette résolution il faut utiliser le mode hétérodyne : l'analyse s'effectue alors sur une plage réduite de masses. Grâce à l'addition et à la soustraction d'un signal sinusoïdal de référence ayant une fréquence proche de celle de la plage de masse étudiée, et après un filtrage adéquat et une transformée de Fourier, on obtient des résolutions en masse allant de 10 000 à 1000 000..

### ***b - Descriptif expérimental***

La microsonde laser FTMS du LSMCL (figure .11) est un prototype conçu et réalisé à l'Université de Metz en liaison avec la société NICOLET à partir d'un spectromètre FTMS 2000 à double cellule. Outre l'aimant cryogénique, l'électronique et l'ordinateur de traitement du signal d'origine, ce prototype comporte les éléments originaux suivants : une nouvelle platine optique, une optique de focalisation et de visualisation, une double cellule modifiée ainsi qu'un micromanipulateur insensible au champ magnétique. Nous allons détailler brièvement ces différents éléments.



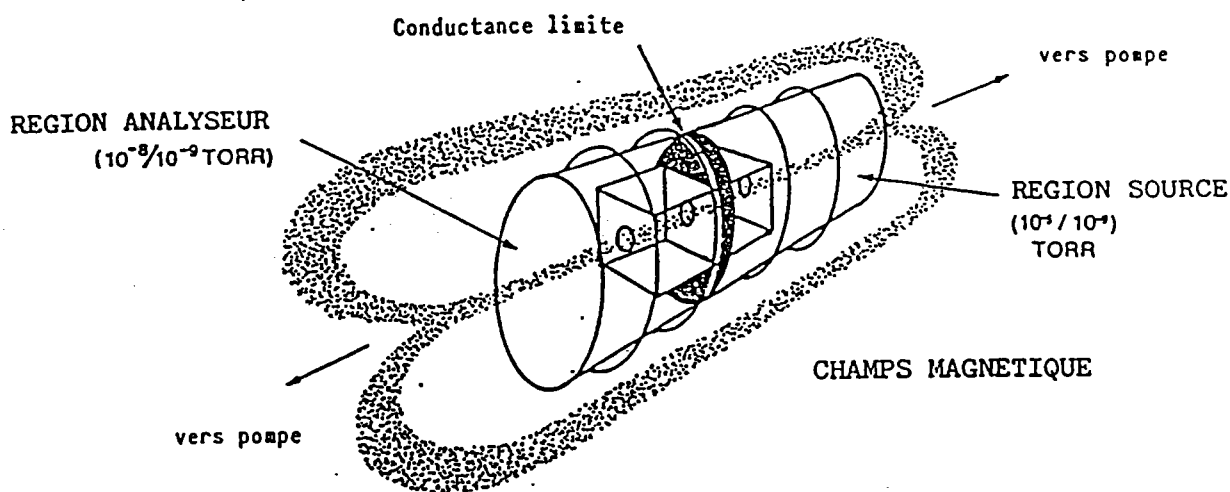
**Figure.11** : Schéma descriptif de la microsonde FTMS 2000

### *i - Le champ magnétique*

La double cellule "Source-Analyse", située dans la chambre sous vide ( $10^{-8}$  -  $10^{-9}$ torrs), est placée entre les deux pôles d'un aimant supraconducteur. Celui-ci, maintenu à 4 Kelvin par deux enceintes cryogéniques contenant la première de l'hélium liquide, la seconde de l'azote liquide; permet d'obtenir un champ magnétique uniforme de 3,18 teslas.

### *ii - La cellule*

La cellule est constituée en réalité de deux parties : une cellule source et une cellule analyse. Elles sont séparées par une plaque de "conductance limite" spéciale, permettant de maintenir un vide différentiel entre celles-ci et le passage des faisceaux optiques ( laser et visualisation de l'échantillon). Ces deux régions indépendantes ont chacune leur propre système de pompage. La pression côté source est obligatoirement plus élevée .

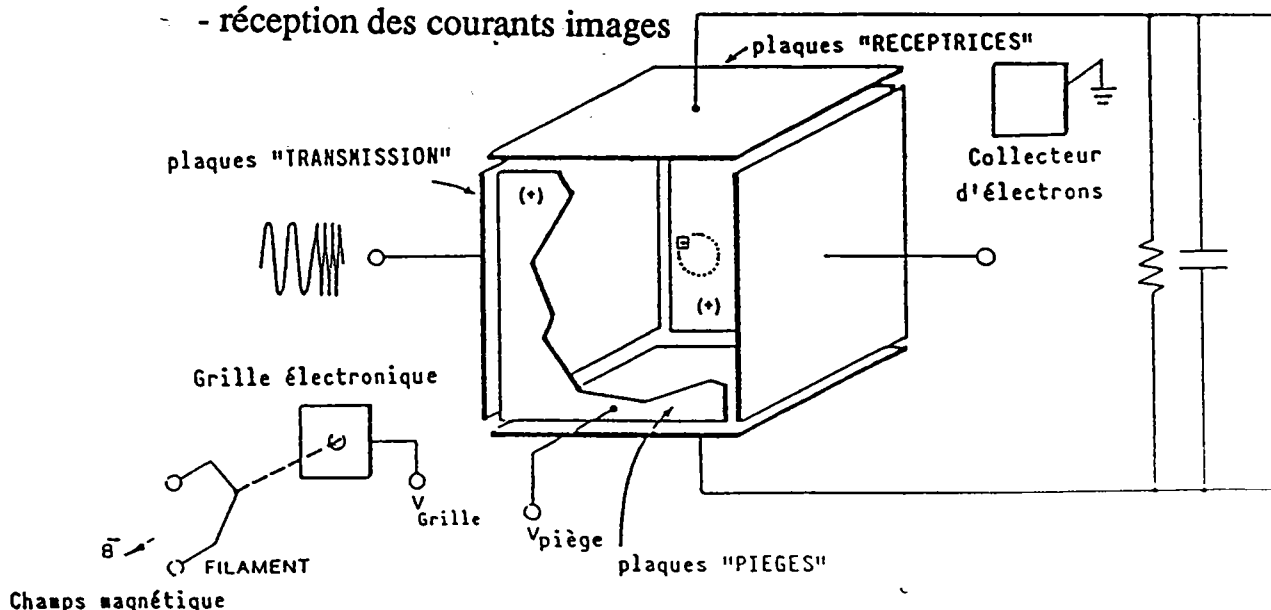


**Figure. 12** : Schéma de principe de la cellule du FTMS

La cellule est en réalité un parallélépipède rectangle délimité par trois paires de plaques isolées électriquement les unes des autres et montées ensemble (figure 13).

Chaque paire a une fonction particulière :

- piégeage des ions, par application d'un potentiel
- excitation des ions par transmission d'une radiofréquence
- réception des courants images



**Figure.13** : schéma descriptif de la cellule du FTMS

### *iii - Séquence expérimentale*

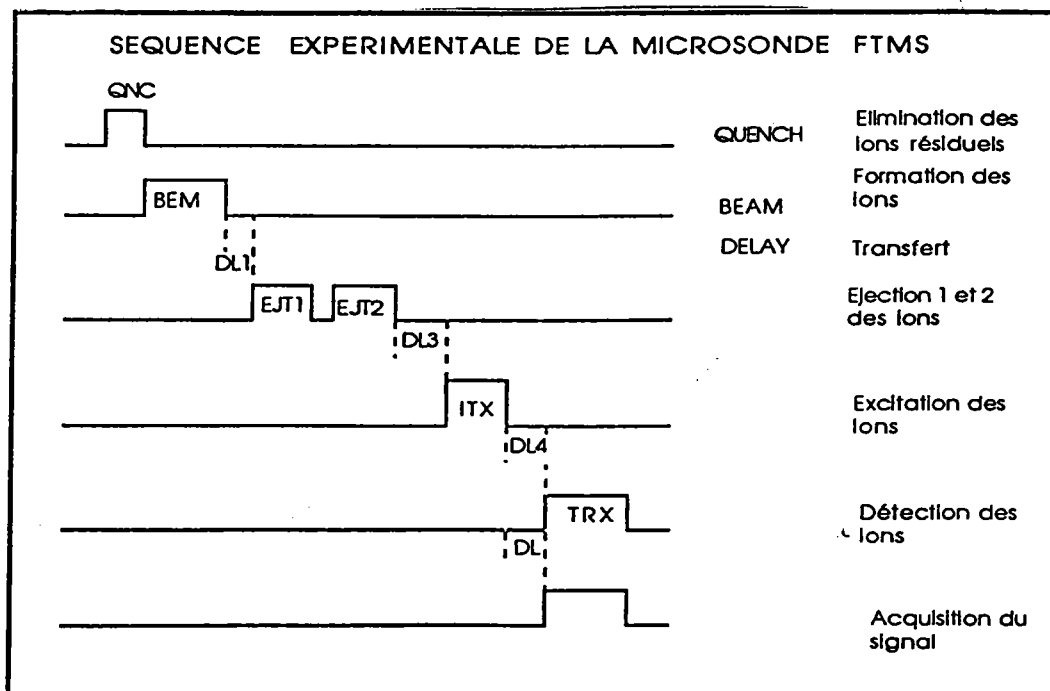
Les événements suivants surviennent pendant la séquence expérimentale (figure. 14)

Dans un premier temps, la cellule est purgée de tous les ions résiduels qu'elle pourrait contenir en appliquant un potentiel. Ensuite, les ions sont formés par l'irradiance laser dans la cellule source (BEAM).

Pendant cet événement, la conductance limite est soit maintenue à la même valeur que le potentiel de piégeage ( $V_{\text{trap}}$ ) afin de confiner les ions du côté source de la cellule, soit au contraire mise à la masse pour que les ions soient transférés immédiatement du côté analyse.

Une période d'attente variable (DL3) suit pendant laquelle les réactions ion-molécule peuvent survenir. En même temps, des balayages de fréquence particuliers permettent d'éjecter des ions majoritaires gênants afin d'augmenter les signaux d'ions minoritaires (EJT1 et 2).

Les ions sont excités par le balayage de fréquence (ITX) puis détectés (TRX), amplifiés, digitalisés. A la fin, ils subissent la transformée de Fourier pour produire le spectre de masse.



**Figure. 14** : Séquence d'analyse

#### *iv - Echantillonnage*

La visualisation de l'échantillon est réalisée par une optique Cassegrain inverse, derrière laquelle sont montés un télescope, une caméra CCD et un écran moniteur noir et blanc qui permet d'atteindre un grossissement de 300.

La focalisation du faisceau laser est réalisée par une lentille de focale égale à 120 mm. L'exploration complète de la surface de l'échantillon est assurée par une alimentation électrique des cellules de pelletier. Ainsi, la chaleur est dissipée dans un alliage à mémoire de forme qui occasionne le déplacement du porte échantillon.

v - Le dispositif laser

Deux types de laser sont couplés sur la microsonde FTMS 2000:

- un laser excimère pour ioniser l'échantillon,
- un laser He-Ne pour piloter le laser excimère sur la zone d'échantillon à analyser,

La longueur d'onde du laser excimère dépend du mélange gazeux réalisé. Deux longueurs d'onde sont ainsi disponibles sur cet équipement :

- 249 nm (mélange gazeux : KrF)
- 193 nm (mélange gazeux : ArF)

Le laser est focalisé perpendiculairement sur la surface de l'échantillon (diamètre au plan focal = 5  $\mu\text{m}$ ). Il fonctionne en mode impulsionnel ( durée de l'impulsion laser = 25 ns). Il est possible de faire varier l'irradiance jusqu'à  $10^{10}\text{W}/\text{cm}^2$ . La valeur de l'énergie déposée par le faisceau laser à la surface de l'échantillon est mesurée par une cellule photoélectrique.

c - Performances et limites de la microsonde laser FTMS.

i) Performances

- la très haute résolution spectrale en mode hétérodyne  $R = 200.000$  permet la séparation d'ions isobariques,
- il est possible de réaliser des couplages avec les techniques d'analyses chromatographiques SFC/FTMS/61/, GC/FTMS/62/,
- l'ionisation chimique en ions négatifs a été utilisée pour différencier les isomères de certains composés organiques/63/,
- la FTMS est une technique puissante pour étudier des réactions en phase gazeuse des métaux de transition/64/. L'isolement d'un ion et l'étude des ions fragments produits (fis) par CID (Dissociation induite par collision ) est utile pour l'étude structurale des molécules/65/.

## ii) Limitations

- l'analyse demande une maîtrise de nombreux paramètres ayant une influence sur la formation et la détection des ions
- la conservation de l'aimant supraconducteur à 4°k nécessite des fluides cryogéniques ( hélium et azote liquide ) relativement onéreux.

## C - Mécanismes mis en jeu lors de la formation des clusters par ionisation laser

Il est improbable que la formation des clusters après une irradiation au laser puisse être expliquée par un mécanisme unique. Les travaux menés jusqu'à présent montrent que plusieurs mécanismes doivent être évoqués pour tenir compte des différentes espèces ioniques observées. Dans le domaine de la chimie inorganique, par exemple le mécanisme de formation des espèces ioniques de masse supérieure ou inférieure à la masse moléculaire du produit étudié est encore un sujet très vaste à explorer entièrement. Le laser couplé à la spectrométrie de masse a été utilisé pour étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que les types de liaisons, l'état cristallin/66/, la chaleur de formation et le potentiel d'ionisation des ions/67/. Un modèle a été développé dans le but de décrire l'influence de l'état cristallin sur la distribution des agrégats/68/. Ce modèle décrit l'évaporation des agrégats comme procédant en deux étapes. La première consiste en la formation des structures pendant la période de chauffage et avant la transition dans l'état gazeux. Ces structures sont définies comme étant des régions de faible excitation vibrationnelle par rapport au réseau environnant. La deuxième étape décrit l'évaporation de ces structures d'agrégats dans le vide en admettant que les possibilités de recondensation et de réaction à l'état gazeux sont négligeables. Le mécanisme de la formation des ions

des halogénures alcalins a été étudié de façon systématique par Jöst et Coll/69/ et Schneller et Coll/70/71/.

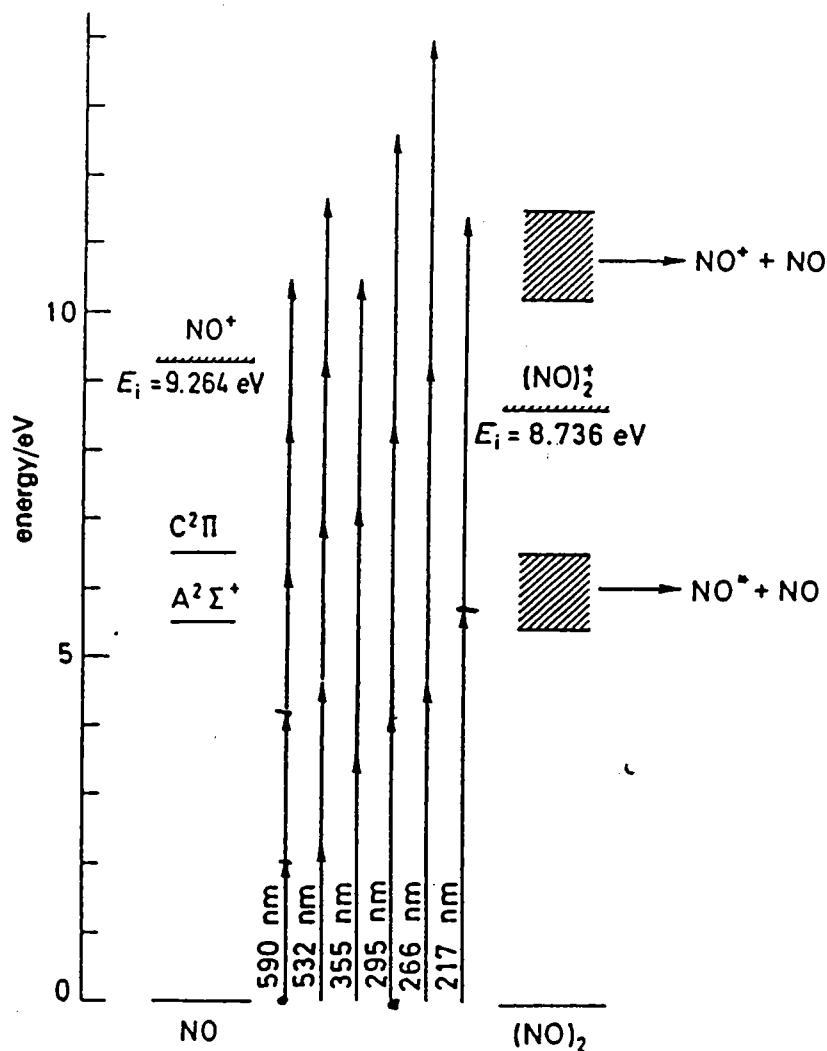
La disparition rapide de l'énergie à la surface des solides résultant en la production d'ions a été traitée de manière étendue par Krueger/72/73/. L'hypothèse est que les ions et les clusters sont formés directement de l'état solide par effet Joule après absorption multiphotonique où plusieurs couches atomiques sont impliquées/69/. Les interactions dans la phase gazeuse sont considérées comme étant négligeables. Par ailleurs, Schneller et Coll /70/71/ ont étudié l'influence de la température statique de l'échantillon sur le rendement du cation alcalin. Les résultats ont montré qu'il n'est pas possible d'expliquer la formation des ions uniquement par simple effet Joule, mais que les propriétés physiques et chimiques de l'échantillon sont aussi importantes. Linton et Coll/74/85/ ont montré que l'observation des clusters sur un film sandwich Ni / As / S est fonction de la géométrie et de l'orientation du film, de l'énergie du laser ainsi que du potentiel de la lentille d'extraction des ions. Il obtient une assez importante distribution de clusters  $Ni_x S_y$  lorsque la couche de Ni est en face de la lentille d'extraction du LAMMA. Wurster et Coll/75/ ont observé des agrégats ioniques du type  $Ag_n Cu_m^+$  provenant de feuilles de métal d'argent et de cuivre physiquement séparées. Les spectres de masse de feuilles de carbone  $^{12}C$  et  $^{13}C$ , séparées l'une de l'autre par une grille de cuivre mettent en évidence des agrégats ioniques de carbone constitués également d'atomes de carbone  $^{12}C$  et  $^{13}C$ /76/. On observe aussi des ions  $Si_n^+$  dans les spectres LAMMA du  $SiO_2$  bien que chaque atome de silicium soit entouré de quatre atomes d'oxygène dans le réseau cristallin du  $SiO_2$ /77/. Ces expériences montrent que les réactions de recombinaison ont lieu après impact du faisceau laser sur des échantillons solides. Par conséquent, des ions sont formés non seulement au point d'impact sur l'échantillon, mais plusieurs interactions sont également possibles à certaines distances de la surface de l'échantillon/83/84/.



Hercules et coll/14/ ont observé que plusieurs processus contribuent à la formation des ions après l'impact du faisceau laser. Dans la région centrale du point d'impact, l'interaction directe entre le laser et l'échantillon donne lieu à l'ionisation. Cette zone est caractérisée par une fragmentation intense et par la formation des espèces atomiques. Dans des conditions de fort rayonnement, cette région est considérée comme un microplasma. La zone environnante est une région de fort gradient de température. où les collisions sont possibles. La surface de cette région est en détente rapide, créant ainsi une phase gazeuse où les réactions ion-molécules donnant naissance à des clusters ioniques, sont possibles. José Dennemont /78/79/80/ confirme cette hypothèse en travaillant avec une très forte énergie laser sur des sels de nitrate et des sels d'halogènes. Ainsi, il montre que les clusters sont formés par des réactions ion-molécules entre les ions primaires et les molécules neutres formés par évaporation. Par contre, Eyler et coll/81/ ont fait une étude sur la formation des clusters de l'or par FT/ICR/MS en utilisant trois longueurs d'onde : 532, 355 et 266 nm. Ils ont montré une similitude entre les résultats. Il suggère que le mécanisme de formation des clusters de l'or est indépendant de la longueur d'onde et que le laser sert uniquement à chauffer les surfaces. Cependant les intensités des ions clusters dépendaient fortement de l'énergie du laser. Ils constatent qu'à faible énergie, ils ont tendance à former des clusters de hautes masses qui sont complètement absents lorsqu'il utilise une très forte énergie. Ils expliquent ce phénomène par le fait que les clusters de hautes masses acquièrent une très grande énergie interne ; ils se dissocient en petits clusters et finalement en ions atomiques. De plus, l'observation d'une faible intensité des clusters de hautes masses est due à une faible stabilité par rapport aux petits clusters.

Trois mois après, Ben Freiser /82/ constate le même phénomène en travaillant sur ZnO et AgO. Il observe aussi que l'intensité des clusters tend à croître lorsque l'énergie du laser est faible. Avec surprise, lorsqu'il analyse un mélange physique de ZnO et AgO, la formation des clusters de Ag tend à augmenter jusqu'à  $Ag_{11}^+$ , alors qu'aucun mélange de clusters Ag et Zn ne sont formés. Ben Freiser justifie ce phénomène de "clusterisation" par deux mécanismes. Le premier est dû à l'effet de matrice générant des boules de ZnO qui font diminuer l'énergie du laser et par conséquent, la température du plasma. Le deuxième implique le ZnO qui joue un rôle très actif et les collisions sont refroidies par les atomes de Zn.

En 1992, Miller/86/87/ évoque le facteur de l'ionisation multiphotonique résonante et non résonante des clusters  $(NO)_n$  et  $Ar_n(NO)$  avec un laser nanoseconde et picoseconde. Il a mené ces expériences dans le visible/proche ultraviolet (295-600 nm) et dans l'ultraviolet (200-300 nm) sur un mélange de NO/Ar. Il montre que l'utilisation d'une longueur d'onde appropriée pour l'ionisation multiphotonique permet d'ioniser préférentiellement les clusters par rapport au monomère. Par exemple, le potentiel d'ionisation de  $(NO)_2$  est de 8,0736 eV alors que celui de NO non complexé est de 9,264 eV. Le choix d'une longueur d'onde entre 284,8 et 267,7 nm permet l'ionisation bi-photonique de tous les clusters  $(NO)_N$  alors que trois photons sont nécessaires pour ioniser NO (figure. 15)



**Figure. 15 :** Diagramme d'énergie de NO et  $(NO)_n$  montrant les différents cas de l'ionisation multiphotonique

Dans le domaine du visible et proche-ultraviolet, la raison de l'absence des ions clusters  $(NO)_2^+$  après l'ionisation multiphotonique à 595 nm est évidente si l'on se réfère au diagramme d'énergie (fig.15). Dans ce cas, l'absorption de trois photons conduit à l'état excité dissociatif du dimère ( durée de vie  $10^{-13}$  s). Donc une ionisation bi-photonique n'est pas compétitive avec une dissociation aussi rapide et par conséquent aucun cluster  $(NO)_n^+$  n'est attendu (figure.16a).

Au contraire, la figure 16.b montre qu'en doublant la fréquence du laser sur le même échantillon il y a apparition des ions clusters  $(NO)_n^+$  et l'observation du diagramme d'énergie montre qu'aucun état virtuel de l'ionisation à 3 photons ne correspond à une bande dissociative du dimère neutre ou ionisé.

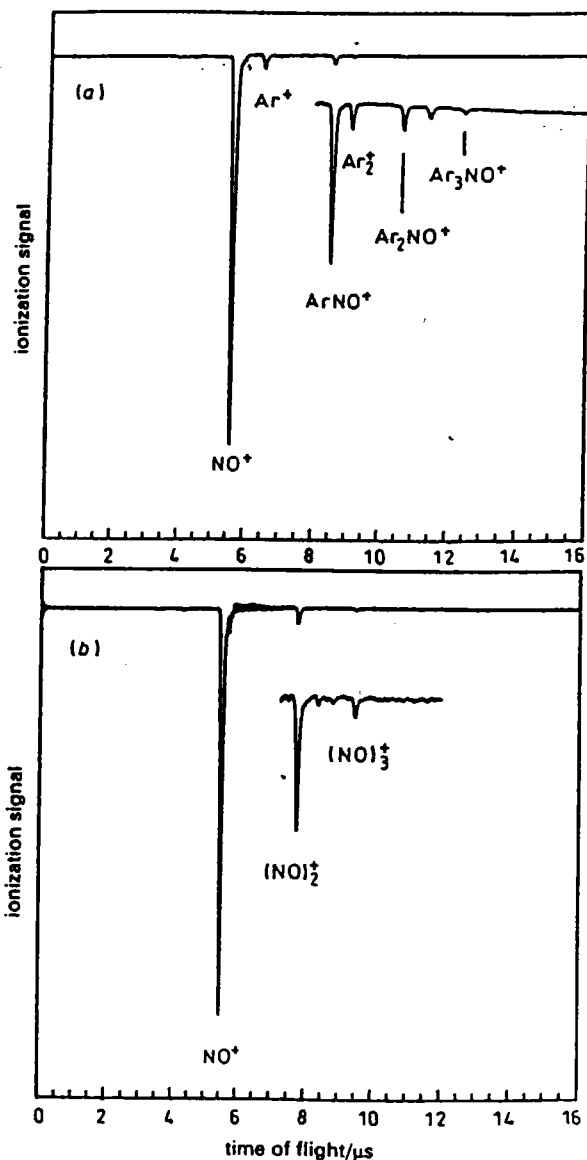
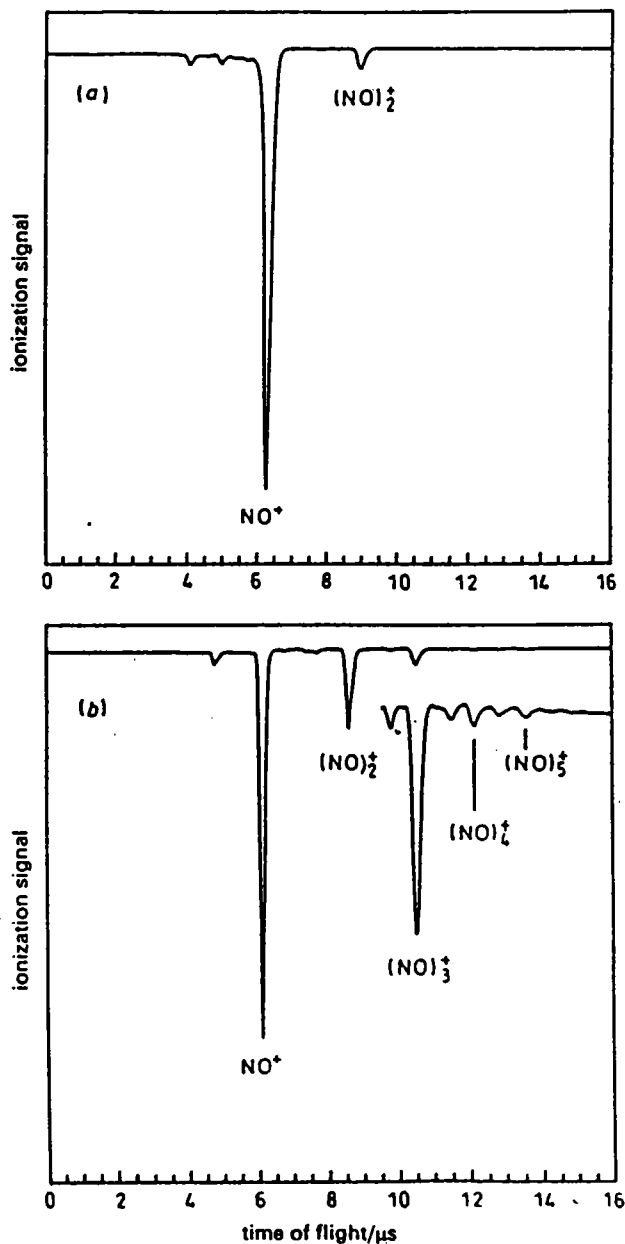


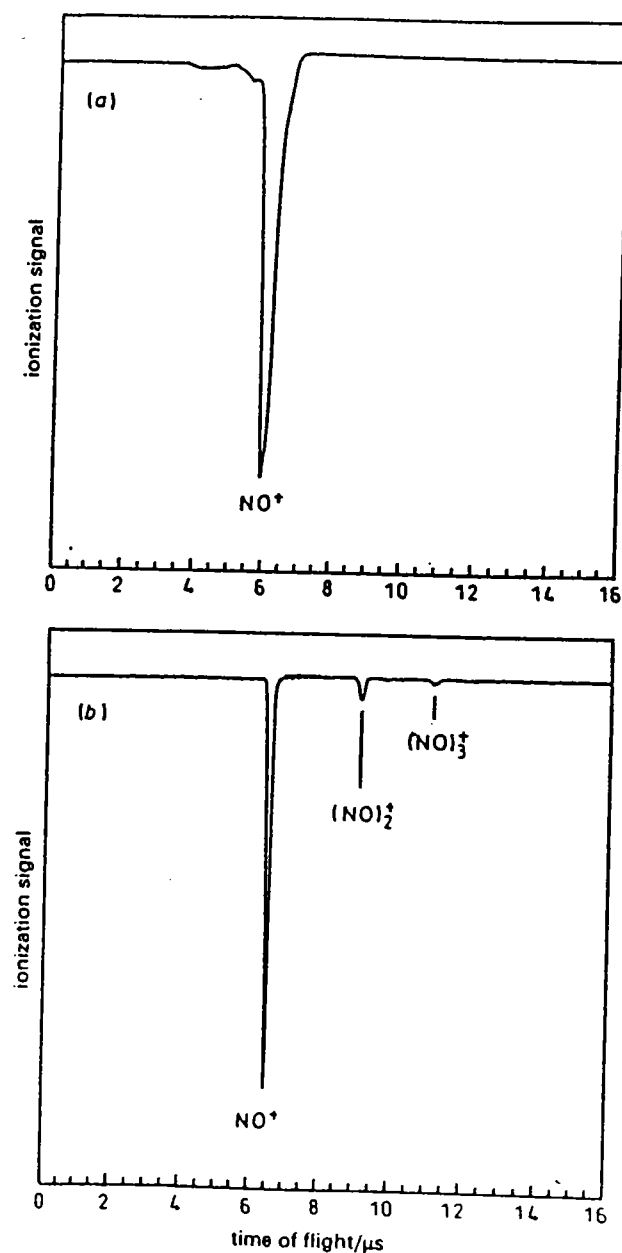
Figure.16 : Spectre de masse obtenu à partir d'une ionisation picoseconde multiphotonique à (a) 590 nm et (b) 295 nm

Dans l'ultraviolet, la figure.15 montre qu'à 266 nm, l'ionisation multiphotonique est un processus bi-photonique non résonant pour le monomère NO et les clusters  $(NO)_n^+$ . Dans ces conditions, il n'y pas de différence fondamentale entre une ionisation avec un laser picoseconde et à nanoseconde (figure. 17)



**Figure. 17 :** Spectre de masse obtenu à partir (a) 10 ns (b) 20 ps ionisation multiphotonique à 266 nm

En ce qui concerne l'excitation de la seconde raie anti-Stokes à 217,8 nm , Miller n'observe le signal de  $(\text{NO})_2^+$  et  $(\text{NO})_3^+$  en nanoseconde qui sont clairement produits avec le même laser en picoseconde (figure 18) . Larciprete et Stuke/88/ ont avancé l'hypothèse selon laquelle la fragmentation ionique peut être grandement réduite ou même éliminée en utilisant un laser à pulse très court.



**Figure. 18** : Spectres de masse obtenu par ionisation multiphotonique à 217,8 nm avec un laser 10 ns (a) et un laser 20 ps (b)

Après ce tour d'horizon des différents modèles et théories de formation des clusters décrits dans la littérature d'une part, et la description des techniques d'ionisation couplées à la spectrométrie de masse qui étudient les mécanismes de formation d'autre part, nous allons développer dans la partie II les expérimentations réalisées au laboratoire par microsondes laser LAMMA et FTMS sur l'étude de la formation des clusters de chrome.

Cette partie constitue la base théorique de la détermination de la valence du chrome développée dans la partie III par analyse des clusters formés après ionisation laser et détection par spectrométrie de masse LAMMA et FTMS

**BIBLIOGRAPHIE** (PARTIE I)

- /1/ J.F. Ready., Industrial application of lasers., Academic Press., (1978)
- /2/ W.W. Duley. Laser processing and material analysis., Plenum Press., (1984)
- /3/ M.V. Allmen., Laser-beam interaction with materials., Springer Verlag., (1987)
- /4/ A.Vertes, P. Juhasz, M. Dewolf et R. Gijbels., Scanning microsc., (1988),., vol2, 4, 1853.
- /5/ A.Vertes, P. Juhasz, M. Dewolf et R. Gijbels., Int. j. Mass Spectro. Ion Proc., vol 94, (1988), 63.
- /6/ A.Vertes, P. Juhasz, L. Balazs et R. Gijbels., Anal. Chem , vol 61, (1989), 1029.
- /7/ A.Vertes, P. Juhasz, L. Balazs et R. Gijbels., Microbeam. Analysis (1989),., Ed P.E Russell. San Francisco Press CA 1989, 273.
- /8/ J.F. Ready., Effect of high power laser radiation., Academic. Press. N.Y., (1976).
- /9/ W.W. Duley., CO2 Laser effects and applications. Ac. Press. N. Y. (1976).
- /10/ H.S. Carslaw et J.C. Jaeger.-Conduction of heat in solids., Oxford Univ Press.London., (1959).
- /11/ F. Hillenkamp, M. Karas, R.C.Beavis et B.T. Chait., Anal. Chem, Vol 63, 24, (1991), 1193A.
- /12/ Y.P. Raiser. Soc Phys, L.G.P.T.31, 1- 148, (1970).
- /13/ J.F. Eloy., Les Lasers de puissance applications -Masson (1985).
- /14/ D.M. Hercules, R.J. Day, K. Balasanmugam, T.A. Dang, L.P. Li., Anal.Chem, vol 54, 2, (1982). 280A.
- /15/ H.W. Drawin, High Pressures-High Temperatures (1970), vol 2, 359-409.
- /16/ B.M. Smirnov., Plasma chemistry and plasma processing vol 12, 2, (1992).



- /17/ A. Bennighoven, F.G. Rudenauer, H.W. Werner., S.I.M.S., vol 86, (1987),  
ed. P.J. Elving, J.D. Winerfordner "A. Wiley Interscience publication"
- /18/ Katakusei, Ichiharat, Fujetay, Matsuot, H.Matsuda., Int. j. Mass. Spect.,  
vol 74, (1986), 33.
- /19/ P. Fayet, Wostel., Surf Sci., vol 159, (1984), 134
- /20/ R. Colton., Anal. Chem., vol 59, 8, (1987), 589A.
- /21/ P. Joyes., J. Phys., vol 45 (1984) C2-129.
- /22/ R. Hoggerbrugge, W.J.V. Zande, P.G. Kistemaker., Int. j. Mass. Spect.,  
vol 76, (1987), 239.
- /23/ B.V. King, I.S.T. Tsong, S.H. Lin., Int. J. Mass Spect., vol 78, (1987),  
341.
- /24/ W.Begemann, K.H.M. Broer, H.O. Lutz., Phys. Rev. Lett., vol 56, (1986),  
2248
- /25/ W.Ens, R.Beavis, K.G. Standing., Phys. Rev. Lett., vol 56, (1983), 27.
- /26/ M. Barber, R.S. Borddi, R.D. Sedgwick et A.N. Tyler., J. Chem. Soc.  
Commun., (1981), 325.
- /27/ R.B. Freas, B.L. Dunlap, B.A. Waite, J.E. Campana. J. Chem. Phys., vol  
86, 3, (1987).
- /28/ R.B. Freas et J.E. Campana., J. Am. Chem. Soc., vol 107, (1985), 6202.
- /29/ R.B. Freas, S.R. Missler, et J.E. Campana., Presented at the 33rd Annual  
Meeting of the American Society for Mass Spectrometry and Allied.  
Topics San Diego, CA.(1985).
- /30/ D.B. Jacobson and B.S. Freiser., J. Am. Chem. Soc. vol 108, 27, (1986).
- /31/ M.M. Ross et S.W. Mcelvany., J. Chem. Phys., 89, 4 (1988), 821.
- /32/ J.H. Callahan, R.J. Colton. et M.M. Ross., Int. J. Mass. Spect and Ion  
Process  
vol 90 (1989) 9-38
- /33/ W. Yu et R.B. Freas., J. Am. Chem. Soc. vol 112, (1990), 7126-7133.

- /34/ W.I. Linlor. Appl. Phys. Lett., vol 3 (1963).
- /35/ F.Hillenkamp, E. Insold, R. Kaufmann et Nitsche., Appl. Phys., vol 8 (1975), 341.
- /36/ E. Denoyer, R. Van Grieken, F. Adams et D.F.S. Natush., Anal. Chem., vol 54, (1982), 26A.
- /37/ R. Wechsang, F. Hillenkamp, R. Kaufmann, R. Nitsche. E. Unsold et H. Vogt., Micrsc. Acta. Suppl., vol 2, (1978), 281.
- /38/ H. Vogt, H.J. Heinen, S. Mieer et R. Wechsung., Fresenius. Z. Anal. Chem.,vol 308, (1981), 195.
- /39/ R. Dandliker "les lasers, principe et fonctionnement" 33-39 Presses polytechniques romandes, lausanne, 1982.
- /40/ R. Wechsung, H.J. Heinen, F. Hillenkamp et R. Kaufmann, Spectra 2000 n°101, (1985), 13-25.
- /41/ Schmidt., Analysis of organic and biological surface., Ed. P. Echlin, Chemical Analysis-Wiley interscience (1984).
- /42/ R. Kaufmann, H.J. Heinen, D.W. Schurmann et R. Wechsung., in D.E. Newbury, Ed. Microbeam Analysis, 1979, San Francisco Press, San Francisco, 63, (1979).
- /43/ F. Adams et T.Mauny., Advance in Mass Spectrometry, Edited by F.J. Todd. J. Wiley et sons Ltd, (1985), 514-515.
- /44/ F.Adams, R. Gijbels et R.Van. Grieken., Inorganic Mass Spectrometry, Wiley-interscience, New-York, (1988), 189-193.
- /45/ J.F. Ready., effects of high-power laser radiation., Ac.Press London, (1971).
- /46/ T. Mauny, F. Adams., Int. J. of Mass. Spect and Ion. Processes, vol 59, (1984) 103-119.
- /47/ U. Seydel et B. Lindner., in Ion Formation from organic Solids., (1982),

- 240-244, Ed. A. Benninghoven, Heidelberg, Springer Series in Chemical physics.
- /48/ M. Karas et F. Hillenkamp., *Microbeam Analysis* (1989), Ed. P. Russell San Fransisco.
- /49/ F. Verdun., Thèse université de Metz 1985.
- /50/ M.B. Comisarow, A.G. Marshall., *Chem. Phys. Lett.*, vol 25, (1974), 282.
- /51/ J.F. Muller, F. Tolitte, G. Krier et M. Pelletier., Brevet Francais n°88 09438
- /52/ M. Pelletier, G. Krier, J.F. Muller, D. Weil et M. Johnston., *Rapid. Comm. in Mass Spectrom.*, vol 2, 7, (1988), 146
- /53/ D.M. Hercules., *J. Microchemical.*, vol 38, 3, (1988).
- /54/ Asamoto *Spectroscopy.*, vol 3, 6 (1988),38.
- /55/ Comisarow., *Analytica Chimica Acta*
- /56/ A.G. Marshall., *Accounts of chemical Research.*, vol 18, (1985), 316.
- /57/ Russell., *Mass Spectrometry Reviews.*, vol 5, (1986), 167-189
- /58/ D.A. Laude, R.S. Brown, C.L. Johlman, D.A. Weil et C.L. Wilkins., *Mass Spectrometry*, vol 5, (1986), 107.
- /59/ A.G. Marshall et B.P. Grosshans., *Anal. Chem.*, vol 63, 4 (1991), 215A.
- /60/ A.G. Marshall and F. Verdun., *Fourier Transform Spectroscopy in NMR, Optical and Mass spectrometry.*, Elsevier Science publisher.B.V.(1990) Amsterdam.
- /61/ E.D. Lee, J.D. Henion, R.B. Cody, J.A. Kinsinger., *Anal. Chem*, vol 59, (1987), 1309.
- /62/ T.M. Sack, D.A. Mc Crery, M.L. Gross., *Anal. Chem*, vol 57, (1985), 1290.
- /63/ M.V. Buchanan., *ACS. Symposium Serie. American Chemical Society.* Washington, D.C. (1987).

- /64/ Ben.S. Freiser., Chemtracts-Analytical and Physical Chemistry., vol 1 (1989), 65-109.
- /65/ R.B. Cody et Ben.S. Freiser., Int. J. of Mass. Spectrometry and Ion Physics, vol 41, (1982), 199-204.
- /66/ J.F. Muller., Revue de Metallurgie, (1982), 482
- /67/ S.B.H. Bach and J.R. Eyler., J. Chem. Phys. vol 92, 1, (1990), 358-363
- /68/ N. Furstenau., in Ion Formation from organic Solids., Ed. A.Benninghoven, Heidelberg, Springer Series in Chemical physics., New-York (1981).
- /69/ B. Jost,B. Schuder et F.R. Krueger., Z. Naturforsch, 38A, 18, (1982)
- /70/ B. Schuder , P.K.D. Feigi et F.R. Krueger., Z. Naturforsch, 38A,18, (1982)
- /71/ B. Schuder , F.R. Krueger, P. Feigl.,Int. J. of Mass. Spectrometry and Ion Physics, vol 47, (1983), 3.
- /72/ F.R. Krueger., Appl. Surf. Sci 11/12, (1982), 819.
- /73/ F.R. Krueger, Z. Naturforsch, 38A, (1983), 385.
- /74/ R.W. Linton, I.H. Musselman, F. Bruynseels, D.S. Simons
- /75/ R. Wurster, U. Haas, P. Więser, Fresenius.Z.Anal.Chem, 308, (1981), 206.
- /76/ F. Bruynseels, R. Van Grieken., Int. J. of Mass. Spectrometry and Ion Proc., vol 74 (1986), 161.
- /77/ E. Michiels, A. Celis, R. Gijbels., Int. J. of Mass. Spectrometry and Ion phys  
vol 47, (1983), 23.
- /78/ J.C. Landry, J. Dennemont., Arch.scien. Genève 37, (1984), 105
- /79/ J. Dennemont, J.C. Landry, J.Jaccard., Chemia vol 42, 12, (1988), 405-413.
- /80/ J.C. Landry, J. Dennemont., Advance in Mass Spectrometry, Edited by F.J. Todd. J. Wiley et sons Ltd, (1985), 105-122.

- /81/ M.Moini, J.R. Eyler., Chem. Physics. Lett., vol 137, 4 (1987), 311-314.
- /82/ W. Steven, Buckner, J.R. Gord, Ben.S. Freiser., FT/ICR, Newsletter, n°7, (1987), 4.
- /83/ R. Teghil, A. Giardini-Guidoni, S. Piccirillo, A. Mele Applied Surf. Scien., vol 46 (1990) 220-224.
- /84/ A. Mele, D. Consalvo, D. Stranges, A. Giardini-Guidoni, R.Teghil., Int. J. of Mass. Spectrometry and Ion Proces., vol 95 (1990) 359-373.
- /85/ I.H. Musselman, R.W. Linton, D.S. Simons., Anal. Chem., vol 60, (1988), 110-114 .
- /86/ J.C. Miller, M.B. Smith., paper presented at RIS 90 Varese, Italy, (1990), 16-21.
- /87/ M.B. Smith J.C. Miller., J. Chem. Soc. Fraday. Trans., vol 86, 13, (1990), 2441-2446
- /88/ R. Larciprete, M. Stuke., J. Crystal. Growth., vol 77 (1986), 235.

## PARTIE II

### *EXPERIMENTATION*

Chapitre 1    Empreinte spectrale

Chapitre 2    Effet d'oxygène

Chapitre 3    Effet de résonance

Chapitre 4    F.T.M.S. et Théorie



*Chapitre 1 Empreinte spectrale*

# ETUDE DES MÉCANISMES DE FORMATION DES CLUSTERS DE CHROME

## Introduction

La détermination de la valence du chrome dans les composés oxygénés par spectrométrie de masse nécessite une compréhension des mécanismes de formation des clusters.

En effet, une étude systématique de la distribution des clusters formés et de leur abondance relative est nécessaire dans le but d'indiquer si les spectres de masse peuvent être utilisés comme "empreintes spectrales" du composé chromé analysé.

C'est pourquoi, il est important d'étudier par spectrométrie de masse, prioritairement les produits purs pour essayer de corréler l'empreinte spectrale du produit et la valence du chrome. En effet, l'examen des spectres dans les deux modes d'ionisation permet d'élaborer des modèles théoriques ou (semi)empiriques sur la formation des ions et donc, sur la détermination de la valence du chrome.

Parmi les techniques d'ionisation avec détection de masse décrites récemment dans la bibliographie pour essayer d'identifier in situ les degrés d'oxydation des éléments, la spectrométrie de masse par bombardement d'ions secondaires (SIMS) et par ionisation laser (LAMMA) constitue une nouvelle approche de ces problèmes.

C'est l'analyse des spectres par SIMS (spectres en ions positifs et négatifs similaires) qui a permis à plusieurs auteurs et notamment MICHIELS, BRUYNSEELS et coll /1- 4/ de transposer le modèle empirique de PLOG /5/12/13/



développé en SIMS à la spectrométrie LAMMA pour l'identification des composés binaires oxygénés.

## I- SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES (SIMS)

### a - Model de Plog

Plog et coll /5/ ont décrit un modèle empirique pour interpréter le rendement ionique des ions secondaires émis par bombardement des ions primaires depuis les surfaces de quinze métaux oxydés. Cette formule a été établie afin de calculer le rendement ionique des ions positif ou négatifs de type  $\text{MeO}_n$ . Ce modèle repose sur plusieurs paramètres empiriques parmi lesquels le plus important est la valence du métal a la surface. La dépendance de la valence du métal dans les ions fragments émis est décrit par une Gaussienne.

Cette formule est limitée uniquement à des clusters  $\text{MeO}_n$  qui contiennent un seul atome de métal et à l'intérieur de ces classes d'ions, seuls les fragments avec  $n = 1, \dots, 4$  pour les ions négatifs et  $n = 0, \dots, 2$  pour les ions positifs ont été observés. Ainsi il a défini la valence formelle  $K$  de chaque cluster émis qui peut être calculée par la relation suivante :

$$K = q + 2n$$

$n$  = nombre d'atomes d'oxygène

$q$  = la polarité du clusters

La figure 1 montre le rendement absolu des ions négatifs en fonction de la valence du cluster pour une surface de chrome oxydé. Plog trouve la même distribution que Werner et coll /6/ qui on fait une étude similaire sur différentes stoechiométries des oxydes de chrome (figure 2).

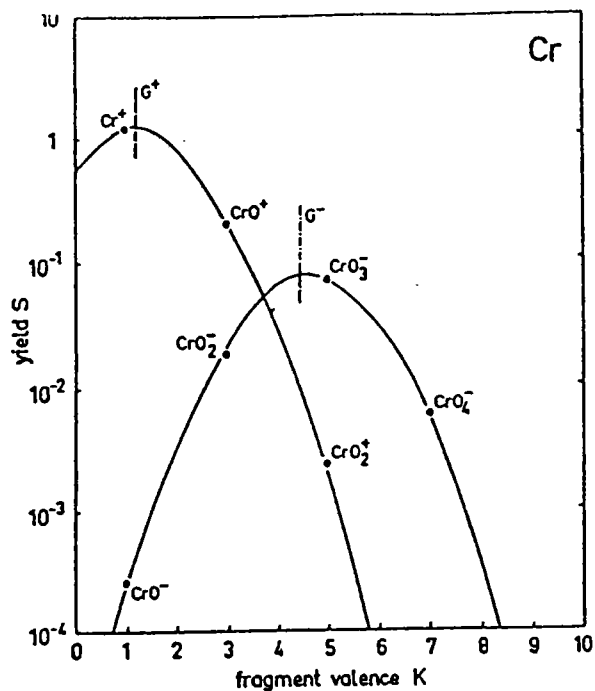


Figure 1 : Rendement des ions fragment  $\text{CrO}_n^+$  en fonction de la valence  $K$  du cluster de chrome

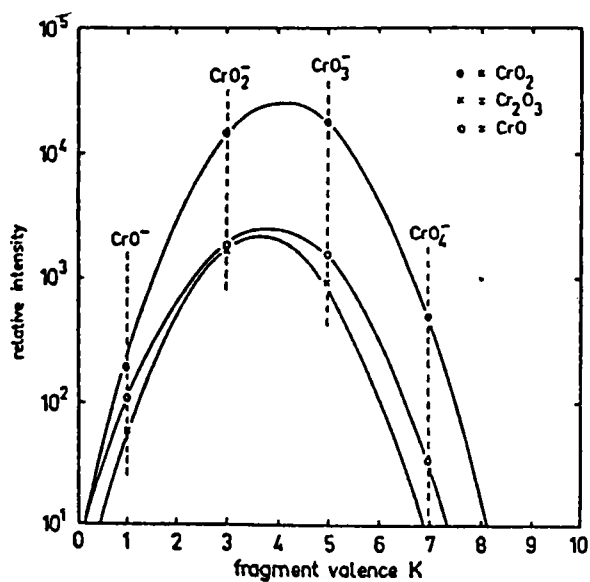


Figure 2 : Intensité relative des clusters  $\text{CrO}_n^-$  en fonction de leur valence  $K$  pour différents oxydes de chrome

Afin de comparer les différentes courbes obtenues pour différents oxydes Plog a définie les paramètres de la parabole comme le montre la figure 3 :  $G^+$  et  $G^-$  définissent les positions maximum de la parabole pour des clusters positifs et négatifs respectivement  $\gamma$  la variance de la parabole et  $S_{\max}^+$  et  $S_{\max}^-$  les rendements maximum . Il trouve six paramètres mathématiques indépendant pour chaque métal. Il a ensuite déterminé expérimentalement chacun de ces paramètres pour différents métaux. Enfin, à partir des résultats sur les différents métaux, il a défini une relation entre le rendement des clusters  $MeO_n$  et la valence  $K$  du cluster exprimé comme suit :

- pour les ions négatifs :

$$\frac{S}{S_{\max}^-} = \exp\left(-\frac{(G^- - K)^2}{2\gamma^2}\right)$$

- pour les ion positifs :

$$\frac{S}{S_{\max}^+} = \exp\left(-\frac{(G^+ - K)^2}{2\gamma^2}\right)$$

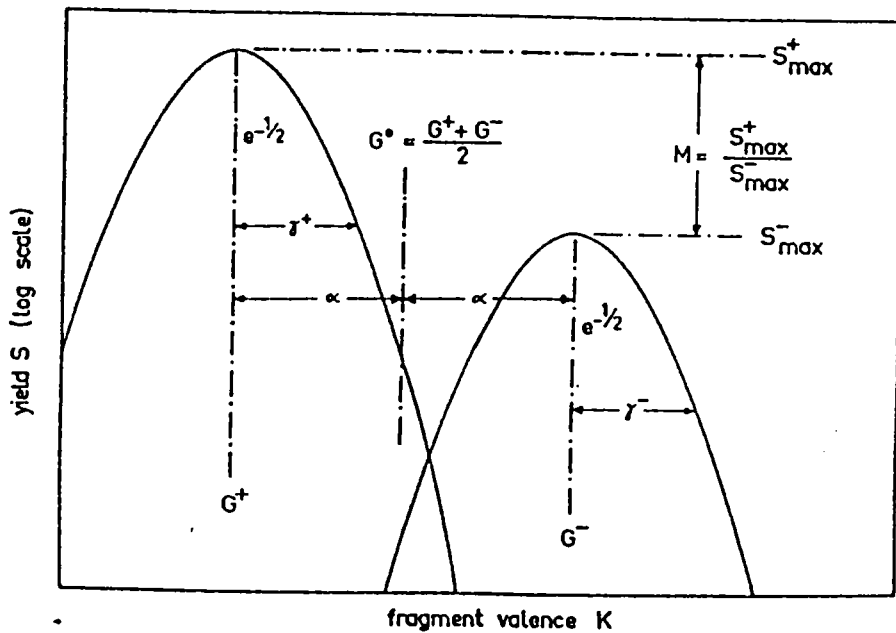


Figure 3 : Définition des paramètres utilisés dans la formule empirique de Plog

## II - MICROSONDE LASER LAMMA

### 1 - TRANSPOSITION DU MODÈLE DE PLOG

Le modèle empirique proposé par Plog a été transposé à l'ionisation laser d'oxydes de silicium /7/ et comparé aux résultats obtenus d'une part en SIMS sur la silice bombardé par  $O_2^+$  et avec admission d'oxygène gaz /8/ et en SMMS sur  $SiO_2$  d'autre part /9/. Une similitude qualitative a été observée entre ces trois techniques pour la même gamme de masse malgré des paraboles beaucoup plus larges en SIMS et SMMS. Cette observation a été confirmée par l'étude des oxydes du groupe VI par Mele et coll en 1989./10/

Le groupe de Michiels a étendu la transposition de ce modèle en LAMMA aux oxydes de titane /3/. Ils ont fait varier les paramètres instrumentaux (densité d'énergie, potentiel de la lentille d'extraction) et ont montré que l'ionisation laser des trois oxydes ( $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) d'une part produit des distributions différentes d'intensité des clusters qui varient avec ces paramètres et ce, dans les deux modes d'ionisation et d'autre part que le rapport O/Ti dans les échantillons diffère suffisamment de façon à observer des différences notables dans les distributions d'ions.

Le modèle a également été appliqué sans résultat sur des sulfates par LAMMA /4/ montrant que le rapport  $\text{Na}_2\text{SO}_3^+/\text{Na}_3\text{SO}_4^+$  est beaucoup plus discriminant pour l'identification des sels que les rapports des clusters  $\text{SO}_n$ .

Une étude approfondie a été réalisée sur les composés purs du chrome par LAMMA qui a montré que le modèle de Plog est applicable pour le mode négatif d'ionisation et uniquement pour les composés anhydres et peu oxygénés.

La continuité de ces travaux a abouti à l'élaboration d'une méthodologie de détermination de la valence et du taux de chrome dans un mélange de composés chromés que nous allons détailler ci-après /11/.

## **2 - ETUDE DE LA VALENCE DU CHROME DES OXYDES ET DES SELS**

Les résultats des travaux précédemment cités ont été exploités dans le cadre de l'étude des composés purs de référence du chrome par LAMMA en étudiant les mécanismes de formation des clusters et les empreintes spectrales de ces produits dans les deux modes d'ionisation laser ainsi que les intensités relatives des séries d'ions clusters  $Cr_xO_y^-$  formés à partir des spectres négatifs /14/.

A partir de cette étude, une méthodologie de détermination du degré d'oxydation du chrome et de calcul du taux de chrome III et VI a été établie.

### **a- Empreintes spectrales des composés de référence**

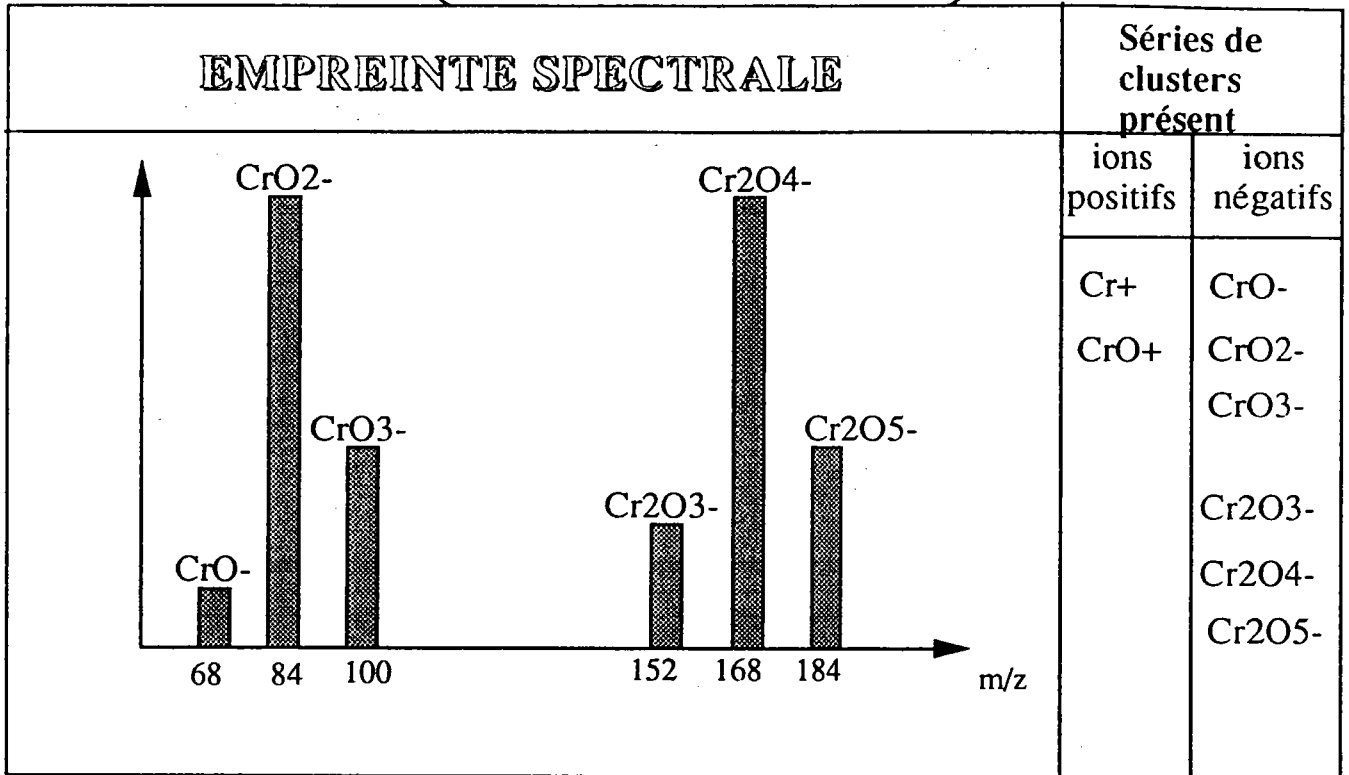
Les figures 4 et 5 présentent les empreintes spectrales des composés de référence (oxydes et sels de chrome III et VI) dans les deux modes d'ionisation.

Ainsi, l'examen global des résultats des empreintes spectrales des oxydes et des sels de chrome montre que l'ensemble des clusters majoritaires du chrome formés sont du type  $Cr_xO_y$  ou  $Y_uCrO_y$  ( $Y = K, \text{ et } Ca$ ) pour les 2 modes d'ionisation laser.

En ce qui concerne les oxydes (figure 4), l'étude en ions positifs a montré que l'oxyde de chrome III ( $Cr_2O_3$ ) ne présente qu'un ion cluster ( $CrO^+$ ) en plus du pic de  $Cr^+$  alors que l'oxyde de chrome VI ( $CrO_3$ ) donne les clusters  $CrO^+$  et  $CrO_2^+$ , et 3

Composé :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Oxyde de Chrome III

Composé :  $\text{CrO}_3$ 

Oxyde de Chrome VI

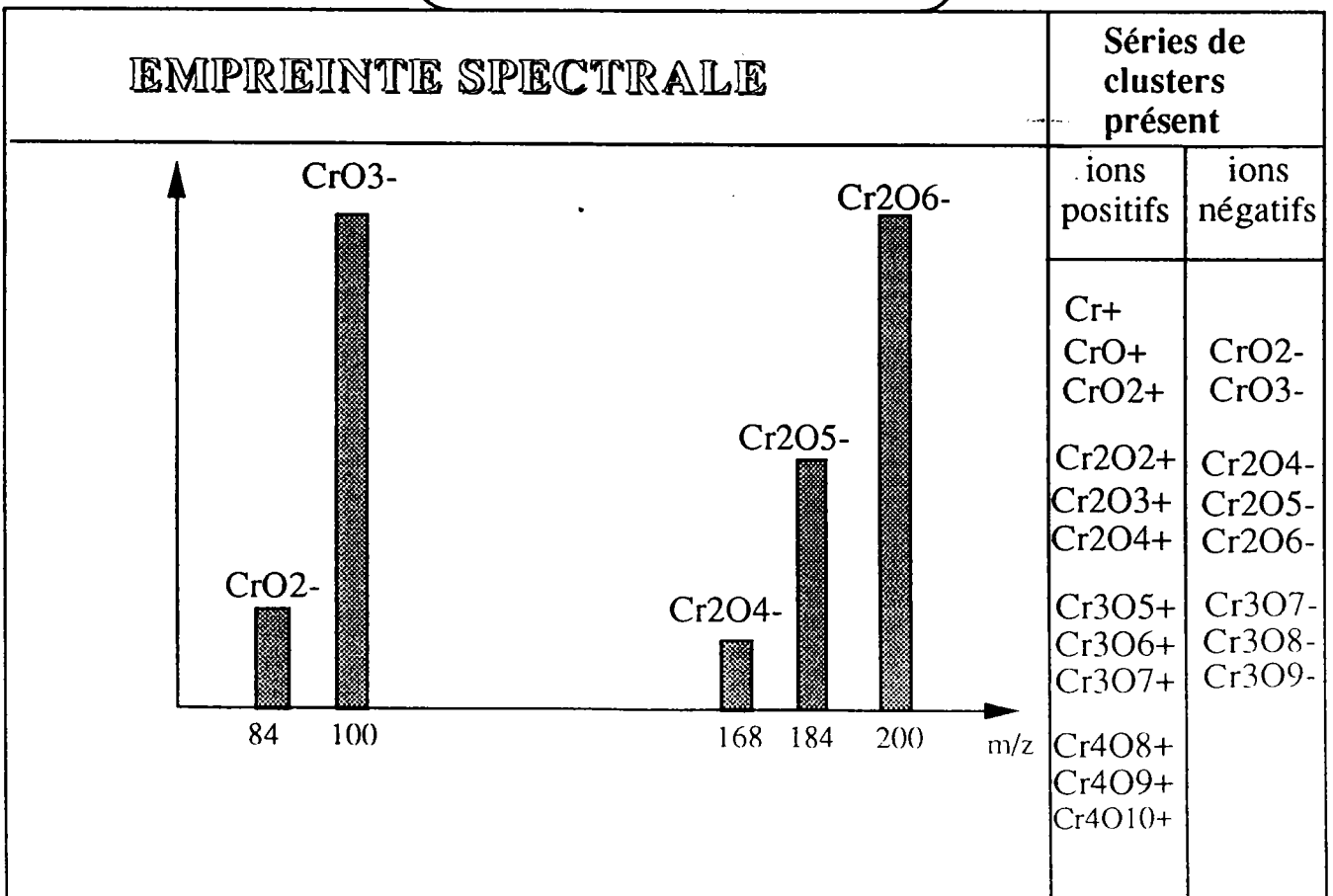


Figure 4.

**Composé :  $K_2CrO_4$**   
**Sel de Chrome VI Anhydre**

EMPREINTE SPECTRALE	Séries de clusters présents	
<p style="text-align: center;">84      100                      168    184    200    m/z</p>	ions positifs	ions négatifs
	Cr+ K <sub>2</sub> CrO <sub>2</sub> <sup>+</sup> K <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub> <sup>+</sup> K <sub>3</sub> CrO <sub>3</sub> <sup>+</sup> K <sub>3</sub> CrO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> KCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>

**Composé :  $CaCrO_4$**   
**Sel de Chrome VI Hydraté**

EMPREINTE SPECTRALE	Séries de clusters présents	
<p style="text-align: center;">84      100    116                      168    184    200    m/z</p>	ions positifs	ions négatifs
	Cr+ CrO+ CrO <sub>2</sub> <sup>+</sup> CaCrO+ CaCrO <sub>2</sub> <sup>+</sup> CaCrO <sub>3</sub> <sup>+</sup> Ca <sub>2</sub> CrO+ Ca <sub>2</sub> CrO <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ca <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub> <sup>+</sup> Ca <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> <sup>+</sup> Ca <sub>3</sub> CrO <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ca <sub>3</sub> CrO <sub>4</sub> <sup>+</sup> Ca <sub>3</sub> CrO <sub>5</sub> <sup>+</sup>	CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>

**Composé :  $Cr(SO)_4 \cdot n H_2O$**   
**Sel de Chrome III Hydraté**

EMPREINTE SPECTRALE	Séries de clusters présents	
<p style="text-align: center;">84      100    116                      168    184    200    m/z</p>	ions positifs	ions négatifs
	Cr+ CrO+ CrO <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>2</sub> O+ Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>3</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>3</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>4</sub> O <sub>8</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>4</sub> O <sub>9</sub> <sup>+</sup> Cr <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>+</sup>	CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> CrSO <sub>6</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>3</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup> Cr <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup>

Figure 5.



En ions négatifs, l'oxyde de chrome III forme 2 séries de 3 clusters  $\text{Cr}_x\text{O}_y^-$  avec  $x = 1$  ou  $2$  et  $1 < y < 5$  espacées d'une masse égale à  $\text{CrO}_2$  alors que l'oxyde de chrome VI ne forme pas l'ion  $\text{CrO}^-$  dans la première série de clusters mais possède une série de 3 clusters supplémentaires avec  $x=3$  et  $7 < y < 9$  espacées de la deuxième série d'une masse égale à  $\text{CrO}_3$  (100).

Dans le cas des sels, la figure 5 montre qu'en ions positifs, les sulfate et nitrate de chrome III hydratés présentent une empreinte spectrale pratiquement similaire à celle de l'oxyde de chrome VI avec un espacement d'une masse de 100 entre les séries de clusters. La différence réside dans la présence de clusters hydrogénés ( $\text{H}_u\text{Cr}_x\text{O}_y$ ) et d'un cluster supplémentaire dans chaque série ( $\text{Cr}_2\text{O}^+$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_4^+$  et  $\text{Cr}_4\text{O}_7^+$ ) pour les sels.

Les sels de chrome VI, c'est à dire, les chromates de potassium anhydre, de calcium et de sodium hydratés ont tous les trois la particularité de former des ions clusters du type  $\text{Y}_u\text{CrO}_y^+$  avec  $u = 1$  à  $3$  et  $y = 1$  à  $4$  dans lesquels les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  et  $\text{K}^+$  sont associés, chaque série de clusters étant espacée d'une masse équivalente à  $\text{Y}_u\text{O}$  ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{CaO}$ ).

Les sels hydratés forment systématiquement l'ion  $\text{CrO}^+$  et son homologue protonée ( $\text{HCrO}^+$ ).

Dans le mode négatif d'ionisation, les sels, comme l'oxyde de chrome VI possèdent les deux mêmes séries de clusters avec  $x = 1$  ou  $2$  et  $2 < y < 6$ .

Cependant, les sels hydratés possèdent les ions  $\text{CrO}_4^-$  et  $\text{HCrO}_4^-$  supplémentaires et les sels de chrome III se distinguent des 3 autres sels de chrome

VI par la présence d'une série de 3 clusters supplémentaires avec  $x = 3$  et  $7 < y < 9$ , série qui est également présente dans le spectre de l'oxyde de chrome VI.

Il faut noter également la présence spécifique des ions  $\text{NaCrO}_4^-$  et  $\text{KCrO}_4^-$  pour les chromates de sodium et de potassium et de  $\text{CrSO}_6^-$  et  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3^-$  pour le sulfate et le nitrate de chrome III.

Tous les composés sauf l'oxyde de chrome III ont en commun la présence des ions  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ ; en effet l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ne forme que les 4 premiers clusters cités mais possède les ions  $\text{CrO}^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3^-$  supplémentaires .

L'étude des empreintes spectrales des composés par les deux modes d'ionisation a montré qu'il est difficile de différencier deux produits de stoechiométrie différente, par exemple l'oxyde de chrome VI et le sulfate ou le nitrate de chrome III hydratés.

Par contre, les chromates possédant un atome d'alcalin (Na, Ca et K) sont caractérisés par la présence de clusters du type  $\text{YuCrO}_y^+$  en ions positifs et  $\text{YCrO}_4^-$  en ion négatifs (sauf le chromate de calcium).

### **b- Etude des intensités relatives des clusters**

L'étude systématique des empreintes spectrales et plus particulièrement des séries de clusters du chrome nous ont permis de mettre en évidence une relation entre la stoechiométrie du composé étudié et le rapport des intensités des clusters du chrome /14/.

L'étude et les calculs des rapports d'intensité des clusters ont été effectués en ions négatifs pour deux raisons :

- les phénomènes de saturation des ions clusters sont moindres en ions négatifs qu'en ions positifs (saturation en intensité des ions  $\text{Cr}^+$  et  $\text{CrO}^+$  notamment).

- les ions clusters  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$  sont communs à la majorité des produits et l'ion  $\text{CrO}_4^-$  ou  $\text{HCrO}_4^-$  est commun aux produits hydratés.

De plus, l'étude systématique a été réalisée à 225.7 nm avec une énergie de quelques microjoules, des expériences préliminaires ayant montré que la variation de la longueur d'onde (225.7 ou 286.5 nm) et de l'énergie (entre 4 et 10  $\mu\text{J}$ ) ne modifiait pas les valeurs des rapports d'intensité des clusters.

Si l'on compare l'allure spectrale caractéristique des 2 premières séries de clusters du chrome des produits sur les figures 4 et 5, on note trois points de différenciation des produits :

- le rapport des intensités des clusters  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$  permet de différencier les 2 oxydes de chrome III et VI,

- les rapports d'intensité des clusters  $\text{Cr}_2\text{O}_4^-/\text{Cr}_2\text{O}_6^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_5^-/\text{Cr}_2\text{O}_6^-$  permettent de différencier les sels de chrome III et VI,

- la présence de l'ion  $\text{CrO}_4^-$  ou  $\text{HCrO}_4^-$  permet de différencier un composé anhydre de son homologue hydraté et le rapport  $\text{CrO}_4^-/\text{CrO}_3^-$  augmente avec le taux d'hydratation du produit.

Dans le tableau 1 sont répertoriées les valeurs des moyennes pondérées (MP) et arithmétiques (MA), des rapports d'intensités des clusters pour l'ensemble des spectres analysés.

Rapports	CrO <sub>2</sub> /CrO <sub>3</sub>		CrO <sub>4</sub> /CrO <sub>3</sub>		Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
	M A	M P	M A	M P	M A	M P	M A	M P
Moyennes								
Produits								
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,59	1,59						
CrO <sub>3</sub>	0,22	0,22			0,16	0,16	0,67	0,67
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,14	0,17			1,87	1,03	5,15	3,7
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,22	0,29	0,13	0,13	1,05	1,05	4,16	4,16
CaCrO <sub>4</sub>	-	0,11	-	0,06	-	0,5	-	3,12
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,19	0,18	0,22	0,22	0,14	0,12	0,65	0,61
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	0,2	-	0,1	-	0,09	-	0,52

Tableau : 1

Quels sont les enseignements que l'on peut tirer de ce tableau :

- les valeurs similaires des moyennes arithmétiques et pondérées et les faibles variances montrent la bonne reproductibilité des mesures.
- les comparaisons des valeurs des rapports d'intensité des clusters permettent de différencier deux composés de stoechiométrie différente.
- l'ensemble des résultats comparatifs donne la possibilité d'établir une méthodologie empirique de détermination de la stoechiométrie des composés purs du chrome.

### **c- Méthodologie de détermination de la valence du chrome**

La synthèse des résultats précédant ces travaux /14/15/ complétés par ceux exposés ci-dessus ont permis d'établir une méthodologie de détermination du degré d'oxydation majoritaire du chrome et d'en déduire le taux de chrome III ou VI présent dans un mélange.

Les résultats combinés de l'analyse qualitative de chaque spectre individuel et des calculs des intensités relatives des clusters du produit étudié permettent de déterminer le degré d'oxydation majoritaire du chrome dans le produit.

L'organigramme de la figure 6 schématise le raisonnement employé pour la détermination du degré d'oxydation du chrome à partir des spectres individuels et peut être interprété de la façon suivante :

- l'étude de l'empreinte spectrale du produit par la technique LAMMA est réalisée dans les deux modes d'ionisation afin de déterminer les clusters du chrome majoritaires ainsi que les autres clusters de chrome du type  $Y_uCrO_y^+$  ou  $SO_x^-$  et  $NO_x^-$  présents donnant une information qualitative sur l'environnement chimique du chrome,

- on calcule les rapports d'intensité de chaque série de clusters caractéristiques ( notamment  $CrO_2^-/CrO_3^-$ ,  $Cr_2O_4^-/Cr_2O_6^-$  et  $Cr_2O_5^-/Cr_2O_6^-$  en ions négatifs ) et on détecte éventuellement la présence des ions  $HCrO^+$  et  $CrO_4^-$  ou  $HCrO_4^-$  pour l'hydratation du produit,

- on effectue les deux opérations précédentes sur chaque spectre individuel et sur les spectres moyens accumulés.

Après avoir défini le degré d'oxydation du chrome par l'utilisation de l'organigramme de la figure 6, on peut calculer empiriquement le taux de chrome majoritaire dans un mélange de composés .

Ainsi, la somme des spectres individuels schématisant l'allure spectrale et les valeurs caractéristiques des intensités relatives du chrome III ou VI ( oxyde et sel ) divisée par le nombre total de spectres individuels analysés donne directement le taux de chrome III ou VI présent dans le produit.

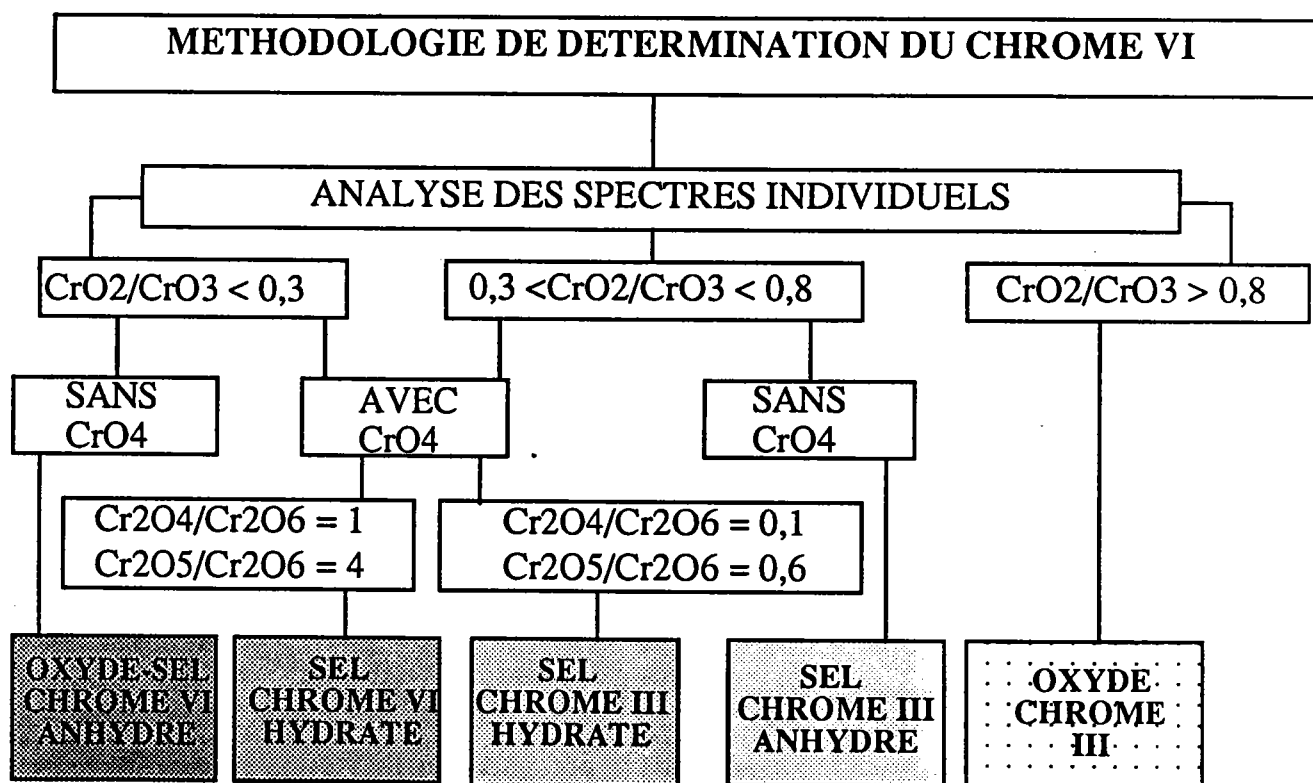


Figure 6 : Organigramme de détermination du degré d'oxydation du chrome

## CONCLUSION

L'étude systématique par LAMMA des composés de référence du chrome, caractérisée par l'analyse combinée de l'empreinte spectrale et des intensités relatives des clusters de chrome, a permis de définir une méthodologie semi-empirique de détermination du taux de chrome III ou VI majoritaire dans un mélange de composés.

Cependant, la similitude spectrale entre notamment l'oxyde de chrome VI et les sels de chrome III hydratés peut s'expliquer par l'influence de l'environnement chimique de l'atome de chrome dans le composé : en effet, chaque atome de chrome, bien qu'étant dans son état d'oxydation III, est en présence d'un nombre d'atomes d'oxygènes supérieur à celui du même composé anhydre (8 atomes d'oxygène de l'eau en plus des 12 atomes d'oxygène associés au soufre pour le sulfate de chrome par exemple). Cela se traduit dans le plasma après l'ionisation laser par la présence d'autres clusters oxygénés comme  $\text{SO}_x^-$  pour les sulfates (ou  $\text{NO}_x^-$  pour les nitrates).

Aussi, il est nécessaire d'élucider les mécanismes de formation des clusters, et plus précisément de savoir quels sont les molécules neutres et les radicaux présents au sein du plasma où il y a atomisation et ionisation des produits, pour déterminer la nature exacte du produit.

Dans ce domaine, les effets de "solvatation" des neutres présents dans le panache dû à l'impact laser sont à l'heure actuelle difficiles à appréhender malgré quelques travaux présentant quelques mécanismes /16/17.

La suite logique de nos travaux consiste donc à étudier les effets de l'environnement chimique du chrome dans un composé oxygéné, notamment à expliquer les mécanismes de formation des clusters de chrome dans une matrice de sels hydratés ou non.





*Chapitre 2 Effet de l'oxygène*

### **3 - ETUDE DE L'EFFET DE L'ENVIRONNEMENT CHIMIQUE**

#### **Introduction**

On a donc remarqué une grande similitude spectrale entre l'oxyde de chrome VI et les sels de chrome III hydratés, entraînant une difficulté certaine pour différencier les deux composés et surtout pour déterminer la valence du chrome. De plus, la présence de l'ion  $\text{CrO}_4^-$  serait liée à l'hydratation du produit et modifierait de ce fait, l'empreinte spectrale du composé anhydre.

Les résultats présentés ici constituent une étape supplémentaire permettant de comprendre la formation des clusters dans le cadre de la détermination de la valence du chrome d'un composé dans une matrice de sel. Ainsi, nous avons étudié les mécanismes de formation du cluster  $\text{CrO}_4^-$  qui apparaît notamment lors de l'ionisation des sels de Cr III hydratés : nous montrons que cet ion est issu des réactions de collision entre les molécules présentes au sein du plasma formées lors de l'ablation laser du matériau.

Le mécanisme de formation de ce cluster est étroitement lié à la présence de molécules neutres telles que l'eau ou de contre-ions tels que les sulfates et les nitrates constitutifs du sel de départ. En particulier, l'effet du degré d'hydratation du sel de chrome de départ sur les clusters oxygénés du chrome est mise en évidence.

Dans cette optique, nous avons donc essayé de comprendre les mécanismes de formation des clusters et évalué les effets de la présence dans le plasma d'autres molécules neutres ou ionisées (sulfates, hydrates, nitrates) /18/ issues du composé initial sur les intensités relatives des clusters oxygénés du chrome en ions négatifs et particulièrement sur la formation du cluster  $\text{CrO}_4^-$  qui apparaît pour les sels de chrome III hydratés.

Cette étude a été réalisée par microsonde laser LAMMA en analysant d'une part, les empreintes spectrales en ions négatifs d'un alun de chrome III et de potassium  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  à différents degrés d'hydratation (jusqu'à 12 molécules d' $\text{H}_2\text{O}$ ) et d'autre part, l'effet de la présence de nitrates ou de sulfates alcalins ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Nous avons montré ainsi l'influence de ces sels sur la présence du cluster  $\text{CrO}_4^-$  et sur les mécanismes de sa formation.

### **a- Etude comparative par thermogravimétrie**

#### *i - Etude bibliographique des aluns de chrome $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$*

Les données bibliographiques sur les différents hydrates de l'alun sont nombreuses mais difficilement exploitables car elles sont dépendantes des conditions expérimentales. Elles indiquent que le sel dodécahydraté est stable à froid et en atmosphère sèche mais perd progressivement la moitié de son eau de cristallisation vers  $21^\circ\text{C}$  (10,11). /19/20/

Des hydrates à une, deux et six molécules d'eau ont été mis en évidence; le monohydrate se forme vers  $200^\circ\text{C}$ . A  $300^\circ\text{C}$ , le composé serait pratiquement anhydre /19/21/.

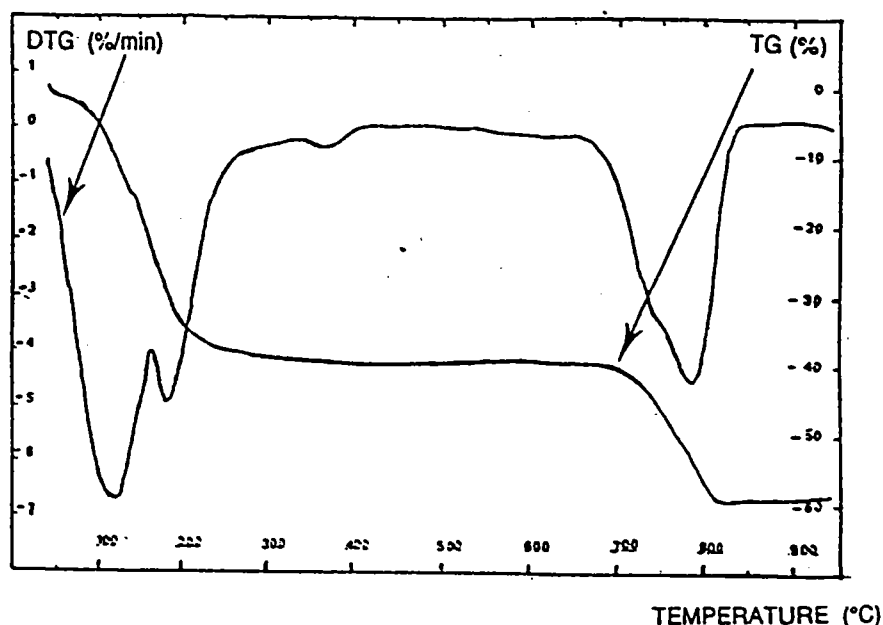
#### *ii - Thermogravimétrie*

Afin d'obtenir différents degrés d'hydratation (n compris entre 0 et 12), nous avons utilisé comme composé de base l'alun  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  disponible chez Aldrich (pureté 98%) et effectué différents traitements thermiques sur ce composé.

Dans un premier temps, nous avons donc vérifié les données de la littérature en réalisant une analyse thermogravimétrique (mesure de la variation de la masse en fonction de la température) de l'alun de chrome "dodécahydraté". Compte tenu des données bibliographiques, il existe en effet une incertitude dans le degré d'hydratation du produit de départ.

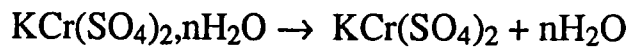
L'appareil utilisé dans cette étude est une thermobalance SETERAM TGA.92 ; l'analyse a été effectuée sous atmosphère dynamique d'azote avec des vitesses de montée en température de 30°C par minute.

La figure 7 montre l'évolution de la variation relative de la masse (%) en fonction de la température ainsi que la courbe dérivée correspondante (%/DT). La courbe  $\% = f(T)$  révèle plusieurs zones remarquables :



**Figure. 7** : Analyse thermogravimétrique de l'alun dodécahydraté

- de 30 à 220°C, on note une perte de masse importante correspondant à la déshydratation progressive du produit,
- à 300°C, l'alun est pratiquement anhydre: la microscopie IR indique la présence de trace d'eau qui est probablement de l'eau résiduelle adsorbée (réabsorption d'eau au moment de l'analyse) puisque l'analyse par diffraction des rayons X (chambre Debye et Scherrer en transmission, raie  $K\alpha$  du cuivre) conduit à un spectre caractéristique du composé anhydre. Néanmoins, le sel obtenu à 300°C sera dénommé "anhydre". Entre 30 et 300°C, on a donc globalement la réaction :



L'alun "anhydre" est stable jusqu'à 700°C,

- de 700 à 800°C, il se produit une seconde perte de masse correspondant à la transformation de l'alun anhydre en oxyde de chrome III. L'analyse par diffraction des RX effectuée sur le résidu du traitement thermique à 900°C montre en effet la présence majoritaire de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  avec un (des) composé(s) résiduel(s) que nous n'avons pas identifié(s) mais qui prouve indéniablement la dégradation thermique de l'alun. Le calcul du pourcentage de perte de masse obtenu au premier palier de la courbe  $\% = f(T)$  ( $\Delta m/m = 39\%$ ) permet de retrouver le degré d'hydratation du sel de chrome avant traitement thermique ( $T$  ambiante = 20°C); en effet,  $M_{\text{alun}}$  étant la masse molaire de l'alun de chrome hydraté, on obtient :

$$\Delta m/m = 0,39 = n\text{H}_2\text{O} \times M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{alun}} \Rightarrow M_{\text{alun}} = 473 \text{ g/mol}$$

Ce produit correspondrait alors à un composé décahydraté, traduisant effectivement l'incertitude sur le degré d'hydratation du produit de départ (alun de chrome "dodécahydraté").

En examinant la courbe dérivée, deux "transitions" sont observées :

- l'une à 120°C qui peut correspondre à la perte de huit molécules d'eau ( $10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ), la bibliographie signalant une déshydratation du sel hexahydraté en dihydraté à 100°C /20/,

- l'autre à 180°C qui serait la perte supplémentaire d'une molécule d'eau ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1\text{H}_2\text{O}$ ) conformément aux données existantes /20/.

Les différences observées par rapport à la littérature peuvent être attribuées à la cinétique de déshydratation des sels. La vitesse de chauffe de 30°C / mn impose une déshydratation rapide du produit (perte de huit  $\text{H}_2\text{O}$  en 150°C) , entraînant une imprécision pour déterminer le degré d'hydratation à une température donnée. C'est pourquoi, compte tenu de ces incertitudes, nous avons réalisé en second lieu, des traitements thermiques statiques (maintien du composé à température voulue pendant 2h), ce qui limite l'effet de la cinétique de déshydratation.

### *iii - Préparation des hydrates de l'alun de chrome*

Ce travail nous a permis également de synthétiser une quantité conséquente de produit à différents taux d'hydratation en vue de l'analyse par microsonde laser LAMMA.

Nous résumons dans le tableau 2 ci dessous les conditions opératoires qui permettent d'obtenir les aluns de chrome 10, 6, 2, 1 fois hydratés et "anhydre"; les taux d'hydratation étant vérifiés par la mesure de la perte de masse après traitement thermique.

Nous constatons que ces résultats sont en meilleur accord avec la bibliographie : par des traitements thermiques effectués dans les conditions données dans le tableau 2, nous avons pu préparer les différents hydrates, tout en constatant que les degrés d'hydratation des aluns obtenus ne sont pas précis. Il existe en particulier une incertitude sur le taux d'hydratation (10 ou 12) de l'alun à température "ambiante" (entre 20 et 30°C) ainsi que sur celui du composé "anhydre" (vide infra II - 2).

Température (°C)	T < 20°	sous vide à 20°C	75	130	200	300
x Molecule d'eau	12	10	6	2	1	0

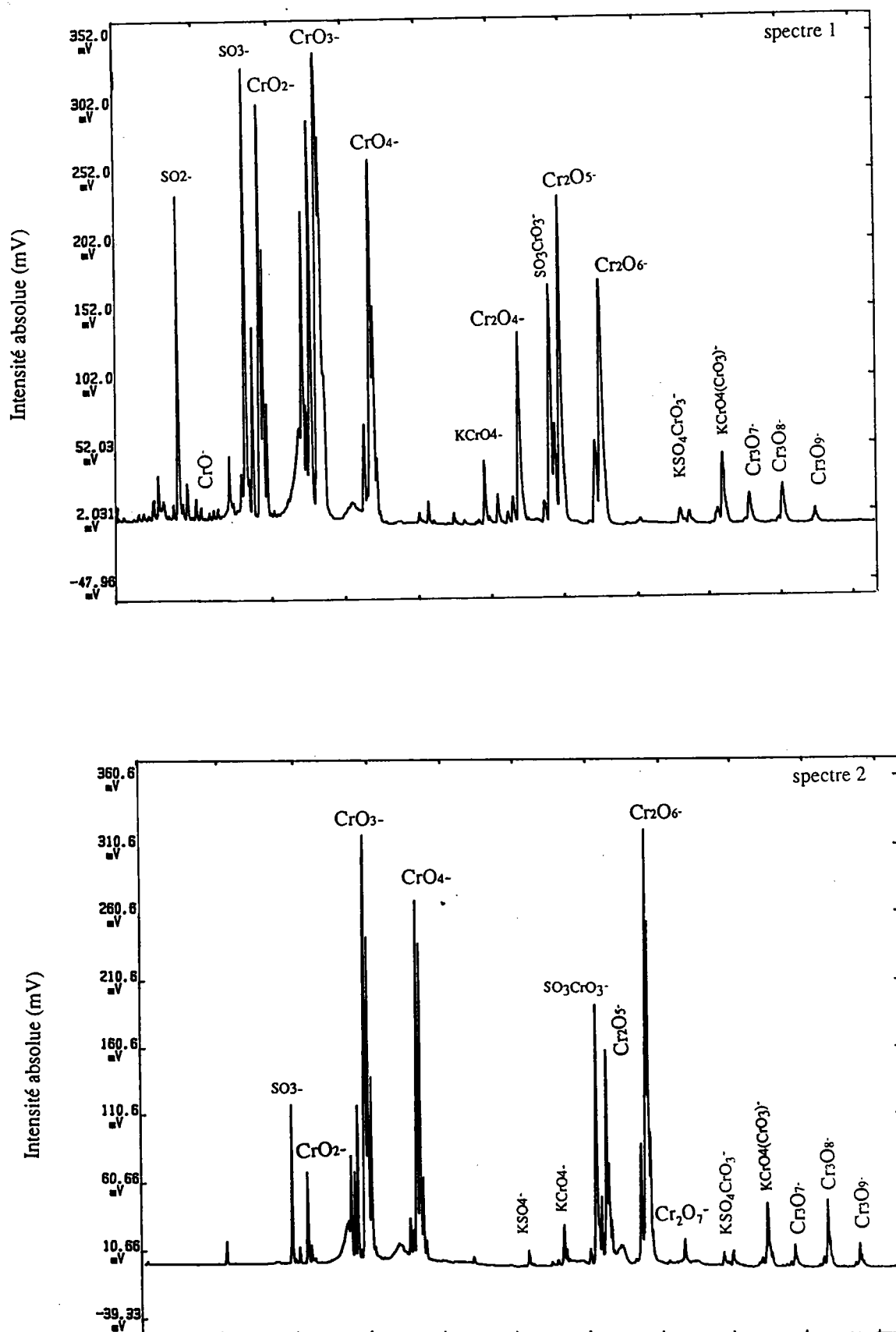
Tableau : 2. Conditions thermogravimétrique pour obtenir les différents ALUN

## **b- Resultats et discussion**

### *i - Analyses des hydrates de l'alun de chrome*

Les analyses par microsonde LAMMA étant réalisées à la température ambiante et sous vide (pression inférieure à  $10^{-6}$  torr), il est probable que dans ces conditions, l'alun "dodécahydraté" de départ perde deux molécules d'eau et devienne ainsi décahydraté au moment de l'analyse.

Dans cette étude, nous nous sommes principalement intéressés aux deux premières générations de clusters  $Cr_xO_y$  formés lors de l'ionisation des différents hydrates. La figure 8 illustre les spectres de l'alun anhydre (spectre 1) et de l'alun 10 fois hydraté (spectre 2) : la première série correspondant à  $x = 1$  donne quatre clusters ( $y = 1$  à 4)



**Figure.8** : Spectres LAMMA en ions négatifs de l'alun anhydre (spectre 1) et de l'alun 10 fois hydraté (spectre 2).

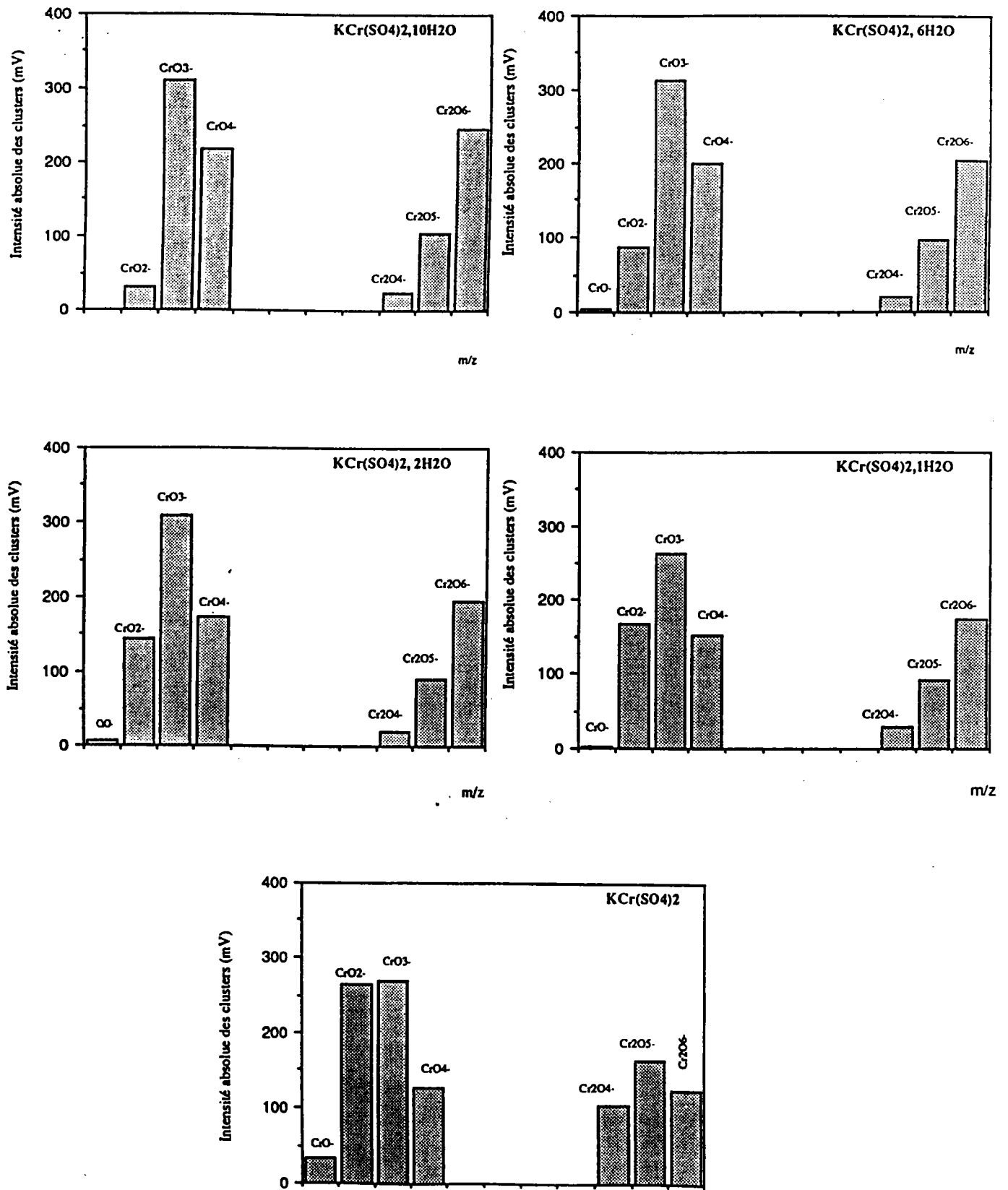


la deuxième série donne aussi quatre clusters correspondant à  $x = 2$  et  $y = 4$  à  $6$  avec l'ion supplémentaire  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}^-$  ( $m/z$  217) pour l'alun le plus hydraté. On note également la présence des ions caractéristiques des contre-ions de l'alun :  $\text{KCrO}_4^-$  ( $m/z$  155) et  $(\text{SO}_3)\text{CrO}_3^-$  ( $m/z$  180).

Les allures spectrales des aluns hydratés ( $n = 10, 6, 2$  et  $1$ ) et de l'alun "anhydre" sont schématisées sur la figure 9. Tous les composés ont en commun la présence des clusters  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$  avec des intensités conséquentes. En revanche, la détection du cluster  $\text{CrO}^-$  n'est pas systématique.

De plus, nous constatons que l'empreinte spectrale du composé anhydre se distingue singulièrement de ses homologues hydratés par la répartition des clusters de seconde génération ( $x = 2$ ) et notamment par la décroissance de l'intensité du cluster  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ . Ainsi, les composés hydratés donnent les clusters  $\text{CrO}_3^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$  avec les plus grandes intensités alors que le composé anhydre donne les clusters  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_3^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_5^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$  les plus abondants.

Cela montre en ce qui concerne les composés hydratés que dans le plasma, la solvataion des clusters de première génération ( $\text{CrO}_y^-$ ) pour donner la seconde génération est surtout effective par la molécule neutre  $\text{CrO}_3$ . De plus, la solvataion par  $\text{CrO}_3$  des ions du composé hydraté est confirmée par la présence des ions  $\text{KCrO}_4(\text{CrO}_3)^-$  ( $m/z$  255) et  $(\text{SO}_3)(\text{CrO}_3)_2^-$  ( $m/z$  280) (figure 8 - spectre 2). Par contre, l'ion  $\text{CrO}_3^-$  de l'alun anhydre paraît être solvaté soit par  $\text{CrO}_2$ , soit par  $\text{CrO}_3$  puisque les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_5^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$  sont les plus abondants (figure 8 - spectre 1).



**Figure.9** : Empreintes spectrales de l'alun de chrome à différents degrés d'hydratation.

Cependant, il est suggéré dans la littérature que la solvataion des ions par  $\text{CrO}_3$  serait favorisée par le fait d'une affinité électronique de  $\text{CrO}_3$  ( $2,4 \pm 0,7$  eV) supérieure à celle de  $\text{CrO}_2$  ( $2,1 \pm 0,4$  eV) /22/. Cette hypothèse de solvataion par  $\text{CrO}_3$  des ions de l'alun anhydre est confirmée par la présence des clusters du chrome de seconde génération  $\text{Cr}_2\text{O}_4(\text{CrO}_3)^-$  (m/z 268),  $\text{Cr}_2\text{O}_5(\text{CrO}_3)^-$  (m/z 284) et  $\text{Cr}_2\text{O}_6(\text{CrO}_3)^-$  (m/z 300) et de l'ion  $\text{KCrO}_4(\text{CrO}_3)^-$  (m/z 255) (figure 2 - spectre 1).

Sur la figure 10, nous pouvons suivre l'évolution de l'intensité du cluster  $\text{CrO}_4^-$  en fonction du taux d'hydratation de l'alun : l'effet de la présence d'eau de cristallisation dans le composé sur la formation de ce cluster apparaît donc clairement excepté pour le composé anhydre : en effet, on peut noter que  $\text{CrO}_4^-$  est aussi présent dans l'alun de chrome III anhydre, alors que l'oxyde de chrome anhydre de même valence ne conduit pas ou peu à la formation de ce cluster /11/.

La formation de  $\text{CrO}_4^-$  est à mettre en relation avec l'existence de réactions de collision dans le plasma entre les agrégats ionisés du chrome et les molécules d'eau issues du sel. En effet, ces réactions ions-molécules peuvent expliquer l'accroissement de l'intensité du cluster  $\text{CrO}_4^-$  avec l'augmentation de l'hydratation du produit. De plus, l'examen de la diminution de l'intensité du cluster  $\text{CrO}_2^-$  comparativement à l'augmentation de celle de l'ion  $\text{CrO}_4^-$  (figure 10) tend à indiquer que la formation de  $\text{CrO}_4^-$  est étroitement liée à la présence de l'ion  $\text{CrO}_2^-$ .

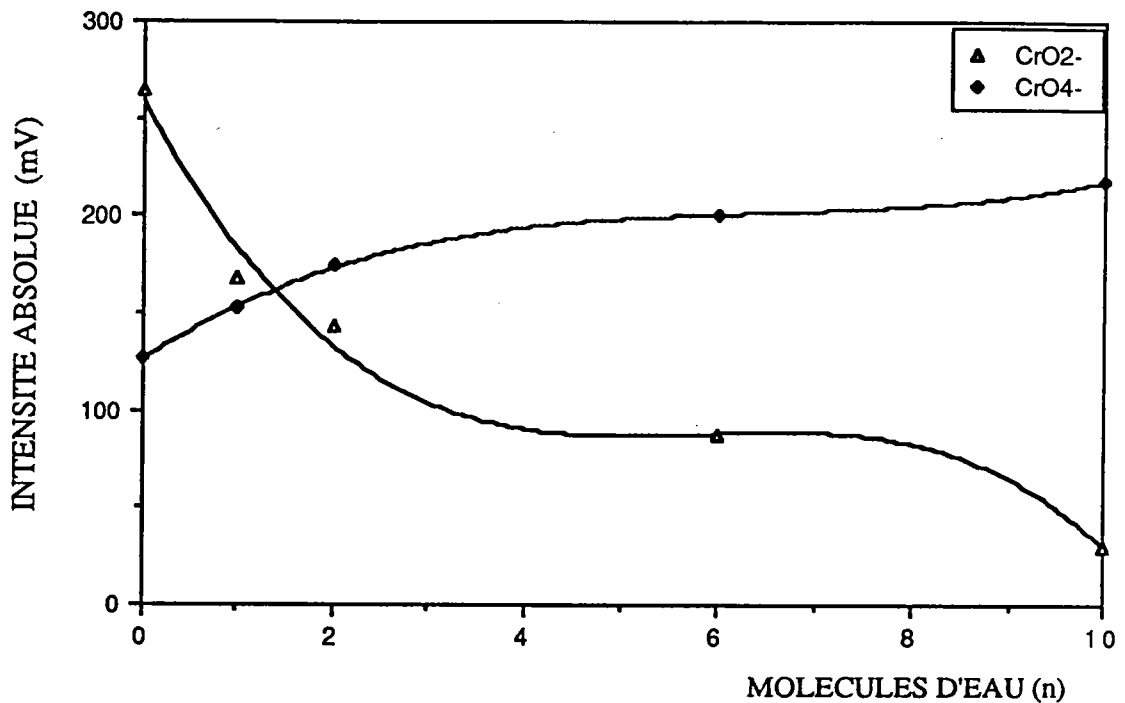
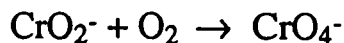


Figure.10 : Effet du taux d'hydratation sur l'intensité des clusters  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$

Ceci peut être interprété de la manière suivante : les molécules d'eau éjectées lors de l'ionisation laser de l'alun hydraté peuvent être génératrices de molécules d'oxygène dans le plasma et donc donner lieu à la réaction suivante :



La présence d'oxygène dans le plasma sous forme de molécule neutre est confortée par la détection sur le spectre de masse de l'ion  $\text{O}_2^-$ .

Des réactions ions-molécules entre l'oxygène et des composés oxygénés chromés ont déjà été mis en évidence: ainsi, Russell et al. /22/ puis plus récemment Hop et al. /23/ ont montré par spectrométrie FTICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) et en utilisant les techniques CID (Collision Induced Dissociation) , que l'anion  $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$  réagissait avec l'oxygène sous basse pression ( $10^{-8}$  mbar) pour former des clusters du type  $\text{Cr}(\text{CO})_x\text{O}_y^-$ . En particulier,

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{O}^-$  et  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{O}_2^-$  sont capables de générer par CID avec  $\text{O}_2$  le cluster  $\text{CrO}_3^-$ .

Sous pression d'oxygène plus élevée (3,5 mbar) et en proportion voisine de 1%, les auteurs indiquaient la présence de  $\text{CrO}_5^-$  mais le cluster  $\text{CrO}_4^-$  n'a jamais été détecté dans leurs conditions d'analyse hormis en présence d'un gaz réducteur (NO).

L'absence de  $\text{CrO}_4^-$  peut s'expliquer par le choix des pressions d'oxygène à des valeurs très différentes ( $10^{-8}$  et 3,5 mbar); le choix d'une pression intermédiaire aurait pu amener les auteurs à détecter le cluster  $\text{CrO}_4^-$ .

Nos résultats indiquent quant à eux, que la formation de  $\text{CrO}_4^-$  est plus conséquente lorsque le nombre de molécules d'oxygène générées à partir du sel est important, ce qui se traduit par une pression d'oxygène plus grande.

Néanmoins, notre technique analytique de part sa configuration (absence de cellule de piégeage où les ions peuvent réagir) ne permet pas de préciser la pression et la proportion d'oxygène existant dans le plasma. Des essais complémentaires réalisés avec un apport plus important en oxygène, sont donc nécessaires en vue d'une détection éventuelle du cluster  $\text{CrO}_5^-$  et corroborer ainsi les résultats antérieurs [22/23].

Nous montrons donc que l'environnement chimique de l'atome de chrome dans le composé hydraté entraîne la coablation de molécules telles que l'eau par exemple, qui génère dans le plasma la formation du cluster  $\text{CrO}_4^-$ .

Mais il semble que ce mécanisme ne soit pas spécifiquement lié à l'eau d'hydratation du produit puisque le spectre de masse de l'alun anhydre révèle également à même irradiance la présence de ce cluster mais avec une intensité moindre.

C'est pourquoi, nous avons évalué dans une seconde partie, l'effet de la présence de sels oxygénés comme les sulfates ou les nitrates sur la formation de l'ion  $\text{CrO}_4^-$  dans le plasma.

*ii - Analyse de composés chromés en présence de sels oxygénés*

Nous avons appliqué la méthodologie précédente à l'analyse de l'empreinte spectrale de l'oxyde de chrome III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) auquel ont été ajouté (en proportion massique équivalente) des sels comportant de l'oxygène associé :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaNO}_3$ .

En comparaison, nous avons également effectué des additions d'un composé non oxygéné ( $\text{NaCl}$ ) à l'oxyde de chrome pur.

A titre d'exemple, nous montrons en figure 11 les spectres de masse de l'oxyde de chrome III  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  seul (spectre 1) et mélangé à  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (spectre 2).

On note que la solvatation des ions de première génération de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour donner les clusters de la deuxième et troisième génération est réalisée par l'addition d'une molécule de  $\text{CrO}_2$ . C'est le cas également pour le mélange de l'oxyde de chrome III et du sel où les séries de clusters sont espacées de  $\text{CrO}_2$ . La solvatation de l'ion  $\text{NaCrO}_4^-$  ( $m/z$  139) par  $\text{CrO}_2$  donnant l'ion  $\text{NaCrO}_4(\text{CrO}_2)^-$  ( $m/z$  223) confirme ce phénomène (figure 11-spectre 2).

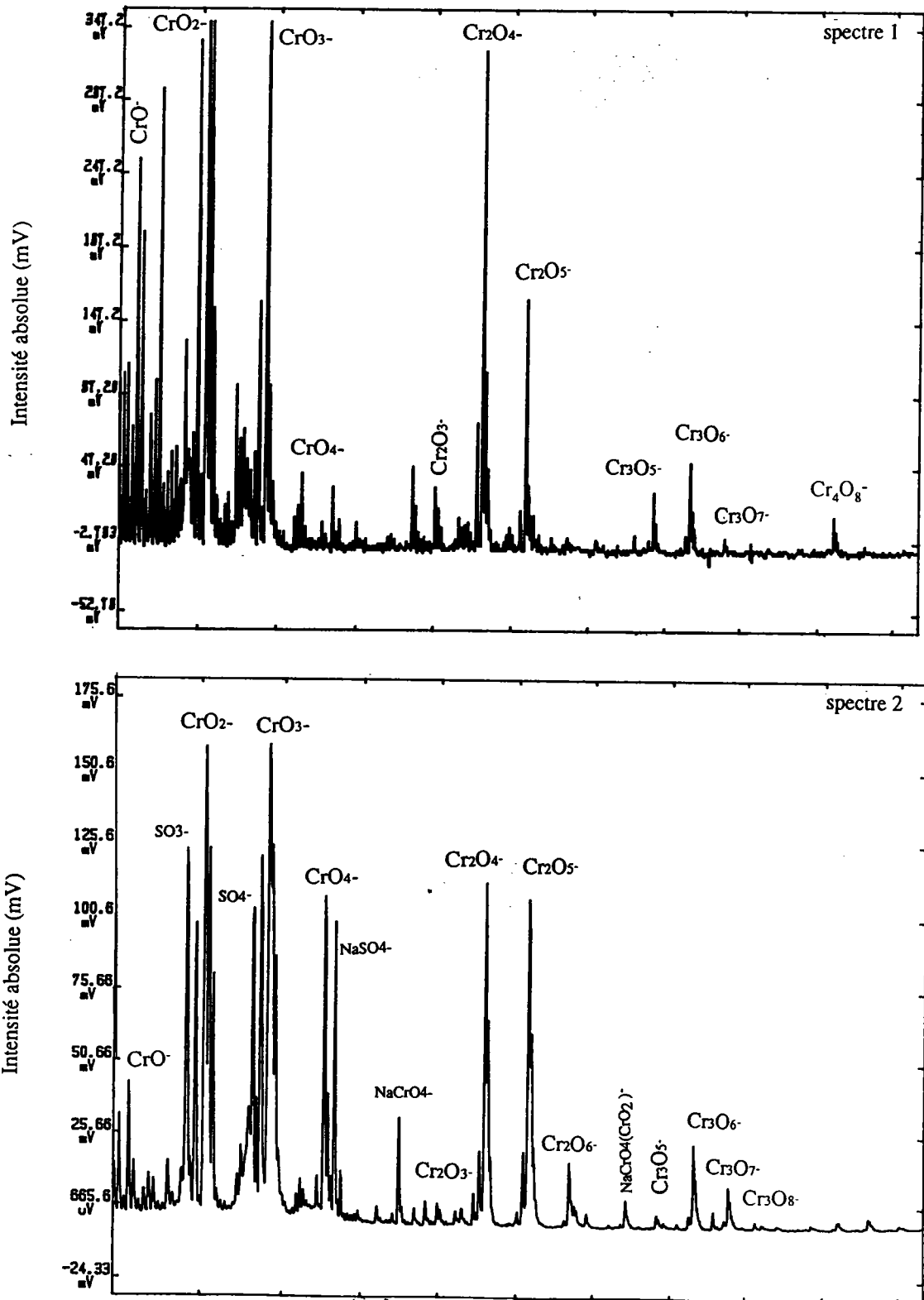
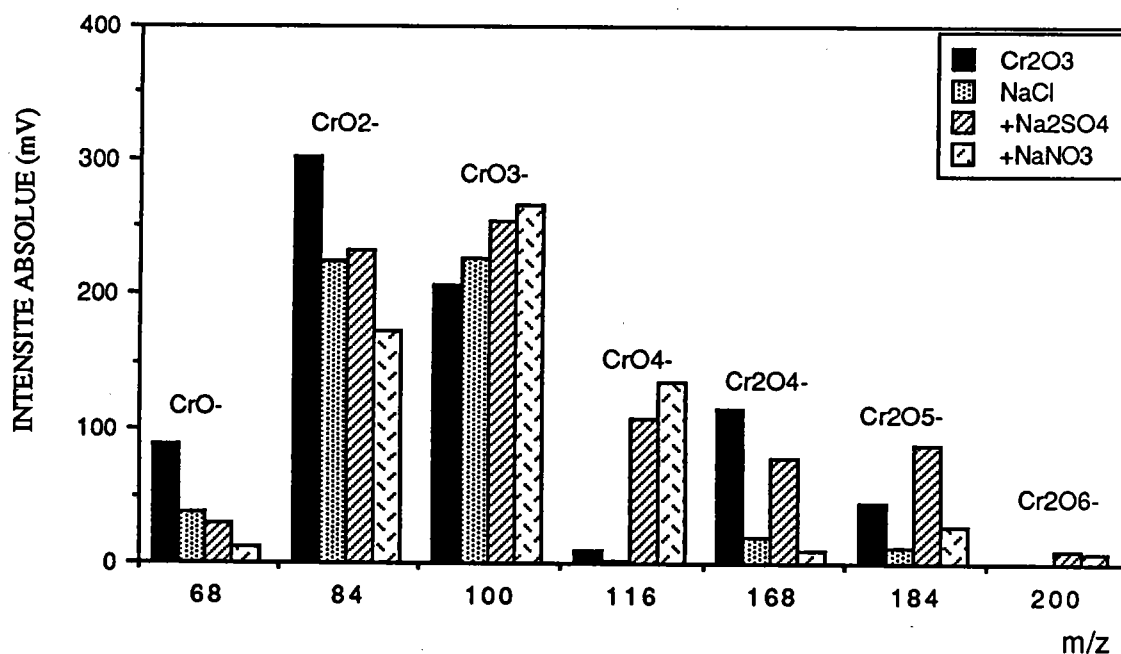


Figure.11 : Spectres LAMMA en ions négatifs de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  seul (spectre 1) et en présence de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (spectre 2).

Les empreintes spectrales de l'oxyde de chrome III pur et des mélanges  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + sels sont schématisées sur la figure 12. L'effet des additifs sur l'intensité des clusters  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_4^-$  apparaît nettement : ainsi pour  $\text{CrO}_4^-$ , l'ajout de sel oxygéné conduit à l'obtention d'un pic d'une intensité absolue conséquente alors que celui-ci est présent avec une intensité très faible relativement aux autres clusters dans l'oxyde de chrome pur.



**Figure. 12** : Influence de la nature du sel sur les intensité des clusters

Comparativement aux données antérieures /11/, la détection de  $\text{CrO}_4^-$  en très faible quantité à partir de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est due à une amélioration de la sensibilité de la microsonde laser LAMMA.

La figure 13 résume l'évolution des intensités des clusters  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_4^-$  en fonction de la nature du composé analysé: en présence de sel susceptible de libérer de l'oxygène (sulfate, nitrate), la formation de  $\text{CrO}_4^-$  est facilitée; le même



type de mécanisme basé sur des réactions ions-molécules dans le plasma qu'avec les sels de chrome hydratés peut être envisagé.

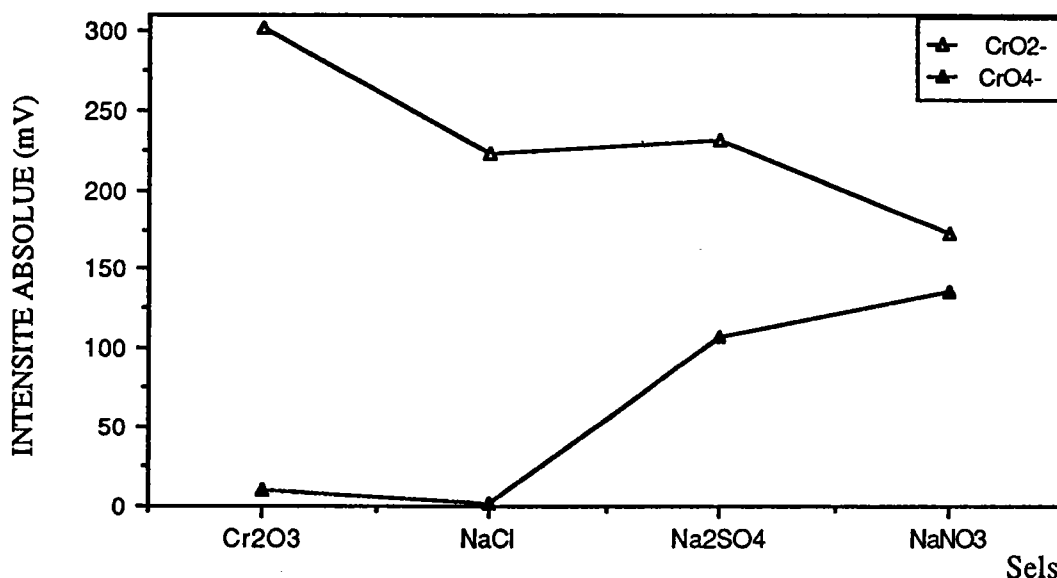
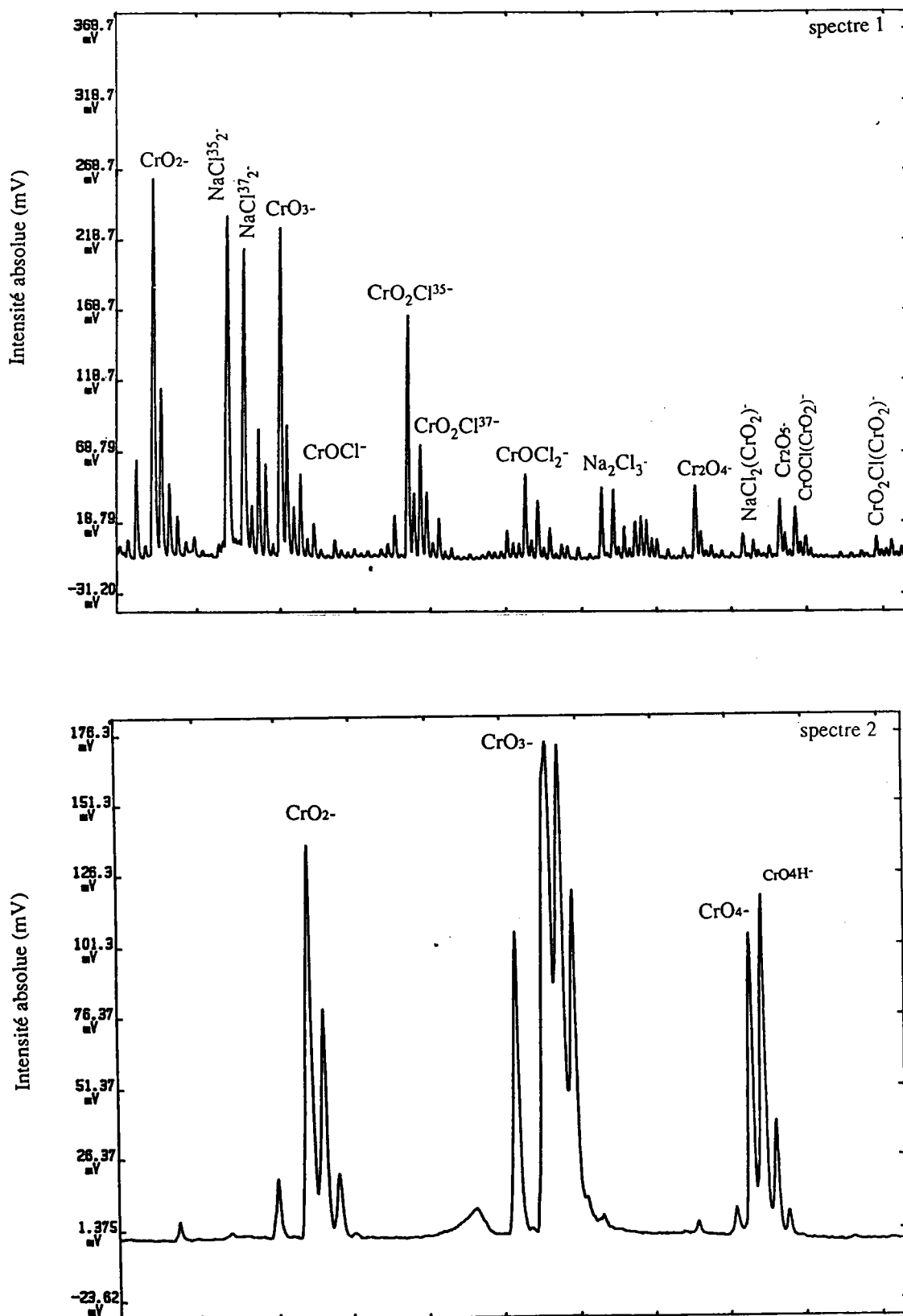


Figure. 13 : Effet de l'addition des sels sur l'intensité des clusters CrO<sub>2</sub><sup>-</sup> et CrO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Il est intéressant de noter aussi que l'intensité du cluster CrO<sub>2</sub><sup>-</sup> est plus faible en présence de chlorure de sodium, phénomène que l'on peut corrélérer à la réactivité du chlore dans le plasma : la figure 14 montre l'effet de l'addition de NaCl (spectre 1) comparativement à celle de NaNO<sub>3</sub> (spectre 2) sur le spectre LAMMA de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans ce cas, la présence de NaCl se traduit sur le spectre de masse par l'apparition d'un pic de masse supplémentaire  $m/z = 119$  correspondant au cluster CrO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> caractérisé par les 5 autres isotopes ( $m/z$  117, 120, 121, 122 et 123). La compétition entre la solvataion de CrO<sub>2</sub><sup>-</sup> et de Cl<sup>-</sup> par CrO<sub>2</sub> en faveur de Cl<sup>-</sup> est caractérisée par la baisse de l'intensité de CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>. L'effet de solvataion préférentielle des espèces chlorées par CrO<sub>2</sub> est confirmée par l'apparition du pic CrO<sub>2</sub>Cl(CrO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> ( $m/z$  203) (figure 14 - spectre 1).



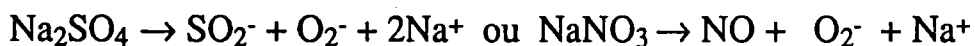
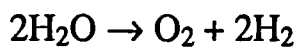
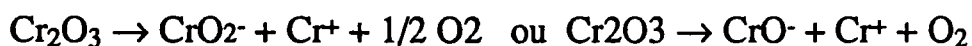
**Figure.14 :** Spectres LAMMA en ions négatifs de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en présence de  $\text{NaCl}$  (spectre 1) et de  $\text{NaNO}_3$  (spectre 2).

Il est donc permis d'envisager des mécanismes réactionnels avec le chlore similaires à ceux proposés avec l'oxygène dans le plasma dans le cas de l'oxyde de chrome III dans le nitrate de sodium par exemple (figure 8 - spectre 2).

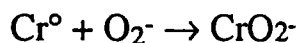
Ainsi, l'accroissement important de l'intensité du cluster  $\text{CrO}_4^-$  observé sur les empreintes spectrales des sels de chrome III résulte des réactions de collision dans le plasma entre les clusters directement liés au chrome ( $\text{CrO}_2^-$  en particulier) et les molécules d'oxygène provenant de l'environnement chimique du chrome dans le composé de départ.

En résumé, ceci nous permet de proposer un mécanisme global de formation des clusters de première génération, illustré ci-après :

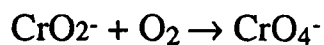
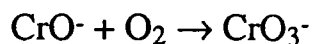
- réactions de décomposition du composé chromé avec génération d'espèces oxygénées neutres ( $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) ou ionisées ( $\text{CrO}^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ) sous l'effet de l'impact laser :



- réactions de formation des clusters négatifs de première génération ( $\text{CrO}_y^-$ )

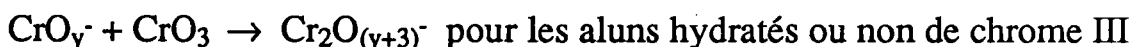


- réactions d'agrégation avec  $\text{O}_2$



La formation des clusters de seconde génération des composés de chrome III dépend de l'hydratation et de l'oxygène associé au chrome influant sur le type de la molécule de solvation : ainsi, les clusters de première génération sont solvatés par  $\text{CrO}_2$  dans l'oxyde de chrome III  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  seul ou en présence de sels et par  $\text{CrO}_3$  dans les aluns hydratés ou non.

Ces résultats permettent de proposer les réactions suivantes :



A ce niveau, on peut noter que la solvation des clusters  $\text{CrO}_y^-$  des aluns hydratés de chrome III est similaire à celle des clusters de l'oxyde de chrome VI  $\text{CrO}_3$  (figure 15) confirmant la solvation par  $\text{CrO}_3$  des ions de ces deux types de composés de stoechiométrie différente.

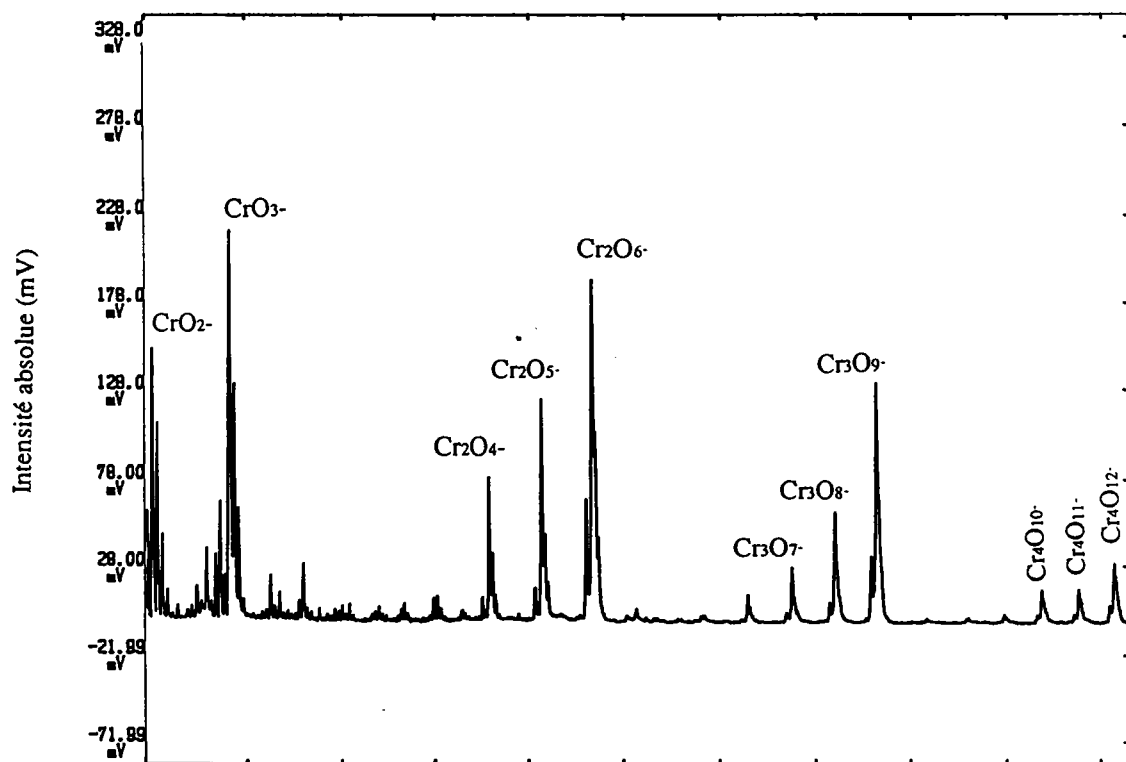


Figure. 15 : Spectre LAMMA en ions négatifs de  $\text{CrO}_3$

## CONCLUSIONS

Ces travaux réalisés sur la microsonde laser LAMMA ont permis de préciser les conditions d'obtention du cluster de chrome  $\text{CrO}_4^-$  : le mécanisme de formation de cet anion est étroitement lié à la présence de molécules neutres telles que l'eau ou ionisées tels que les sulfates et les nitrates constitutifs du sel de départ (alun de chrome hydraté par exemple) ou mélangées à un oxyde de chrome.

Ces contre-ions en présence ou non d'eau sont susceptibles de générer de l'oxygène et d'autres espèces oxygénées neutres ( $\text{CrO}_2$  ou/et  $\text{CrO}_3$ ) dans le plasma sous l'effet de l'impact laser et de réagir avec d'autres clusters de chrome de première génération.

La proportion d'ion  $\text{CrO}_4^-$  ainsi produite sera d'autant plus conséquente que les molécules source d'oxygène seront abondantes dans le plasma.

Ainsi, nous montrons que la détection du pic de masse relatif à ce cluster est systématique pour tous les sels de chrome III (qu'ils soient hydratés ou non) et pour l'oxyde de chrome III mélangé à des sels oxygénés (sulfate ou nitrate de sodium par exemple).

De même, l'hydratation et l'oxygène directement associé au chrome (alun) influe sur la solvation des clusters de première génération dans le sens où les clusters  $\text{CrO}_y^-$  des sels de chrome III hydratés ou non sont solvatés par  $\text{CrO}_3$  alors que l'oxyde de chrome III seul ou en présence de sel (sulfate, nitrate) l'est par  $\text{CrO}_2$ .

Ces résultats constituent donc une étape importante pour la compréhension de la formation des clusters dans le but de lever certaines interférences au niveau de la détermination de la valence du chrome dans les poussières multiphasiques

/11/

Ainsi, si le cluster  $\text{CrO}_4^-$  est absent dans une matrice complexe, il s'agit sans équivoque d'oxydes de chrome III ou VI /11/. Au contraire, sa détection dans le spectre de masse révèle soit une hydratation du composé chromé (oxyde ou sel), soit la présence d'un contre-ion oxygéné ( $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{NO}_3^-$ ) appartenant à la matrice ou au composé chromé (contre-ion du chromate).

L'étude complète des spectres en ions positifs et négatifs est alors nécessaire et permet de lever l'indétermination entre ces deux cas de figure /11/

Ces observations sont un apport supplémentaire dans la compréhension des mécanismes de formation des clusters de chrome dans le but d'améliorer la détermination de sa valence dans des matrices complexes.

La prochaine étape de ce travail est donc d'optimiser les paramètres instrumentaux en étudiant la formation des clusters de chrome par ionisation laser résonante.

Cette étude permet à la fois de mieux comprendre le mécanisme de formation des clusters de chrome et d'obtenir des informations supplémentaire spécifique sur la différenciation des valences III et VI du chrome dans une matrice.



*Chapitre 3 Effet de résonance*

## 4 - EFFET DE L'IONISATION RÉSONANTE

### Introduction

le "langage" des atomes et des molécules peut être caractérisé par un spectre électromagnétique; autant les peuples parlent des langues différentes, autant les atomes et les molécules émettent ou absorbent des rayonnements de longueurs d'onde variables . En général les méthodes spectroscopiques classiques sont trop peu sensibles à la détection des rayonnements émis ou absorbés par les atomes présents dans un échantillon. La spectroscopie qui est fondée sur l'utilisation des lasers, avec la longueur d'onde émise qui peut être ajustée avec une grande précision, constitue la technique R.I.S., "Résonance Ionisation Spectroscopy". Cette technique très séduisante permet de détecter des atomes à l'état de trace de manière sélective. De nombreuses études ont montré que la sélectivité de cette technique , est très bonne lorsque elle est associée à la spectrométrie de masse /24/25/.

L'essor relativement récent de cette technique est dû, d'une part au développement des laser accordables en longueur d'onde ( qui permettent l'obtention de flux de photons intenses dans une gamme d'énergie variant de 1,4 eV à 6,9 eV) et, d'autre part, aux travaux de Hurst et coll. qui ont répertorié et décrit les mécanismes relatifs à la photoionisation sélective ( à partir des états fondamentaux) de pratiquement tous les éléments du tableau périodique. Seuls le fluor et les gaz rares sont difficilement photoionisables à partir des états fondamentaux, vu leur potentiel d'ionisation élevé. Toutefois, récemment Hurst et coll. ont obtenu la photoionisation sélective d'atomes de krypton par processus à trois photons à partir



de leur états fondamentaux, en utilisant une cellule à effet Raman diffusant des photons de 10,6eV (116,5 nm) ./26/

#### **a- Performances de la technique**

Malgré la complexité de la méthode (mise en oeuvre de plusieurs lasers à colorant), son coût et la connaissance approfondie de la spectrométrie de l'atome à étudier qu'elle nécessite, la technique commence à se développer. En raison d'une plus grande sensibilité, ses applications devraient être nombreuses. La détection des traces d'impuretés dans des échantillons très purs, devrait devenir de plus en plus courante, d'où des applications potentielles dans les circuits électroniques de plus en plus miniaturisés.

Les performances décrites par les différents auteurs sont impressionnantes; la détection par RIS d'un seul ion, obtenu à partir d'un seul atome de configuration électronique, préalablement choisi est en effet possible. A ce point, la R.I.S ne semble limitée que par la linéarité et la sensibilité des détecteurs d'ions, qui, du reste peuvent donner d'excellents résultats pour certains atomes, puisque Bekov /27/ a obtenu une limite de détection sur le Pt et Rh de l'ordre de 0,001 ppt ( $10^{-15}$  g/g d'échantillon)

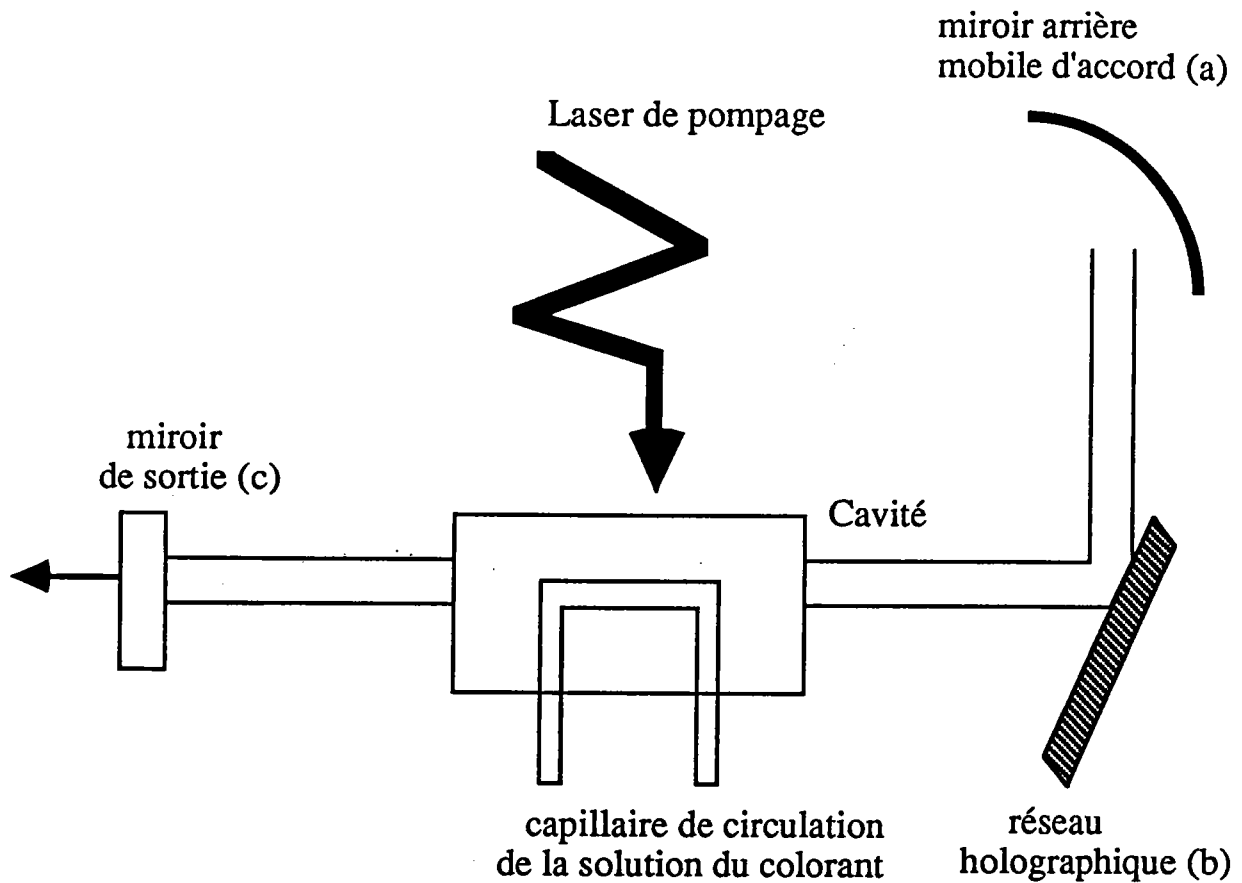
## **b- Couplage d'un laser accordable en longueur d'onde à la microsonde laser LAMMA**

### *i- Principe:*

Avec des lasers de longueurs d'onde présélectionnées il est possible en effet de détecter un atome ou une molécule dans un échantillon macroscopique. Des longueurs d'onde sont ajustées afin qu'elles engendrent une résonance, c'est à dire qu'elles correspondent aux fréquences de transitions électroniques des atomes ou molécules, d'analyse ou d'éjection des électrons des couches externes (ionisation) ; L'ensemble des longueurs d'onde étant caractéristique de chaque espèce atomique ou moléculaire, les autres constituants de l'échantillon pour lesquelles il n'y a pas de résonance ne sont pas ionisés. Par contre, seuls ceux que l'on veut détecter ont une charge électrique qui permet de les isoler.

Afin de pouvoir faire varier régulièrement la longueur d'onde d'un laser, il est nécessaire d'utiliser les propriétés spectrales de molécules particulières ( rhodamine, coumarine, LDS 698 ) qui sont solubilisées dans différents solvants comme le méthanol et qui peuvent être excitées par un laser de puissance.

Elles émettent ensuite un rayonnement (fluorescence) dans une gamme de longueur d'onde relativement large ( ceci est en relation avec la dégénérescence de leurs niveaux énergétiques). Ainsi, des molécules du LDS 698 excitées à 532 nm émettent un rayonnement laser dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 670 à 724 nm . La longueur d'onde désirée est sélectionnée en ajustant les paramètres de cavité de résonance de l'oscillateur, à l'aide d'une " barre sinus" et d'un réseau holographique.



- (a) ce miroir permet de régler la distance (a) - (b)
- (b) Réseau holographique qui permet de séparer en angle les différentes longueurs d'onde.
- (c) Miroir semi-transparent qui ne laisse passer qu'une faible partie de l'énergie laser contenue dans la cavité

**Figure. 16** : Schéma de principe du laser à colorant

Dans notre couplage LAMMA-Laser à colorant , c'est la seconde harmonique du YAG Quantel 581-10 ( $\lambda = 532\text{nm}$  ; énergie  $E=400\text{mJ}$  ; durée de pulse 6ns) qui est utilisée pour le pompage des différents colorants. Il suffit d'adapter des colorants appropriés pour générer une plage de longueur d'ondes comprise entre 565 et 1080 nm. Dans le cadre de notre étude du Chrome nous avons utilisé un cristal doubleur de fréquence qui nous a permis d'atteindre la gamme de longueurs d'onde dans l' U.V désirée (335 - 362 nm) .

### *ii- Spectrométrie multiphotonique de la photoionisation sélective*

Les processus multiphotoniques concernent l'interaction concertée de deux ou plusieurs photons avec un atome ou une molécule. Cette photoionisation sélective est fonction du potentiel d'ionisation de l'atome choisi, et de la position relative des différents états excités métastables intermédiaires . Plusieurs processus ont été représentés par les différents schémas (figure 17). Dans cette partie nous développons le processus biphotonique résonant qui représente en fait l'absorption consécutive de deux photons; le premier photon amène l'atome à un état excité intermédiaire, et le second photon le porte à l'état ionisé. L'absorption biphotonique résonante est très largement utilisée pour produire des ions de manière très spécifique, ce qui explique ses couplages privilégiés avec la spectrométrie de masse.

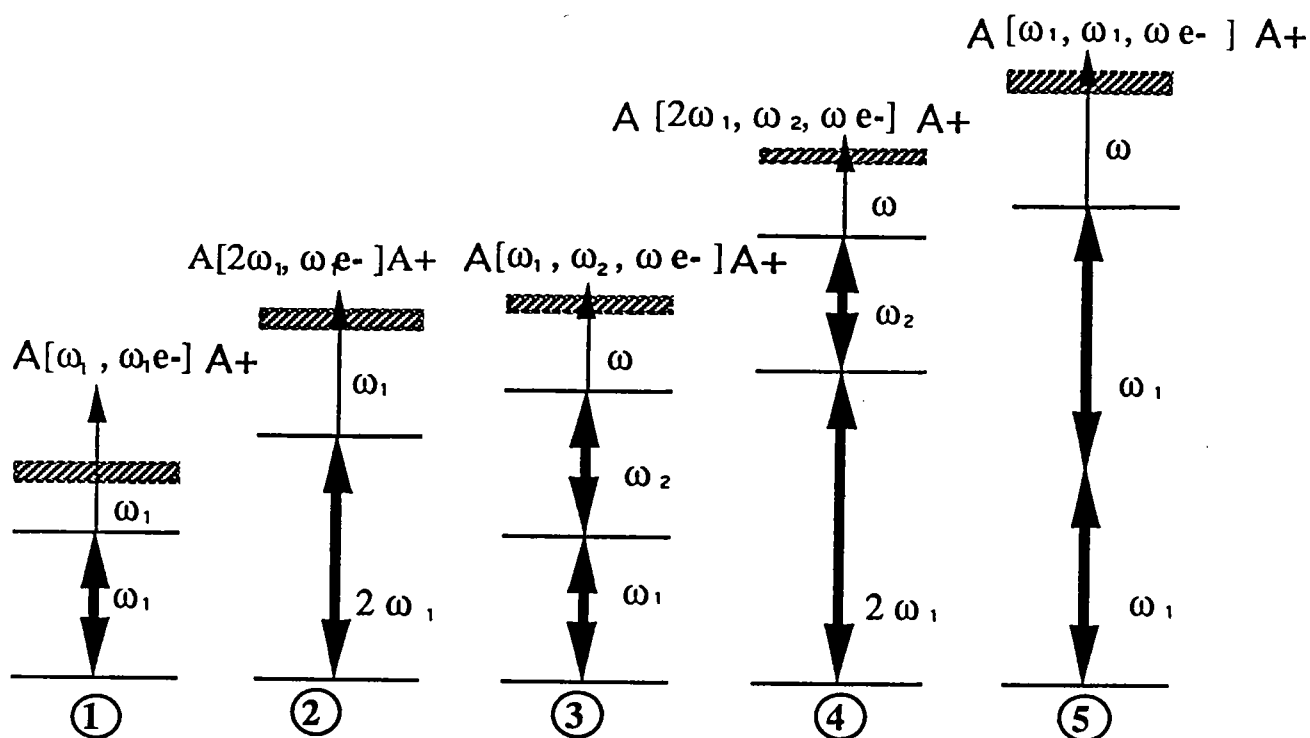
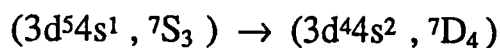


figure. 17 : Schéma de base de photoionisation sélective (d'après Hurst /26/)

Il en est ainsi pour le chrome pour lequel l'absorption résonante successive de deux photons de 3,47 eV ( $\lambda = 357,9$  nm) est suffisante pour l'ioniser puisque son potentiel d'ionisation est de 6,76 eV. le terme de son état fondamental est  ${}^7S_3$ . Par exemple Nogar et coll /28/ ont préconisé un protocole particulier pour obtenir la photoionisation du chrome avec une très grande sélectivité :

A l'aide d'un laser excimère, ils ont désorbé les espèces neutre du chrome. L'ionisation de ces espèce est effectuée par 2 + 1 (deux photons pour la résonance + un photon pour l'ionisation cas  $n^{\circ}2$ ); il y a en premier lieu absorption de deux photons de 2,29 eV qui vont amener les espèces de l'état électronique fondamental ( $3d^54s^1 : {}^7S_3$ ) à un état électronique excité ( $3d^55s^1 : {}^7S_3$ ), puis par absorption d'un troisième photon de même énergie les espèces atteignent leur potentiel d'ionisation. Cependant

l'absorption résonante successive de deux photons de 3,47 eV est également suffisante pour ioniser cet atome ( PI = 6,76) par le processus suivant :



*iii- Effet de la R.I.S sur la formation des clusters.*

Il nous a paru intéressant d'étudier la faisabilité de la technique décrite ci-dessus sur l'effet de la formation des clusters sur les composés du chrome et notamment sur les oxydes afin de mettre en évidence l'influence de la longueur qui est largement discutée dans la littérature. Pour ce faire, nous avons couplé à la microsonde laser LAMMA un laser accordable en longueur d'onde qui nous a permis de produire l'ionisation directement au niveau de l'échantillon, sans passer par l'étape de désorption des espèces neutres.

**c- Résultats expérimentaux obtenus par LAMMA-R.I.S sur le chrome et l'yttrium**

*i- Etude des effets de résonance pour l'ionisation du chrome*

Avant toutes manipulations nous avons jugé utile de calibrer notre laser et de s'assurer que le laser était bien positionné sur la raie d'absorption la plus intense du chrome (357,9 nm). Nous avons donc utilisé un monochromateur HR 320 moyenne résolution équipé d'un réseau plan interchangeable qui nous permet d'effectuer un balayage dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge et d'un détecteur à photoconduction au silicium. Les largeurs des fentes d'entrée et de sortie ont été

réglées de façon à obtenir une bande passante du signal la plus faible possible et par la suite, l'intensité de la raie d'émission est intégrée sur tout son profil. Dans ces conditions nous pouvons affirmer que la longueur d'onde du laser est bien la raie d'émission du chrome figure18. Pour confirmer la validité de cette expérience, nous avons réalisé une étude de l'effet de résonance sur l'ionisation du chrome à de très faible concentration tout en balayant une gamme de longueurs d'onde. Pour ce faire nous avons analysé un échantillon homogène de D.H.B( acide DiHydroxyBenzoïque) contenant une très faible quantité de chrome (la préparation des échantillon est décrite en annexe). Les résultats sont représentés sur la figure 19.

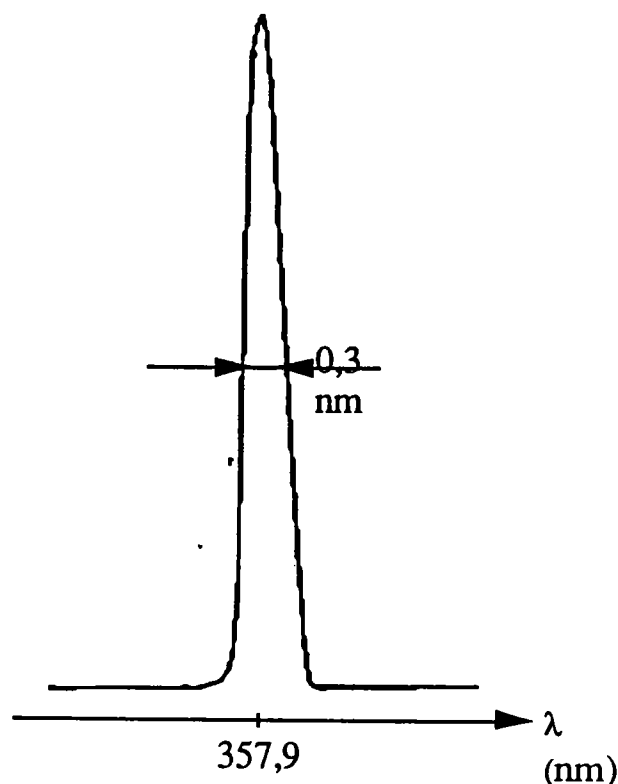
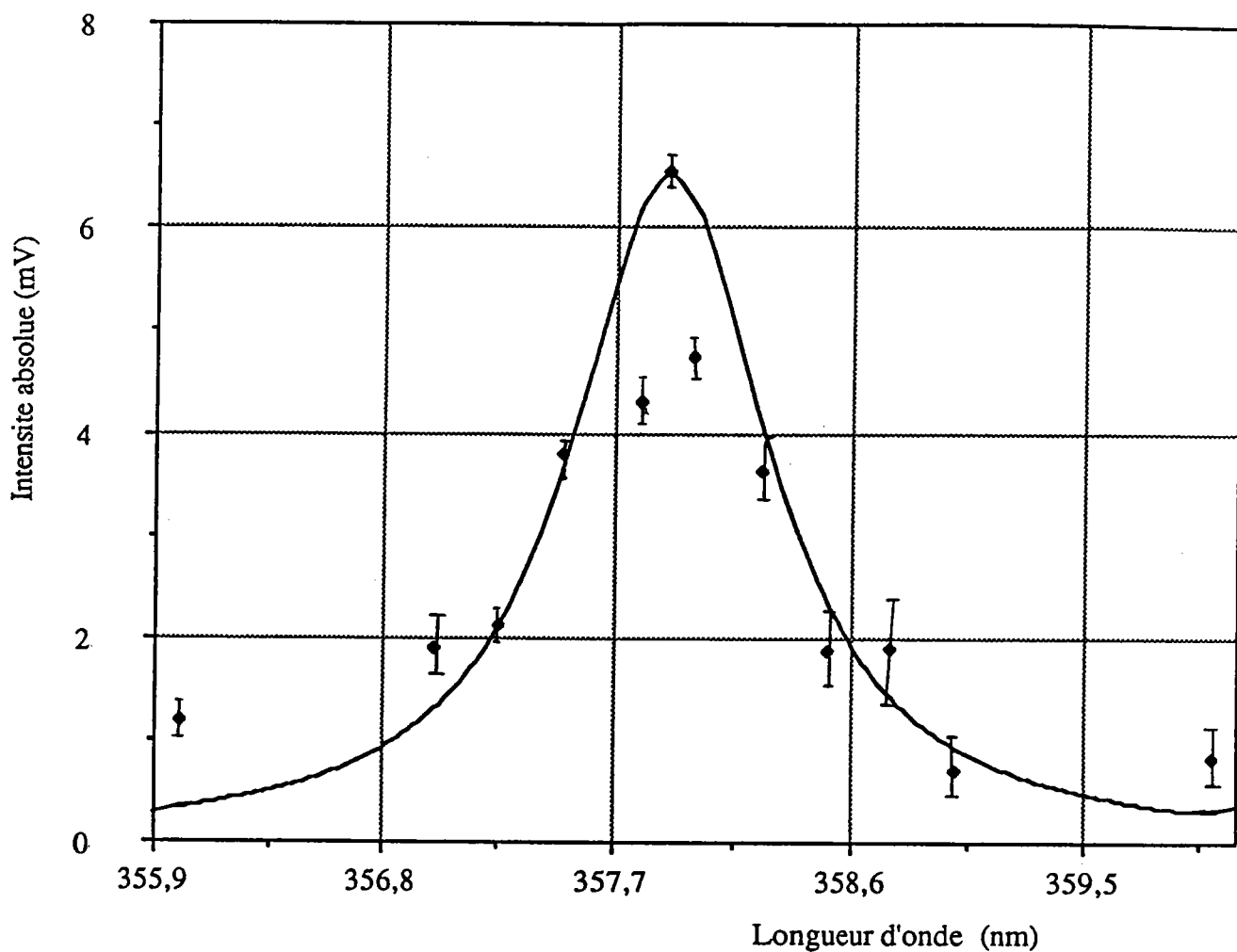


Figure.18 : Longueur du laser correspondant à la raie d'émission la plus intense du chrome



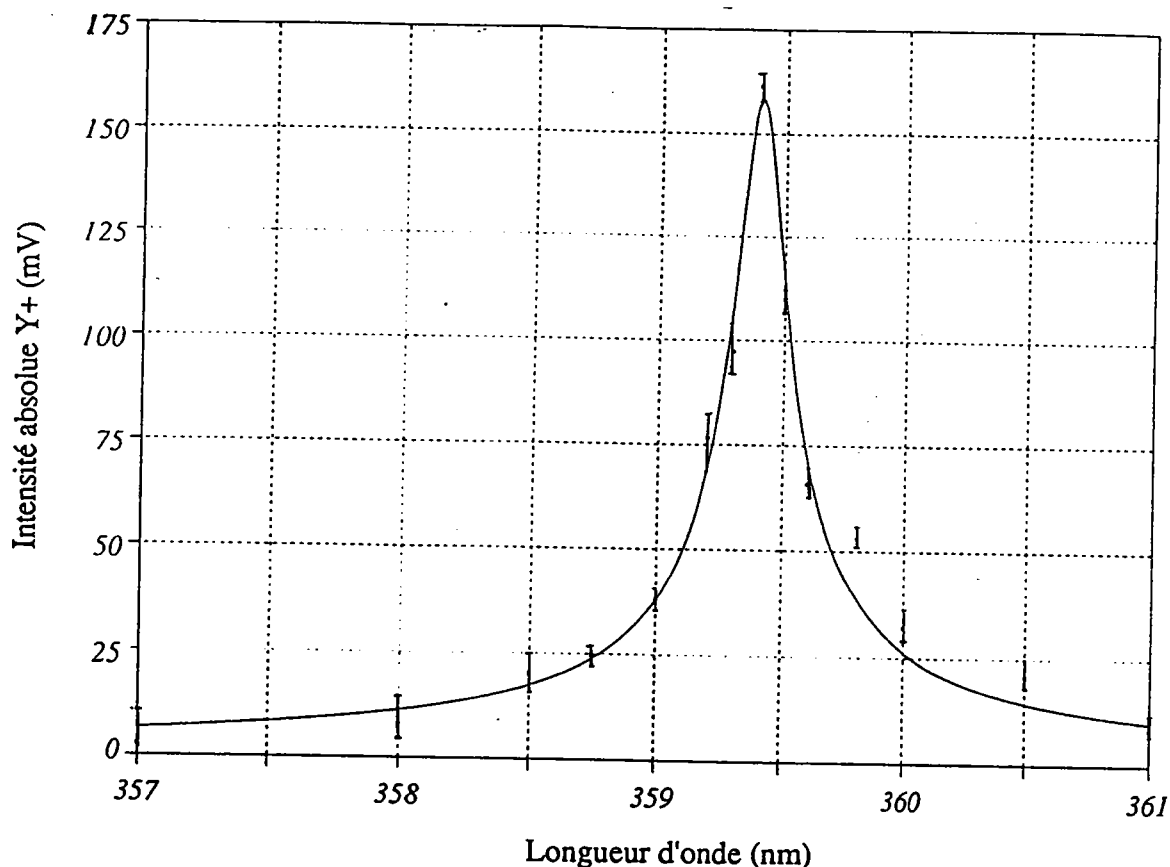
**Figure. 18** : Evolution du signal de l'ion  $^{52}\text{Cr}^+$  en fonction de la longueur d'onde

Nous constatons qu'à 357,9 nm et avec une énergie de 0,4  $\mu\text{j}$ , le spectre comporte uniquement le pic du chrome et aucun pic correspondant à la matrice D.H.B, ce qui n'était pas le cas aux autres longueurs d'ondes . Ainsi, les seuils de détection du chrome par un choix judicieux de longueur d'onde apparaissent meilleurs conformément aux travaux récents de Nogar et col /28/ qui ont obtenue un seuil de détection de l'ordre de 10 fg



*ii- Etude des effets de résonance pour l'ionisation de  
L'yttrium*

Après avoir mis en évidence l'effet d'exaltation sur le chrome nous avons appliqué le même travail sur d'autres éléments, en particulier l'yttrium. Cet élément présente une raie d'émission très intense à 359,4 nm dont l'état électronique correspond à  $(5s^2 4d^2, ^2D)$  /29/, sachant que son potentiel d'ionisation est de 6,5 eV. L'ionisation de cet élément se fait par absorption successive de deux photons . Comme pour le chrome, les effets de résonance sont mis en évidence et les résultats vont dans le même sens avec un seuil de détection beaucoup plus élevé de l'ordre de 200 ppm figure 20



**Figure. 20** : Evolution du signal de l'ion  $^{89}\text{Y}^+$  en fonction de la longueur d'onde

Ce phénomène nous a incité à appliquer l'effet de la résonance sur la formation des clusters. Dans ce contexte, une étude a été consacrée à l'analyse des oxydes de chrome dont nous allons exposer les résultats dans ce qui suit.

#### **d- Résultats expérimentaux de la R.I.S sur la formation des clusters**

Il est intéressant de souligner ici les motifs qui ont conduit à entreprendre la présente étude. Nous avons essayé de combler, au moins partiellement une lacune existant dans le domaine de la spectrométrie de masse des substances inorganiques: l'effet de la R.I.S sur la formation des clusters et en particulier sur la détermination de

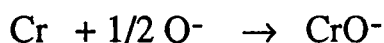
la valence du chrome. Dans des composés standards puis des poussières polyphasiques pour les quelles l'interprétation des spectres obtenus est rendue difficile par les effets de matrice . Cette approche peut ouvrir la voie de l'étude des substances complexes et notamment la détection des valences des métaux dans les tissus biologiques.

*i- Etude des composés standard*

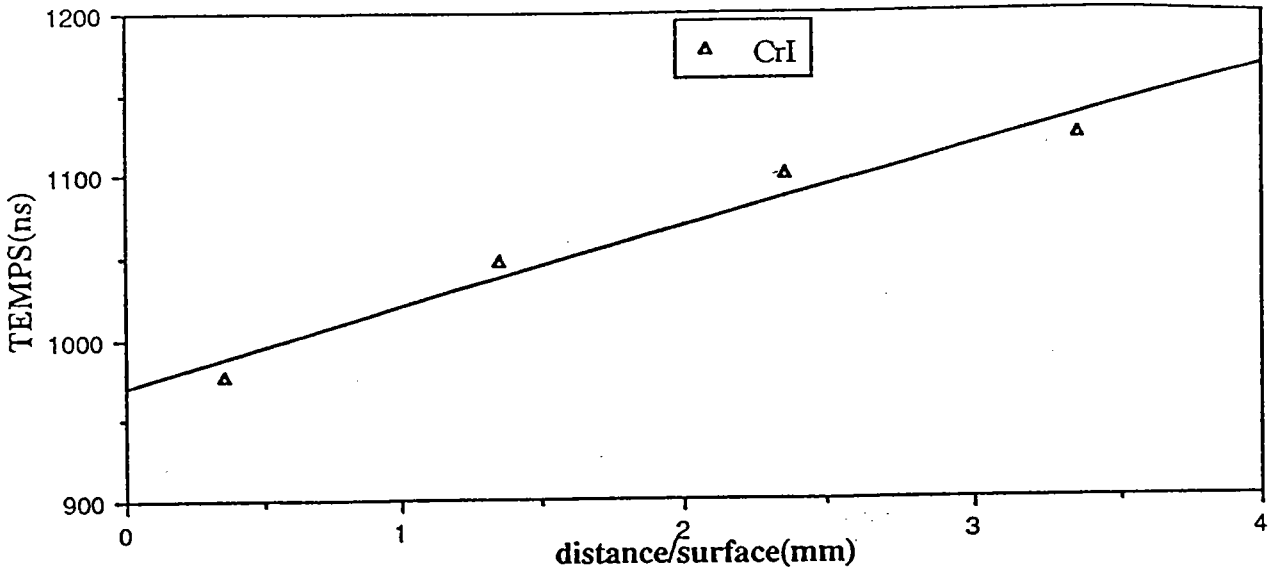
*α Etude en ions négatif s*

Les analyses réalisées en résonance sur les deux composés standard Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CrO<sub>3</sub> montrent d'emblée que les empreintes spectrales sont les mêmes que celles obtenus à 266 nm. Nous retrouvons sans exception les mêmes clusters oxygénés.

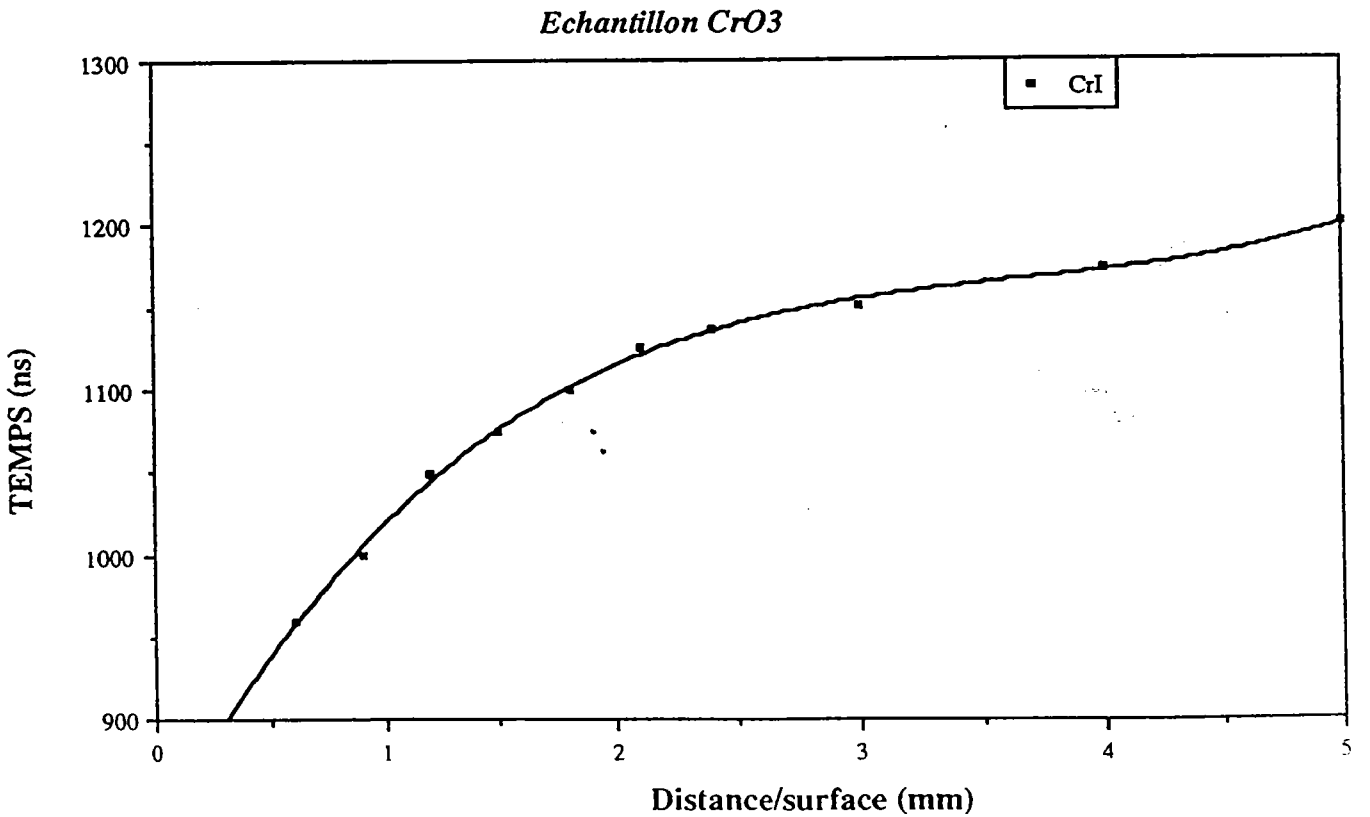
Nous allons maintenant essayer d'expliquer l'effet de la longueur d'onde sur la formation des ces mêmes espèces, en utilisant, toujours à titre d'exemple les spectres du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CrO<sub>3</sub>. Nous partirons de l'hypothèse qu'un microplasma est formé après l'impact laser et que ce dernier est constitué d'ions élémentaires ou clusters, de molécules neutres et d'électrons. Lors de la détente de ce plasma, un état gazeux est atteint pour lequel des réactions ion-molécule sont très favorisées. Nous pouvons donc considérer que les produits de ces réactions sont des particules de la première et de la deuxième génération. Nous avons montré en outre que les clusters primaires étaient les précurseurs des ions secondaires et issus d'une réaction majeure qui est :



Nous constatons d'une part que tout le processus d'agrégation des ions négatifs est régi par le neutre Cr et non pas comme on le pensait par l'anion  $\text{Cr}^-$ . Ce neutre présente une affinité électronique de l'ordre de  $(15,4 \pm 0,2 \text{ kcal})$  /30/ et d'après les travaux de B. Frieser /31/ effectués par CID l'anion  $\text{Cr}^-$  est une espèce assez stable ( $3d^5 4s^2$ ). Cependant nous n'avons jamais pu le détecter ni par LAMMA ni par FTMS (cf partie II chapitre 4) du fait de sa plus grande affinité protonique ( $340 \pm 3 \text{ kcal}$ ) /32/. De plus nous avons mené une étude permettant la détermination des espèces éjectées et leurs vitesses au niveau du microplasma en expansion. En effet, la technique utilisée, la spectroscopie d'émission, comme son nom l'indique, ne va rendre possible que l'étude des atomes ou molécules se trouvant dans un état électronique, vibrationnel ou rotationnel excité. Ces espèces émettent alors un rayonnement lumineux qui est détectable par le système d'acquisition. La limitation spatiale de cette détection vient du fait que le panache lumineux obtenu ne mesure que quelques millimètres de hauteur : les résultats sont caractéristiques de ce qui se produit près de la surface de l'échantillon. Ces mesures s'avèrent intéressantes, car, par extrapolation nous pouvons avoir de bonnes idées sur ce qui se passe au dessus du panache plasma. Ainsi nous avons mis en évidence la présence du neutre Cr à différentes tranches du plasma des composés  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{CrO}_3$  avec un laser KrF (248 nm) et une irradianance de  $10^8 \text{ W/cm}^2$  (figure 21). Ce résultat vient confirmer la formation de l'espèce Cr qui est liée à un phénomène thermique plutôt qu'à un processus photochimique à haute irradianance : la molécule excitée après absorption du photon U.V relaxe sans dissociation, l'énergie absorbée étant convertie en énergie rovibrationnelle, qui très vite se redistribue sur les molécules environnantes, provoquant une élévation brutale et locale de la température.



Positions temporelles du maximum d'intensité de CrI en fonction de la distance à la surface



Position temporelles du maximum d'intensité de CrI en fonction de la distance à la surface

Figure. 21

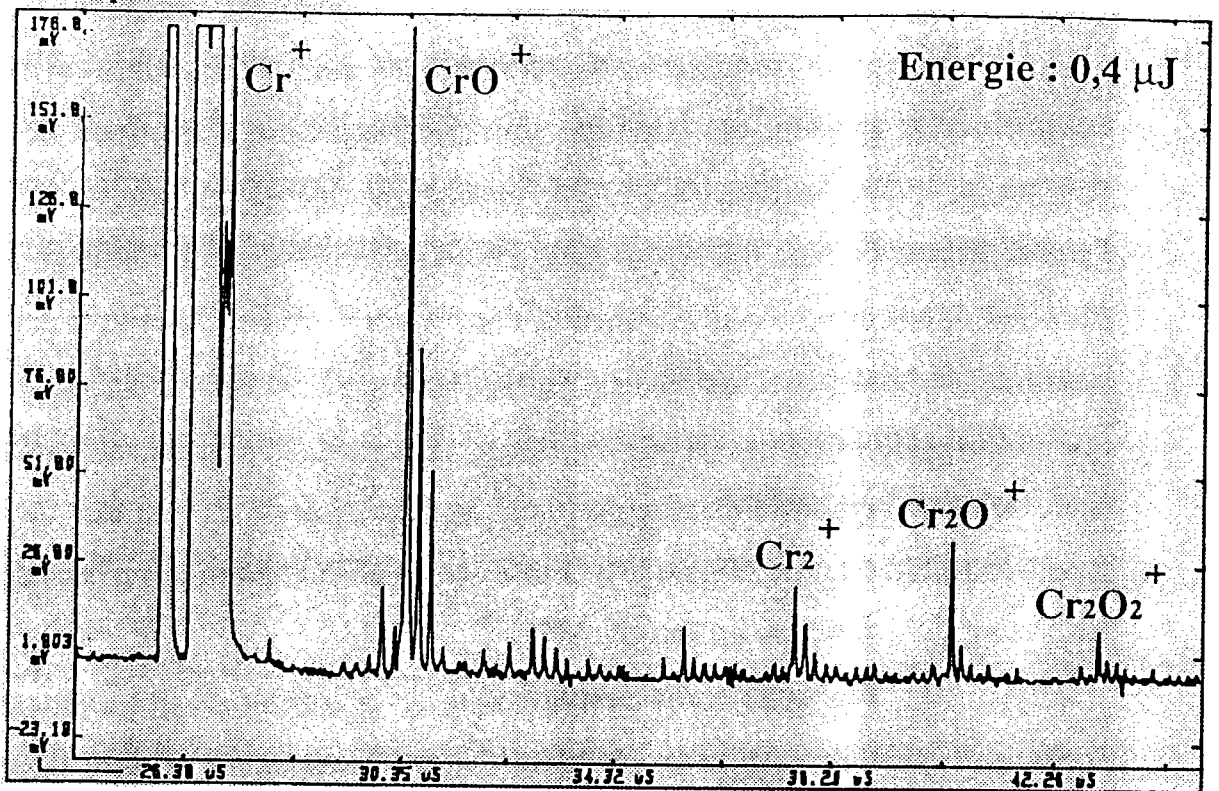
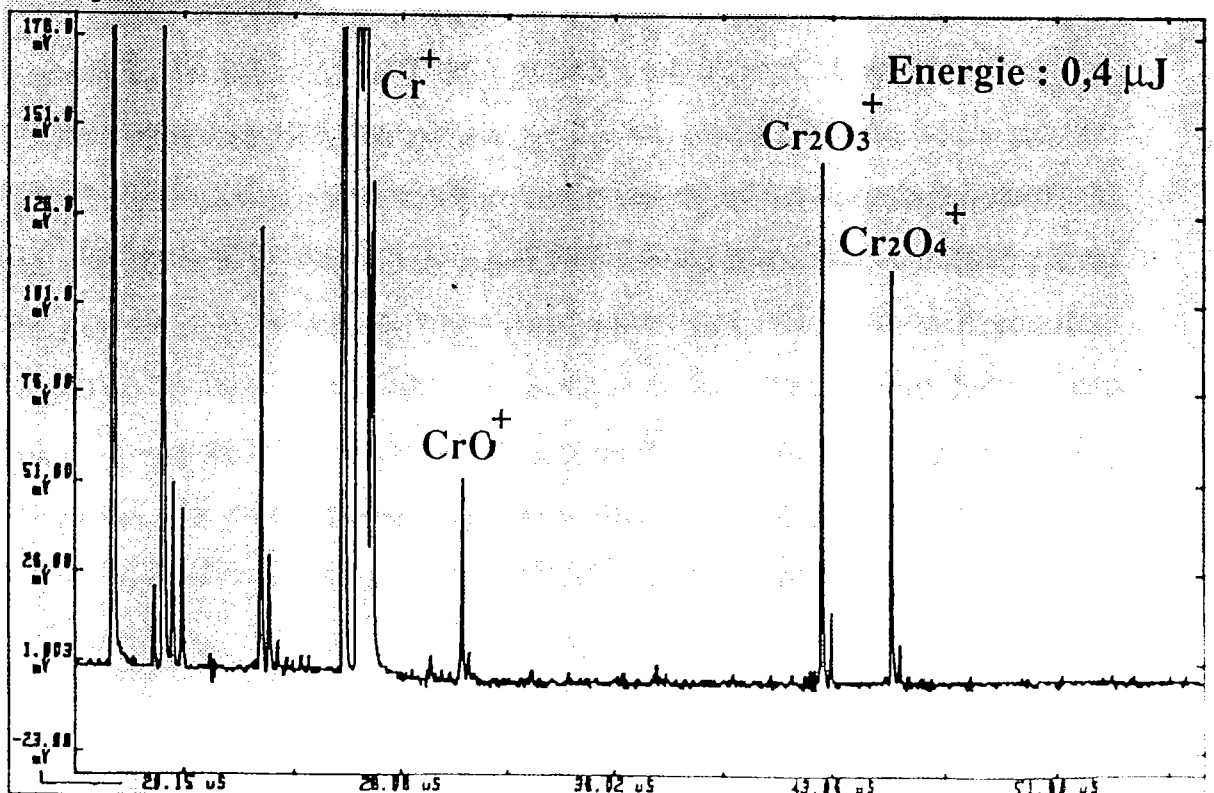
L'absorption successive de photons U.V dans cette zone entraîne alors un échauffement susceptible d'induire une décomposition thermique de la molécule suivant la liaison la plus faible. Par conséquent lorsqu'on irradie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CrO}_3$  l'atome neutre Cr sera toujours produit par ce mécanisme thermique qui serait encore plus dominant aux plus grandes longueurs d'onde utilisées (266 et 357,9nm) /54/. Comme Cr neutre est l'espèce précurseur qui forme les clusters de la première génération., cela montre clairement que l'effet de la longueur d'onde ne peut pas se manifester en ions négatifs.

Sachant qu'en ionisation résonante la formation de  $\text{Cr}^+$  est très favorisée même à de très faible énergie,(figure 19) nous avons réalisé une étude en ions positifs.

### *$\beta$ Etude en ions positifs*

Par cette étude systématique de la formation des clusters du chrome après ionisation résonante en ions positifs, nous sommes en mesure de comparer les états d'oxydation du CrIII et CrVI par simple analyse des spectres des ions positifs des deux composés, sans passer par la méthodologie (figure 22).

A 357,9 nm (3,47 eV) il est connu que le rendement d'ionisation diminue par rapport à 266 nm(4,66 eV). C'est pourquoi, il était nécessaire de vérifier qu'à très faible et très forte irradiance les spectres étaient toujours différents de ceux obtenus à 266nm. En particulier à 266 nm le spectre de masse de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est caractérisé uniquement par la formation de  $\text{CrO}^+$ . Par contre, lors de l'ionisation résonante à 357,9 nm, on distingue deux cas de figure, puisque les possibilités de recombinaison et de réaction ions-molécules compétitives sont fonction de l'énergie déposée sur l'échantillon. Nous allons tenter de comprendre l'influence du facteur énergie sur la formation de ces clusters.

Composé :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Composé :  $\text{CrO}_3$ Figure. 22 : Spectre LAMMA de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{CrO}_3$  en mode résonant

*\* à faible énergie laser*

Le spectre du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à  $1,6 \mu\text{j}$  (figure 23) est caractérisé par la formation de l'ion dimère  $\text{Cr}_2^+$  et également une forte intensité de l'ion  $\text{Cr}^+$ . En 1985 D.Russell /31/ a mis en évidence par FTMS en impact électronique la grande réactivité de  $\text{Cr}^+$  et montre que les clusters formés à partir de la molécule  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  étaient issus des réactions ions-molécules en chaîne entre  $\text{Cr}^+$  et le neutre  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . En 1990 le même auteur remarqua que l'abondance de l'ion dimère  $\text{Cr}_2^+$  était proportionnelle à l'intensité de  $\text{Cr}^+$ . En se basant sur les données cristallographiques de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui montrent clairement que les 2 atomes de chrome ne sont pas liés directement mais sont entourés par six atomes d'oxygène (coordination 6), on relate la formation de  $\text{Cr}_2^+$  comme étant le résultat d'une recombinaison suivante :  $\text{Cr}^+ + \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2^+$

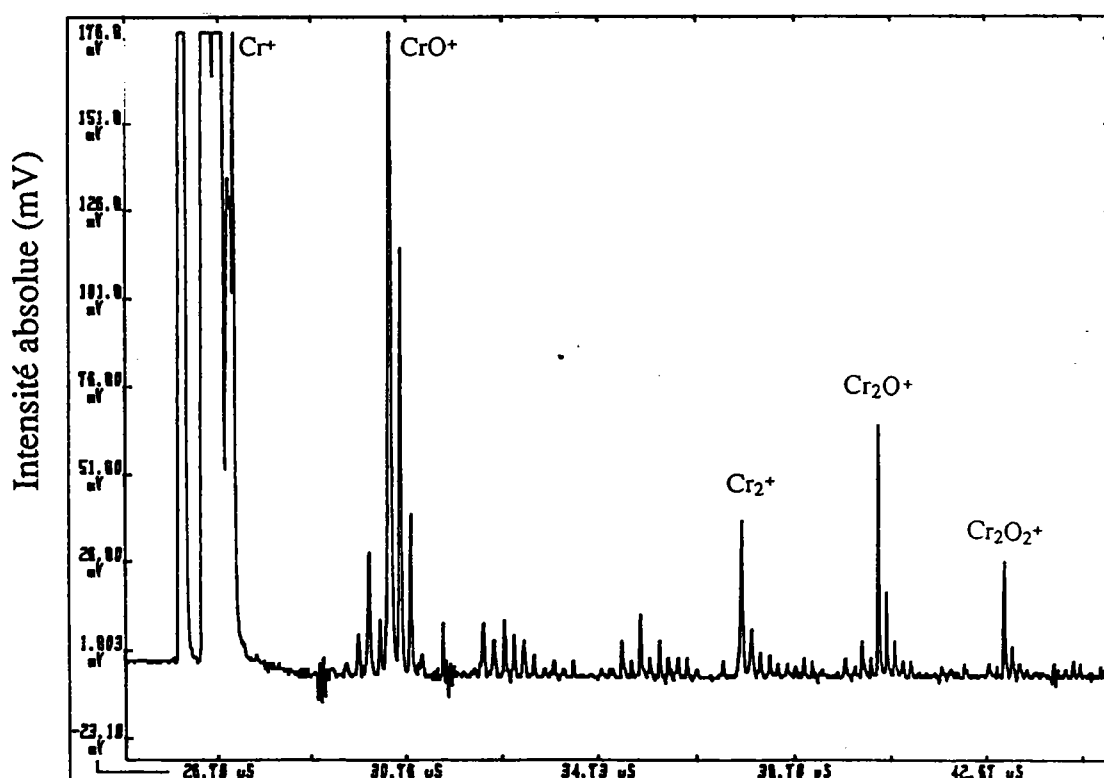


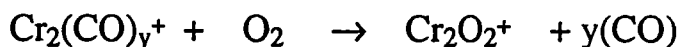
Figure. 23 : Spectre d'ions positif du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à  $1,6 \mu\text{j}$



La réactivité de  $\text{Cr}^+$  est si grande que l'on peut expliquer aussi la formation de  $\text{CrO}^+$  par la réaction ion-molécule entre  $\text{Cr}^+$  et l'oxygène atomique :



En 1989 Takahara /34/ a déterminé par calcul théorique l'énergie de dissociation de la liaison  $\text{Cr-O}^+$  ( $57 \pm 3$  kcal/mol) et les courbes des énergies potentielles. Ces dernières montrent que l'ion  $\text{CrO}^+$  se dissocie suivant la réaction :  $\text{CrO}^+ \rightarrow \text{Cr}^+ + \text{O}$ . Nous pouvons donc considérer que le dimère  $\text{Cr}_2^+$ , une fois formé réagit à son tour avec l'oxygène atomique pour donner  $\text{Cr}_2\text{O}^+$  que nous avons détecté pour la première fois pour le composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . De fait la réactivité de  $\text{Cr}_2^+$  a été étudiée par D. Russell /35/. Ainsi, il expliqua la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_2^+$  par des réactions d'échange de ligand avec l'oxygène de la façon suivante :



Nous avons également observé ce cluster. En se basant sur l'hypothèse D. Russell on peut donc imaginer que l'ion  $\text{Cr}_2^+$  formé possède une énergie telle que des relaxations énergétiques par collision avec des molécules d'oxygène lors de la détente du microplasma favorisent la réaction ion-molécule suivante :



Cette explication est compatible avec les travaux de Jacobson et Freiser /36/ qui ont observé les mêmes réactions pour les ions dimères et trimères de Fe et Co.

**\*\* à Forte énergie laser**

Contrairement à ce que nous avons observé à faible énergie, l'intensité de l'ion  $\text{Cr}^+$  est moins importante à haute énergie. Nous avons constaté que l'ion dimère  $\text{Cr}_2^+$  ainsi que  $\text{Cr}_2\text{O}^+$  n'étaient pas détectés. De plus l'intensité de  $\text{Cr}_2\text{O}_2^+$  est beaucoup plus importante. A cette énergie, on a pu former l'ion  $\text{Cr}_2\text{O}_3^+$  qui n'a jamais été observé auparavant lorsqu'on ionisait le composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  avec une longueur d'onde non résonante. Par ailleurs D.Russell /35/ a montré par impact électronique que les clusters  $\text{Cr}_2\text{O}_3^+$  ainsi que  $\text{Cr}_2\text{O}_4^+$  sont issus des réactions ions-molécules de  $\text{Cr}_2\text{O}_2^+$  avec l'oxygène avec différentes vitesses de réaction

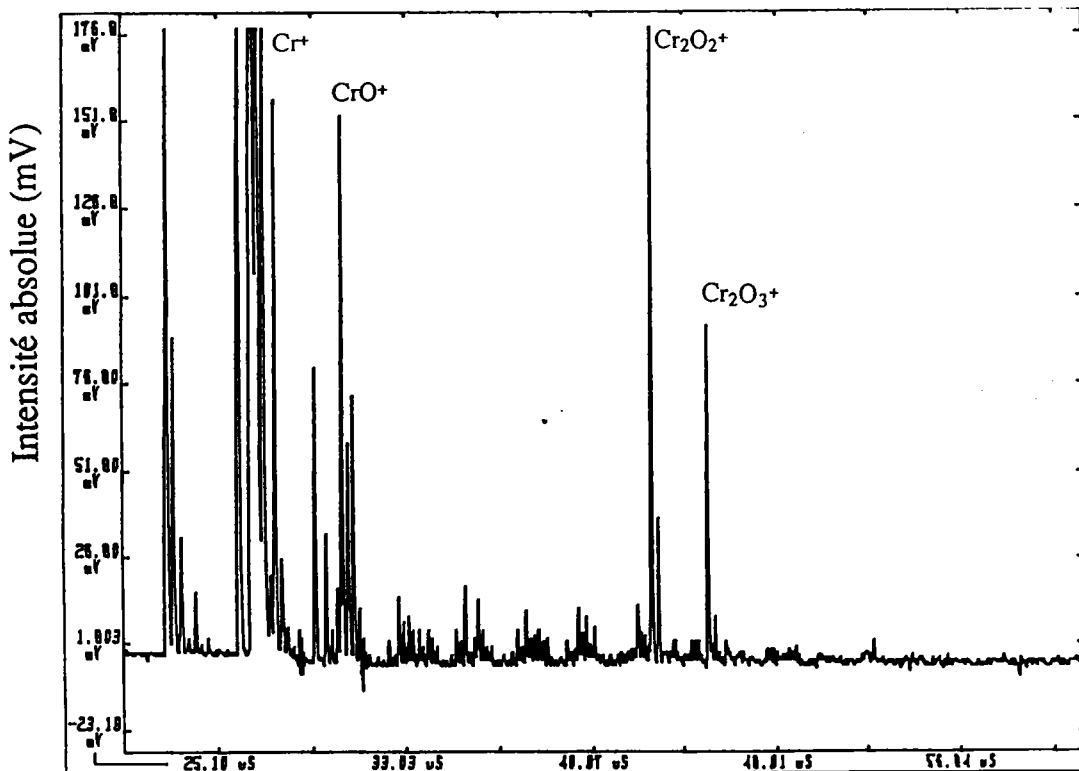
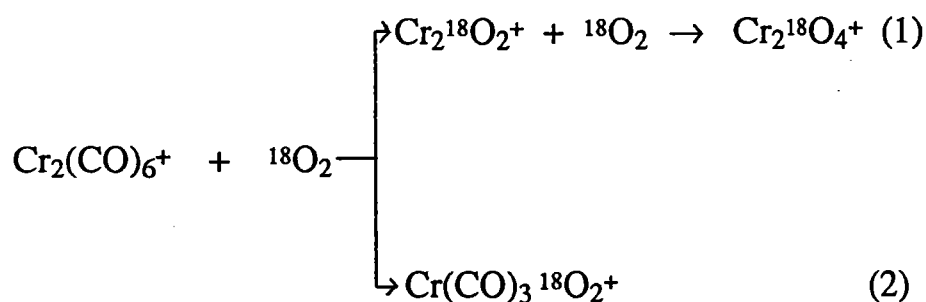
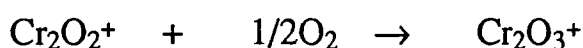


Figure. 24 : Spectre d'ions positif du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à 5 fois  $1.6\mu\text{j}$

D.Russell confirme la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_4^+$  en faisant réagir dans la cellule du spectromètre FTMS le cluster  $\text{Cr}_2(\text{CO})_6^+$  avec de l'oxygène enrichie. Au lieu d'obtenir la masse 168 correspondant à  $\text{Cr}_2\text{O}_4^+$  il obtient la masse 176 ( $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_4^+$ ), ainsi il proposa la réaction ion-molécule suivante:



L'identification de ces clusters enregistrés à haute énergie s'avère très importante puisque elle vient confirmer tout ce que nous avons énoncé ci-dessus, tant qu'il est vrai qu'à haute température (énergie du laser élevée) toutes sortes d'ions de décomposition sont possibles avec recombinaison pour former des espèces plus stables. On peut donc expliquer la formation des espèces ioniques  $\text{Cr}_2\text{O}_2^+$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3^+$  par le fait que, lors de l'ablation laser à forte énergie, la décomposition est telle que le plasma est riche en oxygène et par conséquent le dimère  $\text{Cr}_2^+$  se recombine avec l'oxygène pour former le clusters  $\text{Cr}_2\text{O}_2^+$  avec une intensité plus importante. Une fois ce cluster formé il réagit à son tour avec l'oxygène pour former le cluster  $\text{Cr}_2\text{O}_3^+$ . de la façon suivante :



Pour le cas du composé  $\text{CrO}_3$  le mécanisme de formation des clusters est tout à fait différent puisque nous avons montré qu'à faible énergie c'est le neutre  $\text{CrO}_3$  qui est l'espèce responsable de la solvataion des clusters de la première génération (figure 22).

## CONCLUSION

Sur la base de ces observations, il est possible de tirer une hypothèse essentielle étant bien sûr que la formation de toutes ces espèces ioniques est rationalisée par des réactions ions-molécules entre les particules précurseurs. Comme on l'a montré en ions négatifs la particule précurseur est le neutre  $\text{Cr}$  et sa formation est régie par un effet thermique, c'est pourquoi lors qu'on travaille à n'importe quelle longueur d'onde on formera toujours les mêmes espèces et par conséquent l'effet de la longueur d'onde n'est pas marqué.

En ions positifs la particule précurseur est l'ion  $\text{Cr}^+$  et de ce fait lorsqu'on ionise avec une longueur d'onde résonante on favorise beaucoup la formation de cet ion et donc la différence est nette par rapport à l'ionisation non résonante.

De plus il est clair que les spectres enregistrés à faible énergie suffisent amplement pour caractériser sans équivoque un oxyde de chrome.

Cette étude par ionisation résonante a été compléteé par un travail sur la stabilité des clusters formés permettant d'apporter des informations supplémentaires sur les espèces considérées.

*Chapitre 4 F.T.M.S. et Théorie*

### III ETUDE PAR F.T.M.S ET CALCUL THÉORIQUE DES MECANISMES ET STABILITÉS DES CLUSTERS

#### Introduction

Il est donc nécessaire d'élucider les mécanismes de formation des clusters, et plus précisément de savoir quelles sont les molécules neutres présentes au sein du plasma où il y'a atomisation et ionisation des produits d'où l'intérêt d'une étude systématique par FTMS /37/38/. En effet, une des particularités de cette technique est sa capacité à piéger les ions, et à les faire réagir avec un gaz ou des neutres tout en contrôlant la pression. Ce genre d'expérience nous permet de définir la structure des ions ainsi que leur stabilité /39-46/. Ainsi, en faisant varier le délai entre l'ionisation et la détection des ions on peut déterminer la durée de vie des espèces formées et par conséquent une stabilité respective /47-50/. Un autre aspect de la question consiste à confirmer ce que nous avons observé par LAMMA : l'effet de l'eau de syncristallisation et plus précisément l'effet de l'oxygène sur la formation des clusters. Cette technique s'y prête puisqu'on opère avec un vide très poussé ( $10^{-9}$  mbar au lieu de  $10^{-6}$  mbar).

Afin d'obtenir des informations expérimentales, qui puissent clairement établir ou infirmer la validité des résultats établis par LAMMA, nous avons entrepris un ensemble d'expériences consacrées au comportement des clusters en fonction du temps et suivant l'irradiance déposée sur l'échantillon. En se basant sur les données par cette technique FTMS, nous sommes parvenus tout d'abord à décrire l'effet de l'oxygène sur la formation des clusters, puis à distinguer l'état d'oxydation du chrome en ions négatifs, l'effet de l'irradiance sur la formation des clusters de haute masse. Nous avons enfin montré la stabilité relative de  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$ . A ce stade de l'étude, il nous a paru nécessaire de procéder à des calculs afin d'avoir accès à des données théoriques relatives de ces espèces

chose que nous n'avons pas trouvée dans la littérature. C'est pourquoi le présent travail a été consacré à l'étude de la stabilité et des mécanismes de formation de ces espèces.

## A- Etude par microsonde FTMS

### a- repérage des états d'oxydations

Afin de mettre en évidence les stabilités et les mécanismes des clusters formés nous avons repris le programme développé à l'aide de la microsonde laser LAMMA pour déterminer le degré d'oxydation du chrome.(chapitre 1)

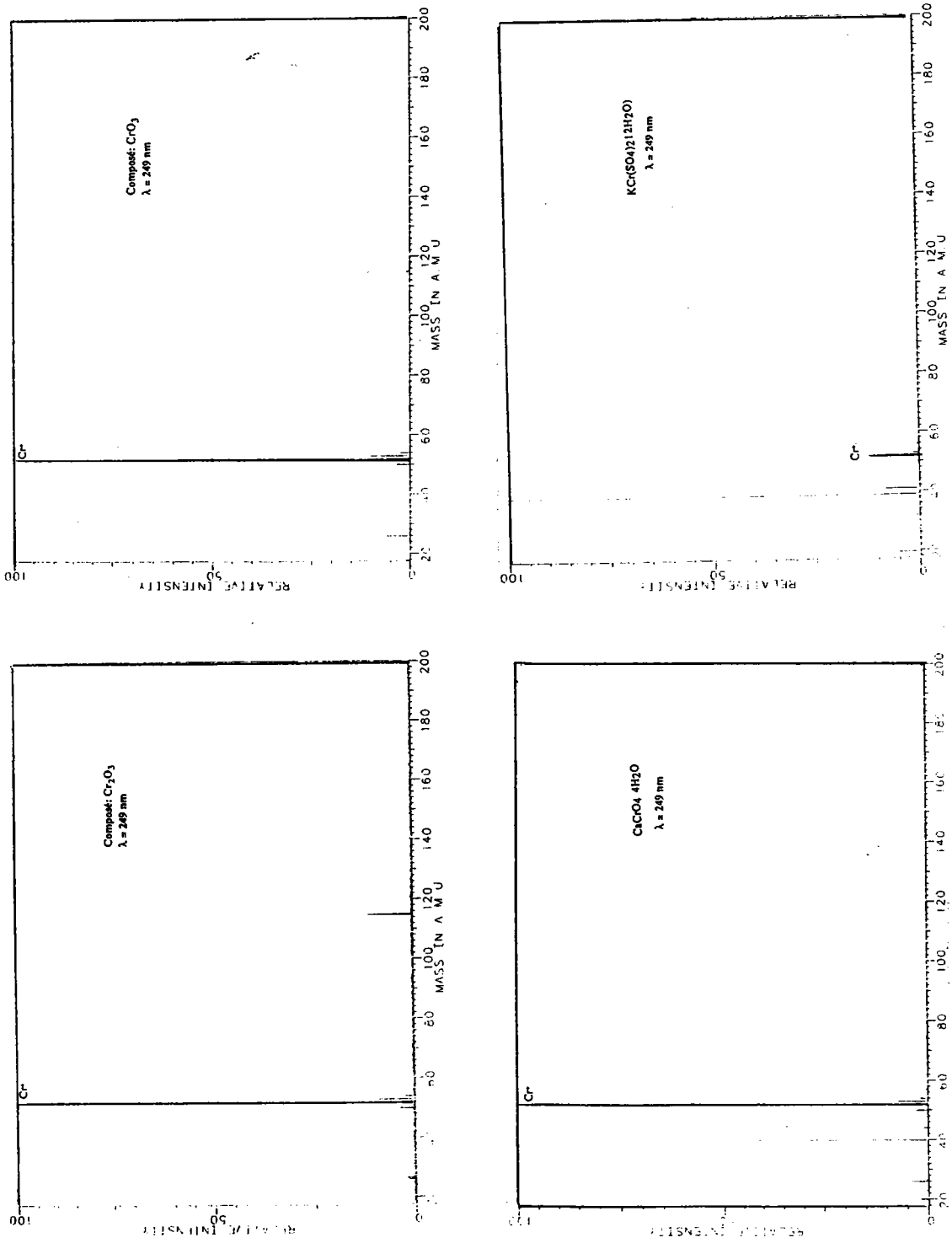
Comme nous l'avons dit dans ce chapitre, les molécules ont été sélectionnées sur la base des deux critères suivant :

- oxydes de chrome de valence différente contenant peu et beaucoup d'oxygène
- sel de chrome hydraté de valence différente.

Partant de ce postulat, nous avons donc retenus les molécules suivantes ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et ( $\text{CaCrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) composées d'un nombre d'oxygénés sensiblement différent. Ceci nous a conduit à élaborer des séries d'analyse en ions positifs et négatifs à une longueur d'onde proche de celle utilisé en LAMMA c'est à dire 248 nm.(laser excimère :KrF)

#### *i- Ion positif*

Dans cette étude, nous sommes parvenus à mettre en évidence l'effet de l'oxygène. En effet avec ce mode d'analyse, aucun clusters n'a été détecté sauf l'ion  $\text{Cr}^+$  (figure 25). Cela est du vraisemblablement au vide poussé dans la cellule du FTMS et au délai d'excitation des ions qui est relativement long (100ms).



**Figure. 25 :** Spectres FTMS en mode positif qui montre l'effet de l'oxygène sur la formation des clusters



- en ce qui concerne le premier facteur, comptenu du vide poussé au moment de la formation du microplasma par ablation laser , puis de sa détente une bonne part de l'oxygène présent est pompé et par conséquent la réaction d'agrégation suivante n'aura pas lieu (le facteur de fréquence de cette réaction devient très faible)



- quant au second facteur, le délai de 100ms peut favoriser l'ejection des quelques clusters présents hors des cellules sans doute à cause de leur énergie interne.

En résumé, des essais complémentaires devront être réalisés avec un apport plus important d'oxygène et variation du délai avant l'excitation des ions en vue d'une détection éventuelle des clusters.

### *ii- Ion négatifs*

L'étude systématique des ions négatifs (détection des séries de clusters). nous a permis de confirmer la relation déjà établie par LAMMA (chap1 partie II) entre la stoechiométrie du chrome et la serie des clusters détectés

Contrairement à ce que nous avons rencontré en ions positifs, on a pu détecter des clusters anioniques mais avec des abondances très faibles par rapport à ceux formés dans le LAMMA.

Une comparaison attentive des deux modes d'analyse révèle que l'ampleur de cette variation est essentiellement régie par la concentration en oxygène et par sa forme (ionisé ou neutre). Par exemple selon la présence d'une quantité assez importante d'eau de syncristallisation on a pu détecter l'ion  $\text{CrO}_4^-$  ( figure 26) pour la molécule  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  et non  $\text{CrO}_3$ . Ce résultat confirme les travaux effectué par LAMMA /55/.

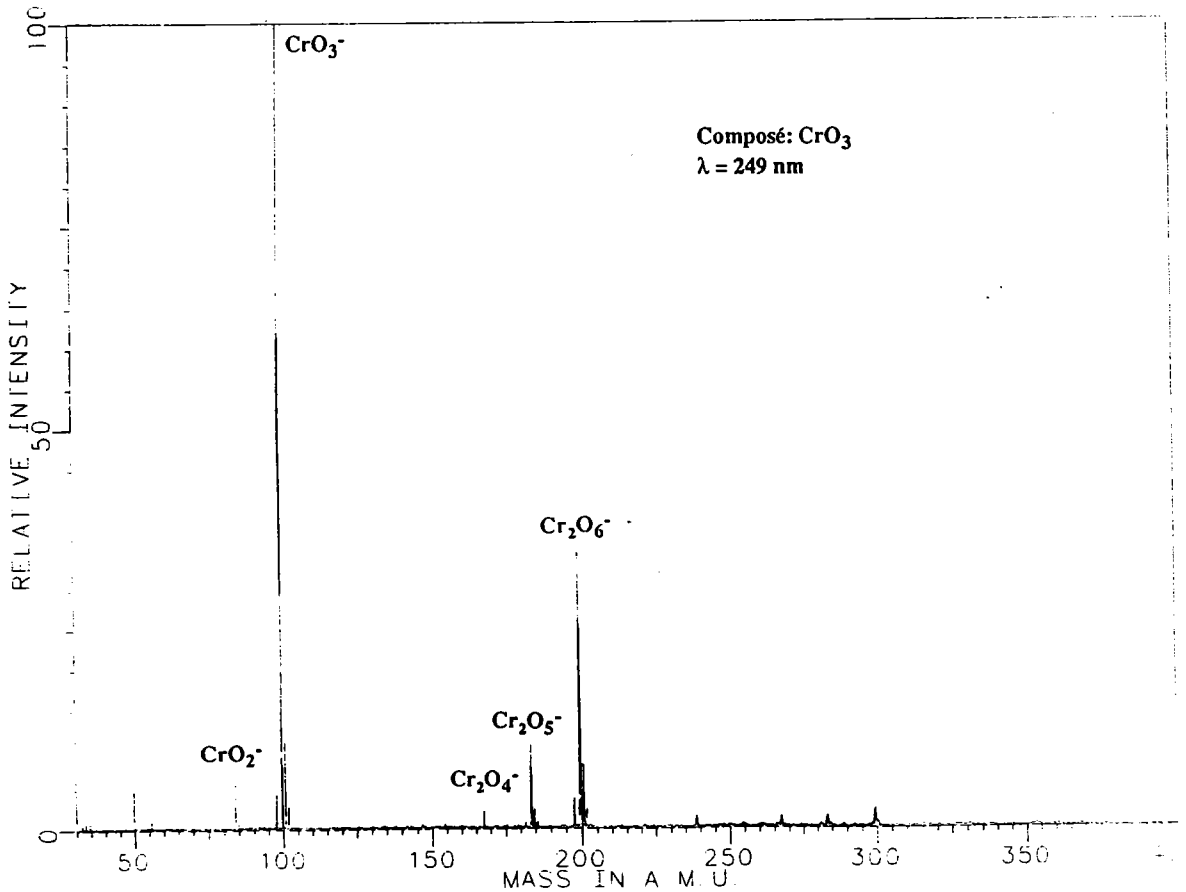
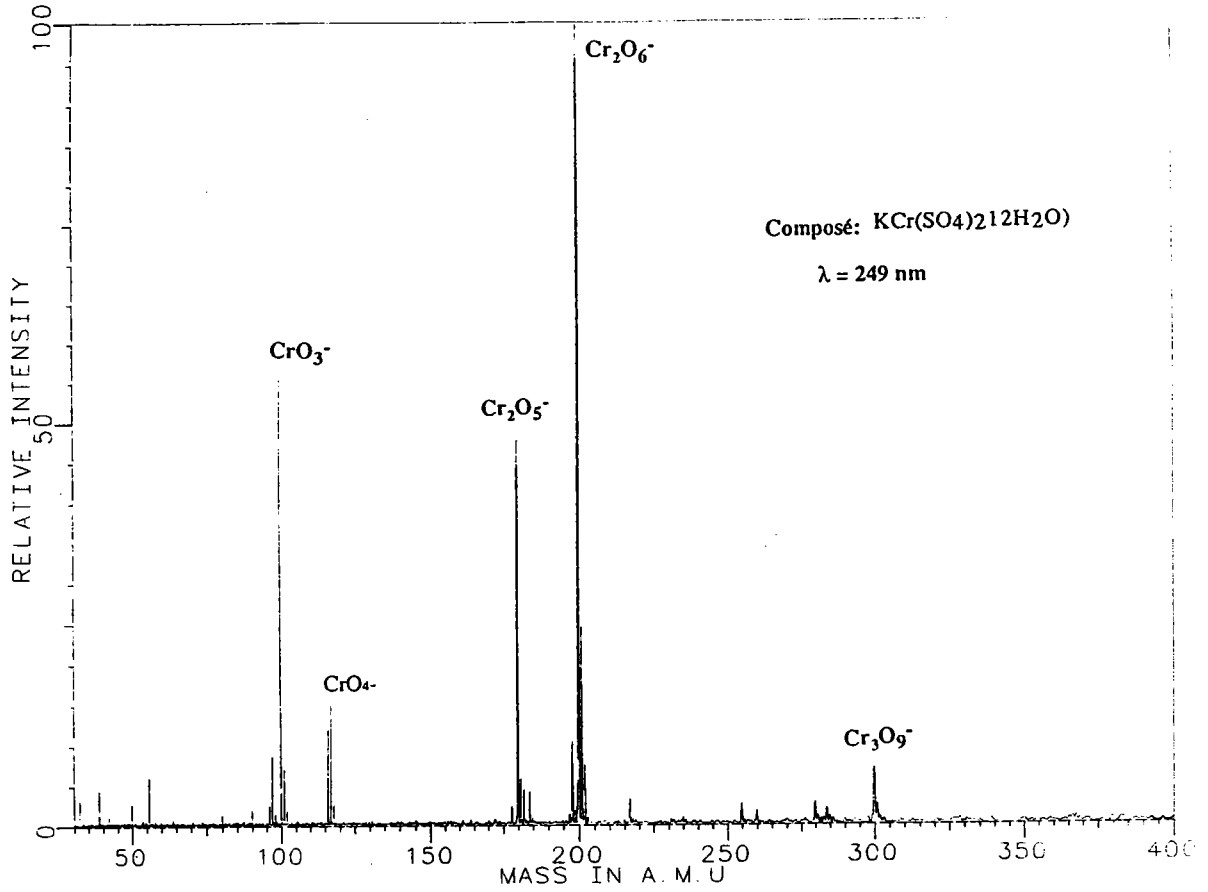


Figure. 26 : Spectre FTMS en mode négatif qui montre l'effet de l'eau sur la formation de  $\text{CrO}_4^-$

Compte tenu des données relevées dans cette étude avec celles de la microsonde LAMMA, les variations observées ici sont aux mieux, compatibles avec les hypothèses qui ont été émises précédemment. Ces résultats illustrent donc bien l'effet marqué de l'oxygène.

Par rapport aux objectifs qui ont précédé ce travail il s'avère que cette technique est effective pour la mise en évidence des deux degrés d'oxydation du chrome. Cependant il reste un énorme travail vis à vis de la production en quantité suffisante des clusters significatifs. Il conviendra en particulier de faire varier plusieurs facteurs afin d'affiner cette méthode. Parmi ces facteurs nous avons entrepris tout d'abord l'étude de la variation de l'irradiance et du délai avant l'excitation.

#### **b- effet de la variation de l'irradiance**

Pour cette étude, nous nous sommes servis du système de la variation de l'irradiance installé sur le banc optique du FTMS. En premier lieu nous avons retenu  $\text{CrO}_3$  pour la simple raison qu'il donne des clusters de haute masse dans les conditions standard de la microsonde FTMS.

Contrairement à ce que nous avons observé par LAMMA, les résultats obtenus ici indiquent que les clusters de haute masse sont formés à faible irradiance alors qu'à forte irradiance seul l'ion  $\text{CrO}_3^-$  est détecté (figure 27a et 27b). Eyler et coll /51/ ont montré que la formation des clusters de haute masse de l'or dépendaient fortement de l'énergie du laser. Ils constatent également qu'à faible énergie, ils ont tendance à former des clusters de plus haute masse lesquels sont complètement absents lorsqu'il utilise une très forte énergie. Il explique cela

par l'énergie interne des clusters. Par contre B.S.Freiser /52/ impute ce même phénomène par un effet de matrice et ce à partir de clusters issus de l'ionisation d'oxydes d'argent.

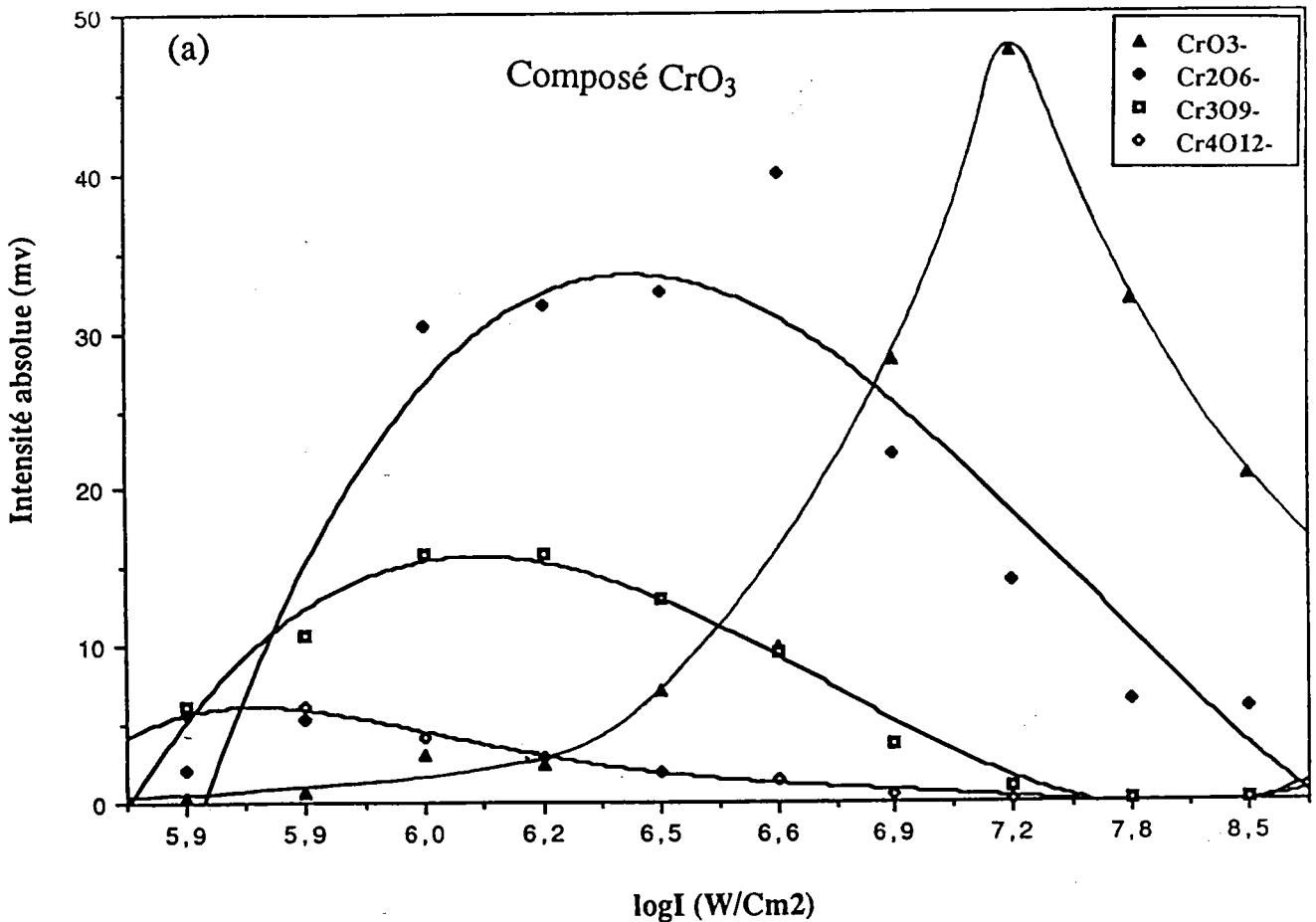
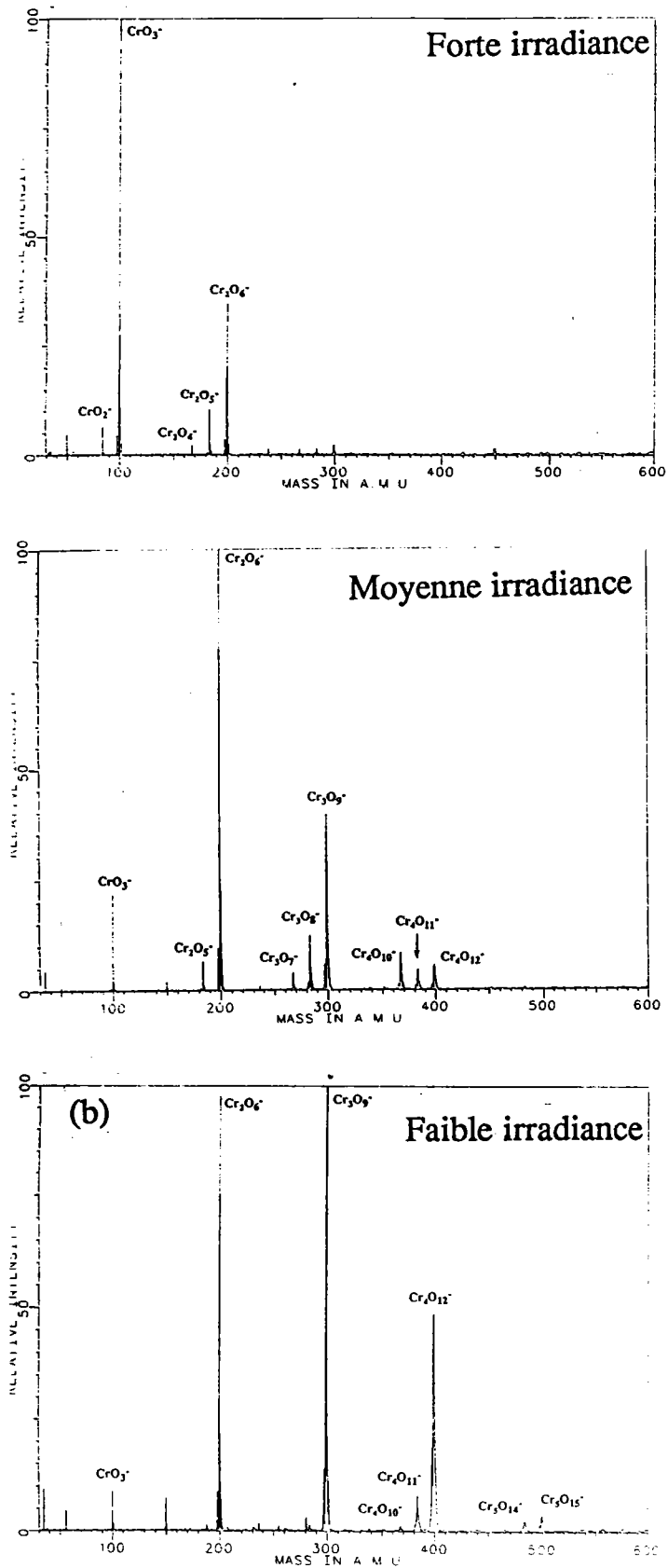
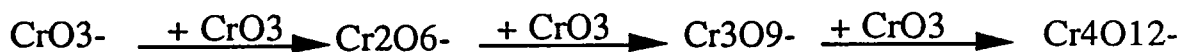


Figure. 27a : l'effet de l'irradiance sur la formation des clusters de haute masse pour le composé  $\text{CrO}_3$



**Figure. 27b :** Spectre FTMS en mode négatif de  $\text{CrO}_3$  à des irradiances différentes

Nous penchons plutôt vers la première hypothèse par le fait que les clusters de haute masse acquièrent une très grande énergie interne au moment de leur formation. Ils se dissocient alors en clusters plus petits pour donner finalement  $\text{CrO}_3^-$  suivant la réaction en chaîne suivante :



Ce mécanisme confirme bien ce que nous avons énoncé dans le chapitre 2 de la deuxième partie, c'est à dire la solvation par le neutre  $\text{CrO}_3$ .

De plus, nous avons effectué un calcul de masse exacte sur un pic de masse  $m/z$  180 qui correspond au cluster  $\text{SO}_3\text{CrO}_3^-$ , cluster se formant régulièrement après irradiation laser de l'alun de chrome ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ). Ce calcul de masse exacte vient vérifier le mécanisme de formation de ce clusters et montre qu'il s'agit bien d'une recombinaison entre  $\text{SO}_3^-$  avec le neutre  $\text{CrO}_3$  (figure 28). et que l'hypothèse émise par microsonde LAMMA est confirmée (partie II chapitre 2).

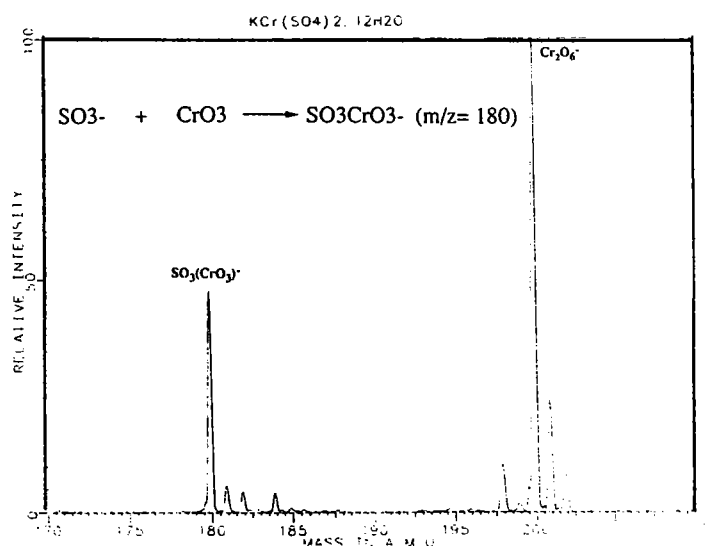


Figure. 28 : Spectre d'ions négatifs calibré

### c- Etude de la stabilité de $\text{CrO}_2^-$ et $\text{CrO}_3^-$

Nous avons porté notre attention sur l'étude de la stabilité des clusters dite de la première génération ( $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$ ). Cette stabilité a été déterminée en faisant varier le délai avant l'excitation des ions cela peut se traduire par une certaine durée de vie. Nous n'avons pas étudié le  $\text{CrO}^-$  pour la simple raison que nous ne l'avons pas détecté peut être à cause de sa plus grande instabilité. Au vu des résultats (figure 29 et 30), il apparaît que le cluster  $\text{CrO}_3^-$  est beaucoup plus stable que  $\text{CrO}_2^-$ . Cela est justifié par le fait qu'après un temps de 10 secondes on arrivait à détecter encore le  $\text{CrO}_3^-$ . Par contre au delà de 1 seconde le  $\text{CrO}_2^-$  n'est plus dans la cellule. Ce phénomène a été observé et vérifié en étudiant deux composés différents ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{CrO}_3$ ).

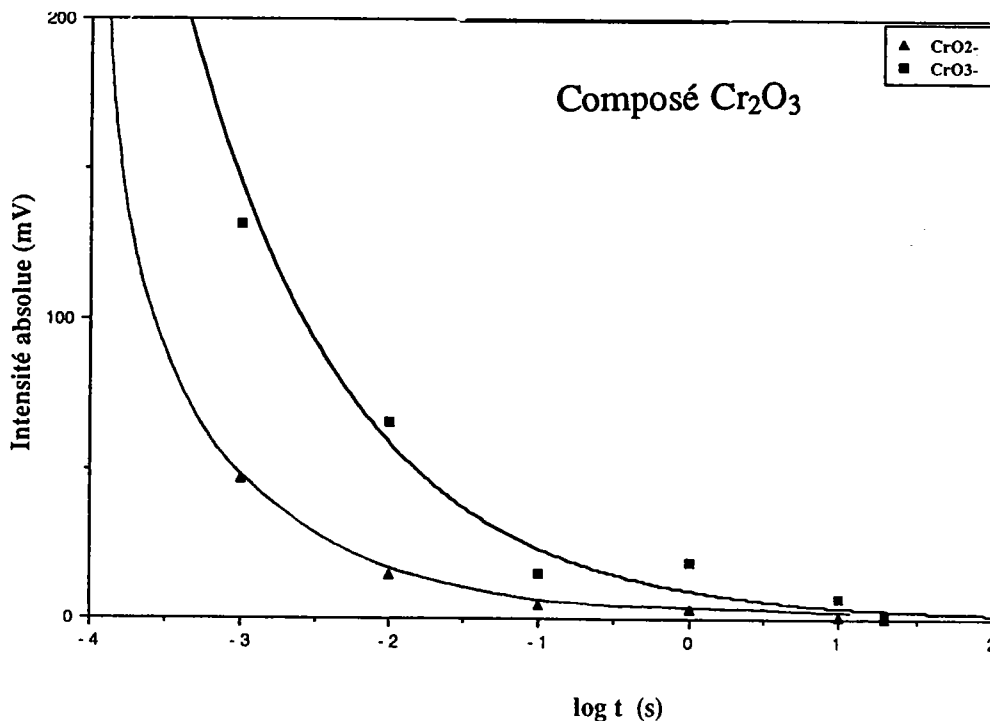
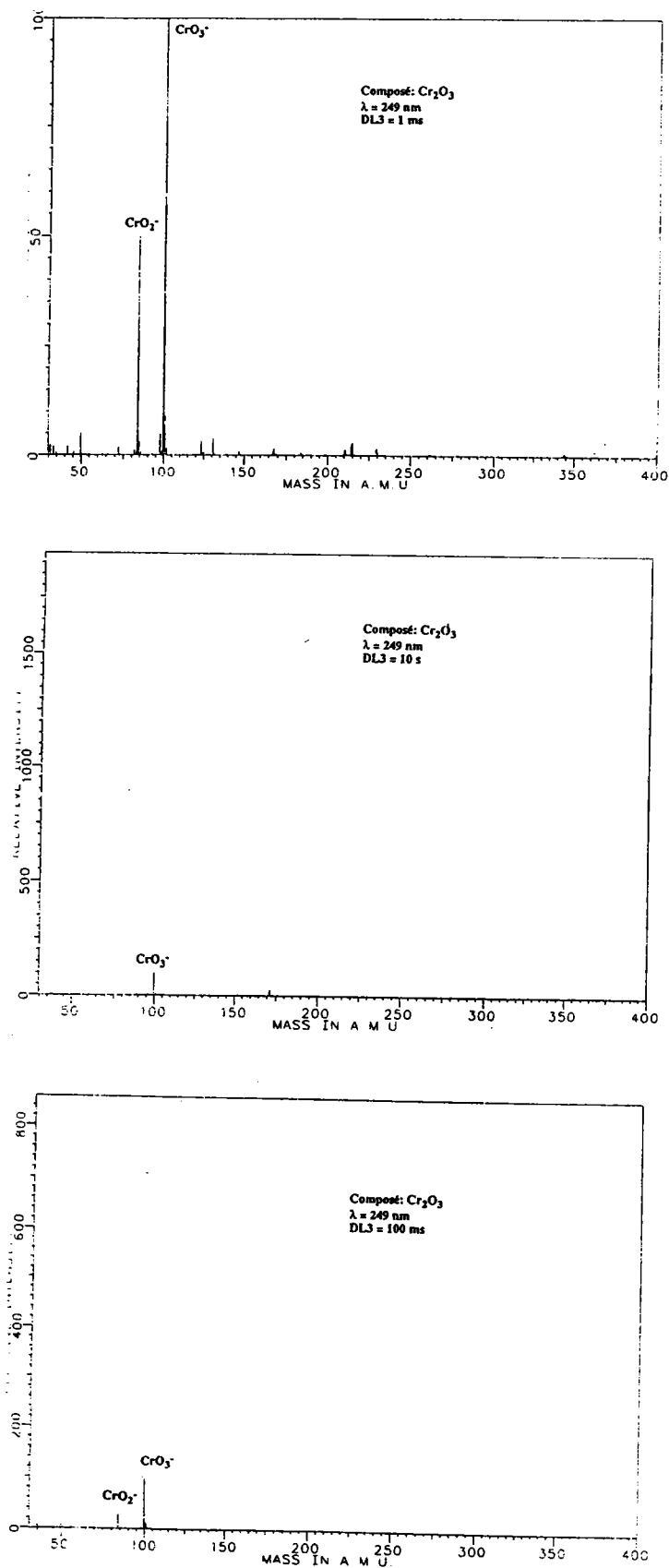


Figure. 29 : Evolution des intensités de  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$  en fonction du temps d'excitation



**Figure. 30 :** Spectre FTMS en mode négatif de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à différents temps d'excitations



## **B ETUDE THEORIQUE**

### **Introduction.**

Par désorption laser ou dans l'émission ionique secondaire des petits clusters ionisés  $X_n^\pm$  sont fréquemment formés. Ceci se caractérise en générale par l'existence d'alternances dans les intensités d'émission des ions avec renforcement de certains d'entre eux ayant une parité donnée . On trouve une plus grandes stabilité pour ces clusters en fonction de la parité de n (n impaire) quelle que soit la charge (positive ou négative). Toutefois, ce phénomène d'alternance ne peut pas être observés sur des clusters hétéronucleaires de type  $Cr_xO_y^-$ . Lorsque ces derniers sont formés par désorption laser des oxydes de chrome, cette alternance est tout à fait aléatoire et dépend de l'état d'oxydation du chrome dans la molécule irradiée (voir l'empreinte spectrale chapitre 1) . En effet, on a remarqué que la formation de ces clusters était régie par la stabilité des clusters de la première génération :  $CrO^-$ ,  $CrO_2^-$  et  $CrO_3^-$  et aussi par la présence de molécules neutres très réactives /55/ par exemple  $CrO_3$ . C'est la raison qui nous a amenés à faire une étude théorique afin de mieux comprendre ces phénomènes. Comme les systèmes présents ont un caractère très complexes, il nous a paru judicieux dans une première étape de faire une étude de la structure électronique et géométrique des clusters  $CrO^-$ ,  $CrO_2^-$  et  $CrO_3^-$ . L'étude géométrique comprendra une étude des angles et des distances d'équilibre alors que l'étude électronique portera sur la multiplicité, l'énergie de liaison ainsi que l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée ou "HOMO".

### a- Choix de la méthode de calcul

La prise en compte de la corrélation électronique est particulièrement importante dans le cas de systèmes contenant des métaux de transition comme ceux que nous allons étudier ( $\text{CrO}_y^-$ ). C'est une raison majeure qui nous a amenés à utiliser les méthodes de la "fonctionnelle de la densité" qui ont été développées récemment. Par rapport aux méthodes ab initio traditionnelles, elles présentent l'avantage d'être beaucoup plus économiques en temps de calculs en particulier dans le cas de systèmes comportant un ou plusieurs atomes métalliques.

### b - Description de la méthode.

La méthode dite "fonctionnelle de la densité" est basée sur un théorème établi par Hohenberg et Kohn qui annonce que toute propriété moléculaire est fonction de la densité électronique  $\rho$ . En outre l'énergie total  $E_t$  peut être écrite comme:

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1)$$

où  $T[\rho]$  est l'énergie cinétique du système,  $U[\rho]$  est l'énergie électrostatique due aux interactions coulombiennes et  $E_{xc}[\rho]$  est l'énergie d'échange et de corrélation. Cette dernière s'obtient en utilisant des formules analytiques qui font intervenir la densité électronique et qui sont en général celles déduites après résolution de l'équation de Schrodinger pour un gaz d'électron homogène ou inhomogène. Un développement similaire à celui qui conduit aux équations d'Hartrée Fock, permet de déduire l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\left\{ \frac{-\nabla^2}{2} - V_n + V_e + \mu_{xc}[\rho] \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

où  $\phi_i$  est une orbitale moléculaire d'énergie  $\varepsilon_i$ ,  $V_e$  et  $V_n$  représente respectivement les potentiels répulsives (électron-électron) (noyau-noyau), et  $\mu_{xc}$  est un potentiel d'échange et de corrélation.

Le potentiel  $\mu_{xc}$  s'obtient à partir des expressions :

$$\mu_{xc} = \frac{\partial \rho \varepsilon_{xc}}{\partial \rho}$$

où  $\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange et de corrélation. Selon Barth et Hedin /55/ pour un gaz d'électron cette énergie vient donnée :

1- une énergie d'échange :

$$\varepsilon_c = -\frac{C_x}{r_s}$$

avec

$$C_x = \frac{3}{4} \left[ \frac{9}{4\pi^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

et  $r_s \frac{4}{3} \pi = \frac{1}{\rho}$

2- une énergie de corrélation (spin restreint)

$$\varepsilon_i = -c_0 F\left[\frac{r_s}{r_0}\right]$$

avec  $c_0 = 0,0225$  et  $r_0 = 21$

et  $F[z] = (1+z^3) \ln\left(1+\frac{1}{z}\right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3}$

Une formule plus compliquée est obtenue pour les cas d'un spin non restreint

### c - Resultats.

Les calculs ont été effectués en utilisant une base d'orbitales de type numérique et double (DN) tel qu'il est proposé dans le programme DMOL /53/.

Nous avons recherché pour les clusters négatifs  $\text{CrO}^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$  à déterminer leur géométrie d'équilibre et leur état fondamental. Dans le tableau 1 nous avons résumé les valeurs obtenues pour un certain nombre de grandeurs moléculaires. On peut remarquer que :

Clusters	$\text{CrO}^-$	$\text{CrO}_2^-$	$\text{CrO}_3^-$
Multiplicité	Quadruplet	Quadruplet	Doublet
Energie (u.a)	-1116,9439	-1191,7718	-1266,5938
Energie de liaison(Kcal/mol)/n*	-135,62	-159,57	166,31
distance Cr-O (Å)	1,646	1,68	1,631
Charge sur le Chrome	-0,412	0,55	0,893
Charge sur l'oxygène	-0,588	-0,517	-0,631
Energie de la HOMO (u.a)	0,0772	0,0086	-0,0187

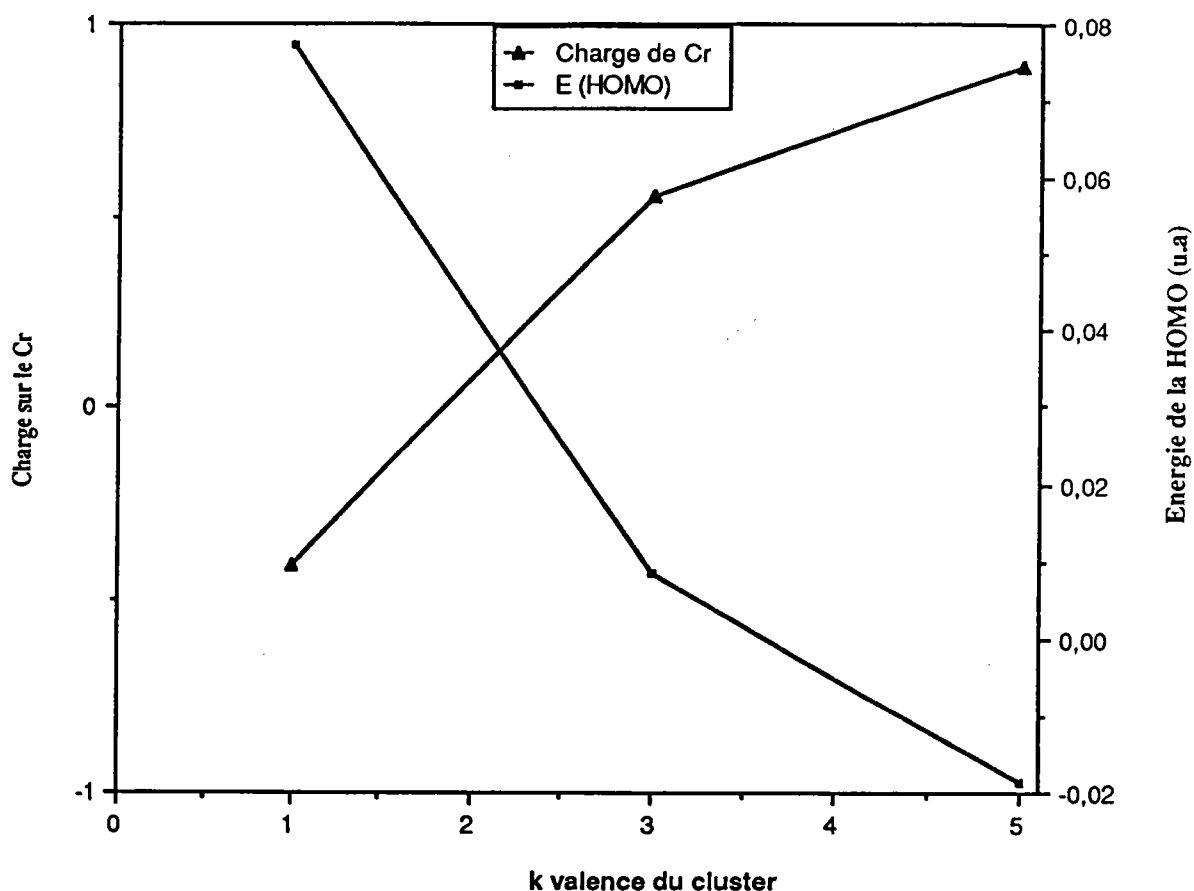
n\* : nombre d'atomes d'oxygène dans le système

Tableau. 3 : Donnée de grandeurs moléculaires

- le système  $\text{CrO}_3^-$  présente un état électronique qui est un doublet, alors que les deux autres systèmes ont un état électronique quadruplet.
- l'énergie de liaison par nombre d'atomes d'oxygène est plus grande en valeur absolue pour  $\text{CrO}_3^-$  et la distance pour ce système est la plus courte

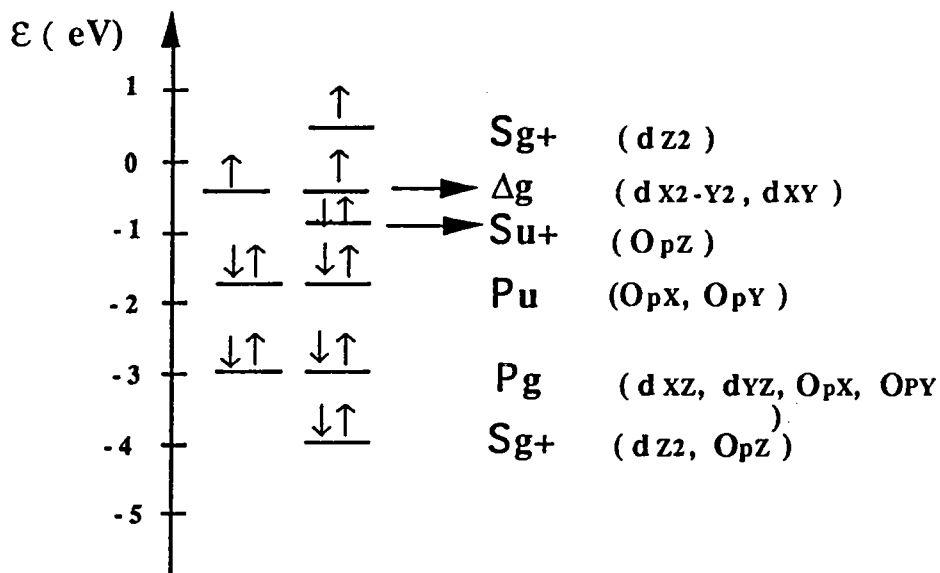
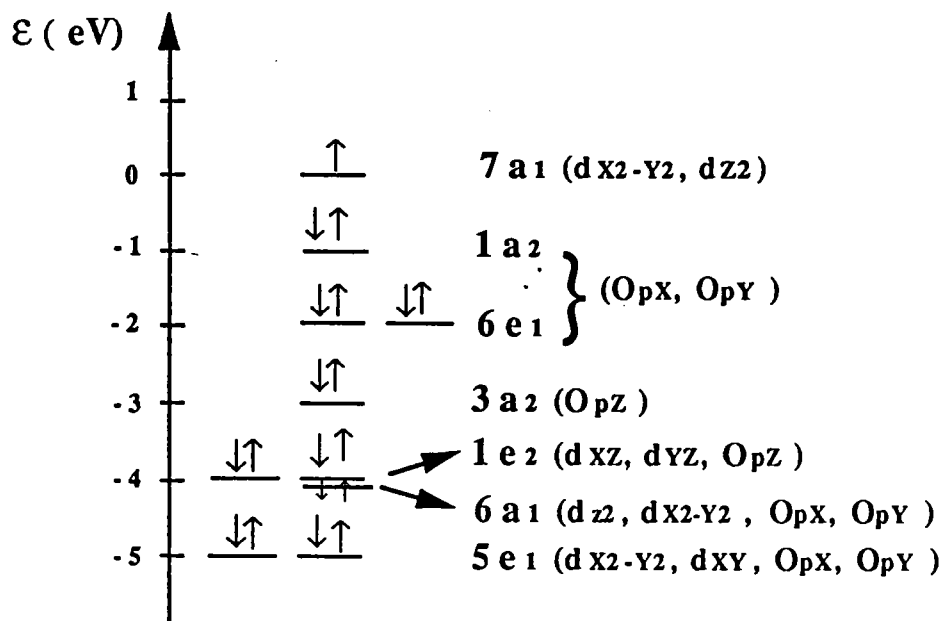
- la charge nette sur l'atome de Cr est négative pour  $\text{CrO}^-$  ; ceci permet de prévoir une faible stabilité de ce système. Cette charge est positive dans les autres cas et augmente de  $\text{CrO}_2^-$  à  $\text{CrO}_3^-$  . La variation de la charge nette sur le chrome n'est pas surprenante car la délocalisation de la charge négative de l'anion est d'autant plus facile que le nombre d'atomes d'oxygène est élevé. On peut noter cependant que dans le cas de  $\text{CrO}_3^-$  , la charge nette est assez importante comparée à celle dans les clusters  $\text{CrO}_2^-$ , et ceci traduit probablement une augmentation du caractère ionique de la liaison CrO dans cette espèce (figure 31)

- l'énergie de la HOMO diminue de  $\text{CrO}^-$  et  $\text{CrO}_2^-$  (qui ont des valeurs positives) comparées à  $\text{CrO}_3^-$  où la valeur est légèrement négative (figure 31)



**Figure. 31** : Evolution de la valence du cluster en fonction de l'énergie de la HOMO et de la charge sur le chrome.

Ces données semblent indiquer que l'espèce  $\text{CrO}_3^-$  a une stabilité supérieure à celle des anions  $\text{CrO}^-$  et  $\text{CrO}_2^-$  mais sa réactivité vis à vis d'un système électrophile reste sans doute assez grande, compte tenu de la faible valeur de l'énergie de la HOMO. De plus, une analyse des orbitales moléculaires (figure 32) montre que dans le cas de  $\text{CrO}_3^-$ , l'électron célibataire se trouve dans une orbitale à caractère  $dx^2 - y^2$  et  $dz^2$  et que les liaisons CrO sont représentées par trois orbitales de type s, plus une orbitale de type doublement dégénérée.

Orbitales moléculaires occupées les plus élevées de  $\text{CrO}_2^-$ Orbitales moléculaires occupées les plus élevées de  $\text{CrO}_3^-$ Figure 32.: Orbitales moléculaires de  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$

## CONCLUSION

L'étude systématique par la technique FTMS permet donc de rendre compte de la manière d'éclairer les effets de l'oxygène du microplasma (décomposition en particulier de l'eau de syncristallisation) sur la formation des clusters observé sur les différents composés du chrome ce qui justifie les études réalisées par microsonde LAMMA

En ce qui concerne l'étude des mécanismes nous avons confirmé que le rôle de l'irradiance est déterminant et qu'il convient de travailler à faible irradiance pour former des clusters de haute masse dans le cas de  $\text{CrO}_3$ . Il reste à vérifier ce résultat pour d'autres composés. Cependant, nous avons confirmé par cette étude la réactivité du neutre  $\text{CrO}_3$ .

Compte tenu des hypothèses que nous avons faites sur les stabilités de  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$  par FTMS, le modèle de la fonctionnelle de la densité nous a fourni des données utiles. puisque les données théoriques viennent corroborer les résultats expérimentaux notamment en ce qui concerne la stabilité relative de  $\text{CrO}_3^-$

D'autres études doivent être conduites ultérieurement pour mieux préciser l'influence d'autres facteurs comme les énergies des réseaux, la réactivité de  $\text{CrO}_3^-$  vis à vis des systèmes électrophiles ainsi que les stabilités relatives des clusters de haute masse.

L'obtention de toutes ces informations sur les mécanismes de formation des clusters de chrome, leur stabilité relative et l'influence de leur environnement, nous permet maintenant d'appliquer la méthodologie de détermination de la valence du chrome à des matrices complexes.



L'environnement est un domaine où l'analyse des dérives du chrome est nécessaire aussi bien d'un point de vue de l'hygiène industrielle que la toxicité de ce métal.

La partie suivante est donc consacrée à l'application de cette méthodologie à des matrices couplées aussi variées que des particules issues de l'environnement sidérurgique ou des tissus biologiques

La détermination de la valence du chrome est un problème primordial à résoudre dans le cadre de la toxicité occasionnée.

**BIBLIOGRAPHIE** (PARTIE II)

- /1/ E. Michiels, A. Celis , R. Gijbels. *Int. J. Mass.Spect.*, (1983), 47- 23.
- /2/ E. Michiels, R. Gijbels. *Anal. Chem.*, (1984), 56-1115.
- /3/ E. Michiels, R. Gijbels. *Spectrochimica Acta.*, (1983) , 38B-1374.
- /4/ F.J. Bruynseels, R.E. Van Grieken. *Anal. Chem.*, (1984), 56-871.
- /5/ G. Plog, L. Wiedmann, A. Benninghoven. *Surf Sci.*, (1977), 67-565.
- /6/ Ed .A.R.West. *Advances in Mass Spectrom.*, vol (6), (1974), 673-682.
- /7/ E. Michiels, A. Celis, R. Gijbels. *Int.J. Mass Spectrom . Ion Phys.*,  
vol (7), (1983), 23-26.
- /8/ C.E. Richter, M. Trapp. *Int. J. Mass Spect. Ion Phys.*, vol(38), (1981),  
21-33.
- /9/ G. Bouvy, M. Gauneau, *Analisis*, 1 (1) (1972), 15-22.
- /10/ A. Mele, D. Stranges, A. Giardini-Guidoni, R. Teghil. *Microbeam.*,  
(1989), 299-300.
- /11/ D. Korber , M. Fiban. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, (1981), 10-13.
- /12/ W. Gerhard, C Plog. *Z. Phys. B.Condebsed Matter* 54, (1983), 59-70.
- /13/ C. Plog, W. Gerhard . *Z.Phys.B. Cond Matter* 54, (1983), 71-86.
- /14/ S. Gondouin, J. F. Muller. In *Third International Laser Microprobe  
Mass Spectrom, Workshop, A NVERS (Belgique)*, (1986), 887.
- /15/ J.M. Pawlak. *Mémoire CNAM, Metz*, (1987).
- /16/ J. Dennemont, J.C.Landry, J.Y. Chevalley, J. Jaccard. *Analisis*,  
(1989), 17-139.
- /17/ J.K.De Waele, F.C. Adams. *Scanning Microscopy*, (1988), 2-209.
- /18/ H. Musselman, J. T. Rickman, R.W. Linton. *Microbeam.*, (1987),  
361-364.
- /19/ Lescoeur, Mathurin. *Bull Soc Chim .*, (1888) , 2 ,50, 33.
- /20/ Krauss, Fricke, Querengasser . *Z Anorg Chem.*, (1929) , 181, 38.
- /21/ E ..Mitchell. *J. Soc. Leather.Trade's Chem.*, (1951), 35, 154-160.

- /22/ D L. Bricker, D H. Russel. J. Am Chem. Soc., (1987), 109, 3910-3916.
- /23/ Hop CECA, T B. Mc Mahon . J. Am. Chem. Soc., (1992), 114, 1237-1243.
- /24/ G.S. Hurst, M.G. Payne, S. D. Kramer, J.P.Young . Rev.Mod. Phys. 51 (4), (1979), 767.
- /25/ R. Vambartsumyan, A. M. Apatin, V.S.Letokhov, A.A. Makarov, V. L. Mislin, A.A. Puretskii , N.P. Furzikhov.Sov.Phys.Jepp 43, (1976), 866.
- /26/ G.S. Hurst , M.G. Payne, S. D. Kramer, C.H. Chen, R.C. Phillips, S.L. Allman, G.D. Alton, J.W. Dabbs, R.D. Willis, B.E. Lehmann. Soumis pour publication dans "Reports on progress in Physics".
- /27/ E.B. Saloman. Resonance.Ionization. Spectroscopy ., (1990), 45-48.
- /28/ N. S. Nogar, R.C.Estler. Anal. Chem. 64, (1992), 465-468.
- /29/ C. H. Chen, R. C. Phillips, M.P. McCann. Reson Ion .Spectros., (1990), 425-429.
- /30/ L. Sallans, K. Lane, R.R.Squires, B.S. Freiser. J. Am. Chem. Soc., vol(105), (1983), 6352-6354.
- /31/ C.S. Feigerle, R.R.Corderman , S.V. Bobshev, W.C. Linebeger., J. Chem.Phys. (1981), 74, 1580-1598.
- /32/ Mautner, M. J. Chem. Soc. (1982), 104 , 5-10.
- /33/ Donna Jean Anderson Fredeen , David H. Russell . J. Am. Chem. Soc. (1985), 107, 3762-3768.
- /34/ Yoichi Takahara, Kizashi Yamaguchi, Takayuki Fueno. Chemical Physics Letters ., (1989) , vol 158, number 1,2, 95-101.
- /35/ L. Sellers-Hahn, D. H. Russell. J. Am. Chem. Soc., (1990), vol 112, 5953-5959.
- /36/ D. B. Jacobson , B.S. Freiser. J.Am. Chem.Soc., (1986), 108, 27.

- /37/ T.J. Carlin , Ben. S. Freiser .Anal .Chem., (1983), 55 , 955-958.
- /38/ James R. Gord,Ben S . Freiser. Analytica Chimica Acta. (1989),  
225, 11-24.
- /39/ T. J. Carlin , B. S. Freiser . Anal.Chem. (1983), 55, 571-574.
- /40/ R. C. Burnier, R.B. Cody, B. S. Freiser. J. Am. Chem. Soc. (1982),  
104, 7436-7441.
- /41/ E. K. Parks, S. Wexler. J. Phys. Chem. (1984), 88, 4492-4494.
- /42/ R. L. Hettich, B. S.Freiser. J. Am.Chem. Soc, (1987), 109, 3537-  
3542.
- /43/ Denis C. Parent, Stephen W. McElvany. J. Am. Chem. Soc. , (1989),  
111, 2393-2401.
- /44/ Lorenza Operti, Edward C. Tews, Timothy J. MacMahon, Ben S.  
Freiser. J. Am. Chem. Soc. , (1989), 111, 9152-9156.
- /45/ Lorenza Operti, Edward C . Tews,Ben S. Freiser. J. Am. Soc.,  
(1988), 110, 3847-3853.
- /46/ Eric L. Kerley, David H. Russell. J. Am. Chem. Soc. , (1990), 112,  
5959-5965
- /47/ Larry Sallans , Kelley R. Lane, Robert R . Squires , Ben S. Freiser.  
J. Am. Chem. Soc. , (1985), 107, 4379-4385.
- /48/ T. C. Jackson, T. J. Carlin, B. S. Freiser. J. Am. Chem. Soc. ,  
(1986), 108,1120-1126.
- /49/ D.L.Bricker, D.H. Russell. J. Am. Chem. Soc. , (1987), 109, 3910-  
3916.
- /50/ Ying H. Pan, Douglas P. Ridge. J. Am. Chem. Soc., (1992), vol.  
114, n°8, 2773-2780.
- /51/ M.Moini, J.R. Eyler., Chem. Physics. Lett., vol 137, 4 (1987),  
311-314.
- /52/ W. Steven, Buckner, J.R. Gord, Ben.S. Freiser., FT/ICR, Newsletter,  
n°7, (1987), 4.

- /53/ B.Delley, J.Chem.Phys (1990), 508
- /54/ J.E.Andrew , P. E. Dyer, D. Foster, P. H. Key., Appl. Phys. Lett.  
(1983) , 43, 717.
- /55/ Barth et Hedin J.Phys.C5. (1972), 1629

## PARTIE III

### *APPLICATION*

Chapitre 5 Toxicité des chromes

Chapitre 6 Etude de particules

A. Etude globale

B. Etude granulométrique

Chapitre 7 Toxicité des chromates

*Chapitre 5 Toxicité des chromes*





# APPLICATION DE LA MÉTHODOLOGIE SUR DES POUSSIÈRES DE L'ENVIRONNEMENT

## Introduction

Depuis sa découverte en 1797, le chrome est de plus en plus utilisé dans l'industrie. Ses effets sur la santé ont été peu à peu compris et les deux aspects les plus importants de la pathologie professionnelle dûe au chrome et à ses dérivés sont représentés par l'action allergogène et le pouvoir cancérogène de certains produits. En effet, les dérivés du chrome hexavalent sont à l'origine de dermatose de contact, d'asthme bronchique, de perforations de la cloison nasale et surtout de cancers bronchopulmonaires /1/2/.

Outre les enquêtes épidémiologiques, les études expérimentales ont également montré que les chromates et les bichromates sont capables d'induire des mutations *in vitro* et des cancers *in vivo* chez les animaux, les dérivés peu solubles étant plus toxiques que les dérivés très solubles ou insolubles /3-5/

Dans la mesure où les études épidémiologiques ont montré que les poumons représentaient l'un des organes cibles de la toxicité des dérivés hexavalents du chrome et qu'il existait très peu d'études expérimentales permettant d'approfondir les mécanismes de leur toxicité, il était nécessaire d'entreprendre l'application de la méthodologie sur la détermination de la valence du chrome dans des poussières issues de l'environnement et sur des coupes histologique. Un certain nombre d'industries utilisent le chrome et sont donc susceptibles de rejeter des fumées contenant du chrome soit sous forme hexavalente, soit sous forme trivalente : on peut citer notamment les ateliers de soudage et les aciéries, etc ... Du fait des expositions fréquentes à des inhalations

de fortes concentrations de fumées et de gaz pendant le soudage ou à l'intérieur de l'acierie, l'intérêt, est porté sur d'éventuel problème de santé cités ci-dessus en liaison notamment avec la présence de chrome dans les poussières des fumées.

## **D) TOXICOLOGIE DU CHROME:**

Le chrome a été découvert dans un minerai de plomb sibérien, la crocoïte, par Nicolas Louis Vanquelin en 1797. Bunsen fut le premier à l'isoler en 1854 par électrolyse d'une solution de chlorure chromeux. C'est un métal relativement abondant dans la nature où il se présente sous 3 formes principales:

- le chromite ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ou fer chromé qui est le minerai le plus important.
- le chromate de plomb ou crocoïte ( $\text{PbCrO}_4$ ) ou Plomb rouge.
- le chromocro ou oxyde de chrome.

## **1) PROPRIÉTÉS PHYSICOCHEMISTIQUES DU CHROME:**

### **A- Propriétés physiques:**

Le chrome (de symbole Cr) est un métal blanc, brillant, non magnétique. Il appartient au groupe VIa de la classification périodique des éléments:

- numéro atomique: 24
- masse atomique: 51,896
- degré d'oxydation: 0, +2, +3, +5, +6
- température d'ébullition: 2480 °C
- température de fusion: 1903 °C

- densité: 7,14
- isotopes naturels non radioactifs:  $50 = 4,31\%$ ;  $52 = 83,76\%$   $53 = 9,55\%$ ;  
 $54 = 2,38\%$
- isotopes radioactifs: de 46 à 49, 51, 55 et 56
- potentiel d'ionisation: 6,74 eV.

### **B- Propriétés chimiques:**

Elles sont fonction de son état d'oxydation:

- **Chrome métal:** on peut le limer et le polir facilement, mais sa grande dureté ne permet ni de l'étirer ni de le laminier. Son poli résiste à la pluie et à l'humidité et n'est altérable qu'à haute température en présence d'eau et d'oxygène. Il est soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique. L'acide nitrique provoque sa passivation à froid par formation d'une pellicule d'oxyde chromique. Sa résistance à l'oxydation en fait un élément de choix pour la protection contre la corrosion.

- **Le chrome divalent:** il se trouve dans les sels chromeux sous forme de protoxyde de chrome ( $\text{CrO}$ ). Ces sels sont très peu stables à l'air et s'oxydent en dérivés trivalents. Ils sont utilisés comme pièges à oxygène dans la purification de certains gaz (bromure, chlorure ou fluorure de chrome).

- **Le chrome trivalent:** C'est l'état d'oxydation le plus stable et le plus fréquent dans la nature; ce sont des sels comme le sulfate ou le chlorure de couleur bleue ou verte. L'oxyde chromique (vert) est amphotère. Les sels chromiques ont une forte tendance à la complexation.

- **Le chrome hexavalent:** ce sont les chromates et bichromates qui sont fortement oxydants. Les chromates jaunes sont obtenus par fusion alcaline

oxydante. Les chromates alcalins sont solubles (ex.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ). Les alcalinoterreux (ex.  $\text{BaCrO}_4$ ) ainsi que les chromates de plomb et d'argent sont peu solubles dans l'eau. Les bichromates ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) sont obtenus par acidification d'une solution de chromates, ils ont une coloration orange et sont solubles dans l'eau (ex.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

### **C- Propriétés Biologiques:**

Le rôle du chrome dans le métabolisme des hydrates de carbonnes et des lipides a été démontré depuis la fin des années 1950, mais son importance comme oligo-élément essentiel dans le métabolisme du glucose n'a été clairement établie qu'en 1977 /6/. La consommation de nourriture raffinée, riche en sucres simples, la grossesse, les infections, les traumatismes physiques et autres formes de stress favorisent les pertes du chrome de l'organisme et donc une diminution de la tolérance au glucose /7/. Le rôle bénéfique d'une supplémentation du régime en chrome III chez les sujets souffrant d'une intolérance au glucose a été démontrée par de nombreuses études /8-11/. Le facteur de tolérance du glucose se rencontre dans une grande variété d'aliments sous forme de chrome lié à l'acide nicotinique et joue un rôle de cofacteur de l'insuline /12/. Des études /13/ ont attribué le nombre élevé de maladies coronariennes parmi les habitants d'une région en Finlande à la déficience en chrome et en magnésium des eaux de boissons locales.

Les aliments les plus riches en chrome sont: les queues de homard, les champignons, la levure de bière, les crevettes, le poulet, le poivre noir /14/, le sucre brun, les graisses animales et le beurre. L'absorption journalière moyenne de chrome est estimée à 280  $\mu\text{g}$  par les aliments, 4  $\mu\text{g}$  par l'eau et 0,28  $\mu\text{g}$  par l'air/15/

## 2) CHROME ET ENVIRONNEMENT

Le chrome se situe au sixième rang parmi les éléments dans la croûte terrestre et au quinzième rang parmi les éléments présents dans l'eau de mer /16/. Dans la nature, il est toujours sous forme combinée et n'existe pas à l'état élémentaire. Il provient des sources naturelles, des utilisations et de la production industrielles et de l'exploitation des combustibles fossiles.

Le taux de chrome atmosphérique varie avec le type d'industrie situé près de la station de prélèvement. On estime que 68% du chrome émis dans l'atmosphère provient de la production de ferrochromes et de l'affinage des métaux. Les autres sources sont les industries chimiques et des réfractaires ainsi que les sources indirectes notamment, la combustion du charbon.

Dans les eaux, le chrome se trouve surtout sous forme hexavalente. Dans l'eau de mer, la concentration en CrVI augmente avec la profondeur en corrélation avec la concentration en silice dissoute.

Les eaux usées des industries de chromage contiennent des quantités importantes de chrome VI. Le "United Nations Environmental Program" (U.N.E.P 1977) estime que l'apport de chrome dans la méditerranée en provenance des côtes est de 2760 tonnes par an et que l'ensemble des océans en reçoit 20.000 tonnes en retombées atmosphériques.

### **3) SOURCES D'EXPOSITION AUX DÉRIVÉS DU CHROME:**

#### **A- Industrie métallurgique:**

Elle concerne la fabrication de ferrochromes (où il y a risque d'inhalation de poussières contenant des chromates) et le chromage électrolytique. Ce dernier est effectué dans des bains contenant de 150 à 500 g/litre d'acide chromique ( $\text{CrO}_3$ ). Dans ce secteur d'activité incluant la préparation de métaux (nettoyage et décapage), l'exposition à l'acide chromique est cutanée (contact direct avec des solutions caustiques) et pulmonaire (inhalation d'une part d'aérosols liquides produits au-dessus des bains de chromage qui sont parfois agités et chauffés et d'autre part, de poussières émises lors du rechargement des bains). Le soudage d'acier inoxydable en est un cas particulier: en effet, les soudeurs sont exposés au risque d'inhalation de fumées contenant du chrome (en partie sous forme de Cr VI hydrosoluble), les quantités relatives de Cr VI et la solubilité des composés variant en fonction du type de soudage. Elles sont très élevées lors de l'utilisation de baguettes de soudage en acier inox par le procédé MMA. (Manuel Metal Arc)

#### **B- Industrie des réfractaires**

Les matériaux réfractaires contenant du chrome sont appelés magnésiens-chrome ou chrome-magnésiens selon les teneurs respectives. Ils sont utilisés dans le revêtement de fours industriels. Dans cette exposition, le risque d'inhalation de composés riches en chrome est loin d'être négligeable.

#### 4) MÉTABOLISME DU CHROME :

##### A- Absorption:

##### a- Absorption digestive:

Elle est faible et aurait lieu dans la partie supérieure ou médiane de l'intestin grêle /17/18/. Les taux d'absorption au niveau du tractus intestinal varient considérablement selon la forme chimique:

- Les sels de CrIII sont très faiblement absorbés, en moyenne de l'ordre de 0,5 à 0,7% /19/.

- Les chromates sont absorbés à un taux plus élevé, mais le CrVI contenu dans les aliments est réduit en CrIII dans les intestins.

- Le "facteur de tolérance au glucose" est absorbé à 25% environ /12/.

Les diabétiques insulino-dépendants résorbent 2 à 4 fois plus de chrome que les sujets normaux /20/.

##### b- Absorption pulmonaire:

Le poumon est l'organe le plus atteint lors d'une exposition professionnelle au chrome. Le risque toxicologique varie selon la solubilité et la granulométrie des particules inhalées:

- les dérivés solubles traversent facilement la barrière alvéollocapillaire et l'excrétion urinaire du chrome est rapide,

- pour les dérivés peu solubles ou totalement insolubles, le diamètre des particules joue un rôle essentiel:

- $d > 5\mu\text{m}$ : les particules sont immobilisées dans les voies aériennes supérieures.
- $0,5\mu\text{m} < d < 5\mu\text{m}$  les particules atteignent l'arbre bronchique.
- $d < 0,5\mu\text{m}$  : les particules atteignent les alvéoles /21/

Il est à noter que la fumée de tabac contient des quantités variables de chrome.

### c- Absorption cutanée:

Le chrome métal et les dérivés trivalents ne traversent pratiquement pas la barrière cutanée: en effet, ces derniers précipitent au niveau de l'épiderme sous forme d'un complexe haptène-protéine. Le chrome hexavalent traverse la peau et est réduit en chrome III qui se lie aux protéines pour former ainsi un antigène complet /22/.

### B- Transport:

Dans le sang, le chrome se répartit entre les hématies et le plasma:

- dans les hématies, d'après des études effectuées avec du chrome radioactif /23/, le chrome accumulé existe sous deux formes, l'une liée aux macroglobulines, particulièrement sur les chaînes  $\beta$ -polypeptidiques (partie non héminique) et l'autre sous forme de faible poids moléculaires,

- dans le plasma, il est lié essentiellement à la fraction albumine (60 à 70%) et à la fraction  $\beta$ -globuline, en particulier la transférine (30 à 40%) /24/.

Les taux sanguins peuvent atteindre  $23,1\mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne chez des sujets exposés à une concentration atmosphérique de  $67,62\mu\text{g}/\text{m}^3$  et travaillant sous masque /1/, ces taux étant de  $2,9\mu\text{g}/\text{m}^3$  chez des sujets non exposés /25/.



### C- répartition tissulaire:

La quantité de chrome au niveau des différents organes diminue avec l'âge sauf dans le poumon /26/.

L'imprégnation corporelle par le chrome peut être estimée par son dosage dans les cheveux. Ainsi, on a pu trouver des valeurs allant de 20 à 1000ng de chrome par gramme de cheveux chez des sujets adultes /27/.

Grâce au scanner, on a pu localiser du chrome dans le foie, la rate, les tissus mous et les os après injection intraveineuse à 6 volontaires de 100 $\mu$ Ci de Cr Cl<sub>3</sub> marqués au isotope <sup>51</sup>Cr /28/.

### D- Excrétion:

#### a- Excrétion fécale:

La quasi totalité du chrome ingéré se retrouve dans les fécès en raison de sa faible résorption intestinale. Cette excrétion serait de l'ordre de 63 à 78 $\mu$ g/jour /29/.

#### b- Excrétion urinaire:

C'est la voie principale d'élimination. Après filtration glomérulaire, 63 à 99% du chrome sont réabsorbés au niveau du tube proximal, parallèlement à la réabsorption active du glucose et des bicarbonates. La partie non réabsorbée suit la fraction éliminée du sodium chez les sujets normaux. Chez les sujets non exposés, la chromurie varie en fonction de la contamination de l'environnement et de la méthode d'analyse utilisée /30/. Chez les sujets exposés, la chromurie ainsi que la clearance rénale du chrome augmentent en fonction de son accumulation dans l'organisme avec la durée d'exposition /31/32/ On a pu

montrer que la chromurie exprimée par gramme de créatinine augmentait en fin de journée et au cours de la semaine de travail. Par conséquent, pour avoir une bonne estimation de la quantité de chrome accumulée dans l'organisme, il faut réaliser le dosage après un arrêt d'exposition d'au moins une semaine /33/31/

Les ouvriers exposés au chromate de plomb, la quantité de chrome urinaire reflétait sa concentration dans l'atmosphère, et qu'il y a une bonne corrélation entre les taux urinaires et sanguins /1/12/.

## **5) PATHOLOGIES DUES AU CHROME ET À SES DÉRIVÉS**

### **A- Intoxication aiguë**

#### **a- Par ingestion**

Souvent accidentelle par manque d'hygiène dans les lieux de travail, l'intoxication peut être aussi volontaire dans une tentative de suicide.

La plus faible dose mortelle qui a été décrite est de l'ordre de 250 à 300 mg. Les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent quelques minutes après l'ingestion, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intravasculaire disséminée. Les urines se raréfient et bientôt s'installe une anurie complète, tandis que l'azotémie s'élève très rapidement. La mort est fréquente dans ce cas, mais la guérison est possible malgré de graves séquelles rénales.

**b- Par voie cutanée:**

Le chrome hexavalent traversait la peau et les membranes cellulaires en général beaucoup plus rapidement que le chrome trivalent /34/4/. Cette perméabilité est favorisée par les lésions et les concentrations élevées en chrome.

**B- Intoxication chronique.****a- Lésions cutanées:**

Le contact de la peau avec des dérivés du chrome donne naissance à des lésions caractéristiques appelées "pigeonneau" ou "rossignol". Elles débutent par une fissure douloureuse qui s'accroît progressivement et deviennent des ulcérations. Outre ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, il y a développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné.

**b- Lésions muqueuses O.R.L:**

Le chrome provoque des ulcérations et des perforations de la cloison nasale /35/. Ces lésions apparaissent chez les ouvriers exposés à une atmosphère polluée par des composés de chrome VI sous forme de vapeur ou d'aérosol, et évolue en trois stades successifs: atrophie de la muqueuse ulcération et perforation. D'autre maladie telles que des rhinites, des pharyngites et épitaxis peuvent être également observées .

**c- Lésions pulmonaires:**

Ces lésions ont été décrites comme des conséquences de l'inhalation de composés de Cr VI. Elles se manifestent par des bronchites et l'asthme bronchique. Quelques auteurs ont également signalé des cas de congestion pulmonaire et d'œdème, des symptômes respiratoires de type obstructif, des pneumoconioses et une diminution de la capacité vitale du test de diffusion du CO et du volume expiratoire maximal par seconde /36/12/.

**d- Autres lésions:**

Chez les ouvriers travaillant dans la production des chromates, on a décelé également des lésions inflammatoires et des perforations du tympan, des kératoses labiales, gingivales, palatales et des periodontites.

L'exposition aux dérivés du chrome provoque aussi des lésions rénales. Elles sont dues à l'action directe et sélective du chrome sur l'épithélium du tubule proximal /37/. Ces lésions tubulaires sont responsables:

- d'une libération de phosphatase alcaline et de maltase dans les urines où l'élévation de leur activité reflète l'atteinte rénale.

- d'une augmentation du sodium et une diminution du potassium intracellulaires.

## 6) CANCÉROGÉNÉICITÉ DES DÉRIVÉS DU CHROME:

### A- cancers du chrome et industries à risques:

Ces cancers sont surtout broncho-pulmonaires car, dans une exposition professionnelle au chrome hexavalent, celui-ci pénètre dans l'organisme principalement par la voie respiratoire. Les industries impliquées sont :

- la fabrication de chromates, bichromates, acides chromiques et pigments à base de chromates,
- certaines industries utilisant les peintures à base de jaune de zinc.
- le chromage électrolytique,

Les temps de latence seraient plus longs (> 20ans) dans l'industrie de production des chromates alcalins et des peintures à base de jaune de zinc, et plus courts dans l'industrie des pigments et du chromage électrolytique.

Les études expérimentales et épidémiologiques n'ont pas pu déterminer la nature exacte du cancerigène. Ce serait probablement le chrome VI mais quelques cas ont été observés avec des dérivés du chrome III /38/, ce qui est plutôt surprenant

### B- Tératogénèse :

Une heure après l'administration intraveineuse du chlorure de chrome marqué au chrome 51 chez des souris gestantes, on trouvait du chrome dans la peau et dans les vertèbres du fœtus. Plus la gestation est avancée lors de l'injection, plus on retrouve de chrome chez le fœtus /39/. On ne connaît pas encore les mécanismes de transport transplacentaire.

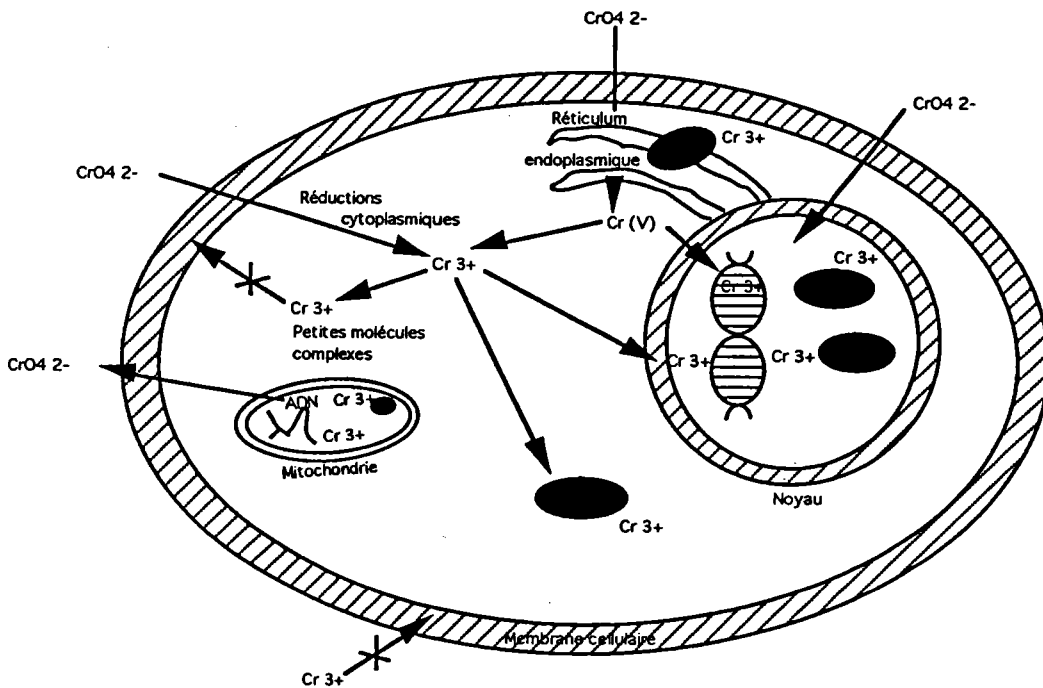
En injectant du  $\text{CrO}_3$  en solution saline dans des oeufs de poulets embryonnés à des doses variant de 0,002 à 0,05 mg /oeuf on a constaté /40/ des malformations telles que:

- diminution du poids corporel,
- microphthalmie,
- membres courts ou mal formés,
- ectopie cardiaque etc...

### **C- Métabolisation et cancérogénèse:**

La question de l'état d'oxydation du chrome dans le matériel biologique n'a pas encore été résolue de façon absolue. Il semble cependant que la plupart des actions biologiques soient dues à la réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent avec liaison subséquente aux molécules organiques.

Un exemple en est l'utilisation du  $^{51}\text{Cr}$  pour marquer les globules rouges : il y a pénétration du chrome VI à travers la membrane cellulaire, réduction en chrome III puis liaison avec l'hémoglobine. Des études expérimentales ont montré que le chrome VI est mutagène chez les bactéries et les cellules de mammifères alors que le chrome III ne l'est pas /41/42/ Les différences d'activité entre le chrome VI et le chrome III ont été expliquées en terme d'absorption-réduction qui représente le modèle de la cancérogénicité des chromates (Figure 1).



**Figure.1** : Modèle d'absorption-réduction de la cancerogénèse des chromates.

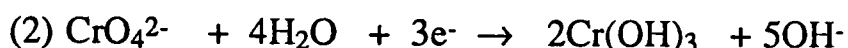
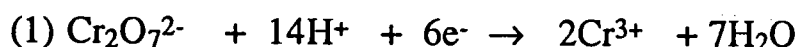
sites possibles de réduction incluant le cytoplasme, le réticulum endoplasmique la mitochondrie, ou le noyau. ( D'après Connet et Wetterhahn) /44/

L'inactivité du chrome III dans les tests cellulaires à court terme est probablement due au fait que les membranes cellulaires semblent être imperméables à plusieurs de ses composés. Cependant, il apparaît que les ligands aromatiques hétérocycliques tels que: le cis-dichlorobis(2,2'-dipyridine)CrIII et le cis-oxalatobis(2,2'-dipyridine)CrIII facilitent l'absorption du chrome III par la cellule, et ont permis d'obtenir une activité mutagène chez *Salmonella typhimurium* par le test d'Ames /43/. Mais dans ces complexes, le chrome perd ses propriétés physico-chimiques et devient liposoluble. Le chrome VI traverse la barrière initiale de la membrane cellulaire et réagit ensuite avec les molécules cellulaires. La réduction peut avoir lieu dans le cytoplasme, les mitochondries, le réticulum endoplasmique, ou le noyau.

Les molécules du cytoplasme et des organites cellulaires peuvent posséder une activité chromate-réductase transformant le chrome VI en chrome III. Cependant, la réduction du chrome VI en chrome III ne semble pas être réalisée directement. Elle passerait par une étape intermédiaire: le chrome V, qui pourrait être le cancérigène ultime . Cette réduction en chrome V a pu être réalisée in vitro par le glutathion /44-47/ et par incubation avec des mitochondries isolées du foie de rat /48/. La stabilité substantielle des complexes CrV générés in vitro suggère que si des complexes similaires sont formés in vivo, ils pourraient avoir le temps d'atteindre plusieurs compartiments intracellulaires ,et être des intermédiaires actifs dans la toxicité des chromates.

#### a- Réduction du chrome VI en chrome III:

Chimiquement, la transformation du chrome VI en chrome III peut être réalisée soit à pH acide (pH 0 et potentiel Red-Ox  $E_0=+1,33V$ , équation (1)) soit en milieu basique (pH 14 et  $E_0=-0,12V$ , équation (2)) /49/.





**D- Etudes des interactions dérivés chromés-molécules biologiques:**

**a- In vitro:**

*i- Action sur l'ADN :*

Les composés de chrome hexavalent induisent une inhibition de la synthèse de l'ADN /50/ , la formation d'érythrocytes micronucléés /34/, l'augmentation de divisions cellulaires aberrantes avec des fuseaux achromatiques mal formés /51/, ainsi qu'un retard du cycle cellulaire avec blocage des cellules en métaphase /3/.

Ils induisent également des lésions du matériel génétique telles que la formation de complexes entre la fraction protéique nucléaire et l'ADN /52/, l'augmentation des échanges entre chromatides soeurs /3/, ainsi que des cassures des brins de l'ADN /4/53/. Ces altérations de l'ADN peuvent provoquer des effets mutagènes s'exprimant éventuellement par des transformations malignes, qui si les cellules survivent à la cytotoxicité, peuvent se transmettre aux cellules filles après division. Ces nouvelles cellules possédant un génome (transformé) peuvent occasionnellement engendrer un cancer.

*ii- Action sur les protéines:*

Contrairement aux dérivés hexavalents, les dérivés trivalents se lient facilement aux protéines du derme. Ils forment alors des complexes du type haptène-protéine qui provoquent une sensibilisation cutanée. Ces complexes ont un potentiel antigénique et induisent la formation d'anticorps spécifiques du

chrome chez le lapin /53/. Les dérivés du chrome hexavalent inhibent la synthèse des protéines et des acides nucléiques dans les fibroblastes en culture /55/. Les dérivés du CrVI et du CrIII induisent également une nette diminution des  $\beta$ -globulines après injection aux souris /56/.

**b- in vivo:**

L'inhalation où l'injection intratrachéale de composés du chrome hexavalent chez le rat induit des tumeurs pulmonaires /5/57/, une fibrose avec inflammation de la paroi alvéolaire /58/, ainsi qu'une diminution du poids corporel et une augmentation du poids des poumons /59/. Chez le lapin, l'inhalation de composés de chrome trivalent et hexavalent induit de nombreux changements histologiques et physiologiques sur les macrophages alvéolaires tels que:

- l'élargissement de l'appareil de Golgi,
- la diminution de la capacité de phagocytose, avec inactivation de la membrane cellulaire qui devient lisse,
- la formation d'énormes lysosomes contenant les particules de chrome /60/

Après injection intrapéritonéale de chlorure de chrome et de chromate de sodium à des rats, le chrome est retrouvé en grande partie au niveau du foie, essentiellement lié aux macromolécules cellulaires telles que l'ADN, les protéines non histones de la chromatine ainsi qu'à la fraction ARN -protéine cytoplasmique. La quantité de chrome retrouvée au niveau de ces différentes fractions cellulaires est beaucoup plus importante après injection du chromate de sodium qu'après celle du chlorure de chrome /61/. Cependant, après injection intrapéritonéale de bichromate de potassium à des souris, le chrome est retrouvé

dans le foie et le rein formant des complexes dans le cytosol avec des molécules de faible poids moléculaire /62/

D'autres expériences ont montré que le chromate de sodium induit une neurotoxicité chez le rat par altération de ses activités motrices /63/

Après cette revue exhaustive de la toxicité du chrome, nous allons développer les applications de la méthodologie de détermination de la valence du chrome sur des matrices aussi complexes que les poussières polyphasique et des tissus biologiques.

*Chapitre 6 Etude de particules*

*A. Etude globale*

*B. Etude granulométrique*

## II- APPLICATION À L'ÉTUDE DE LA VALENCE DU CHROME DANS DES MATRICES POLYPHASIQUES D'ORIGINE INDUSTRIELLE

### Introduction

La prise de conscience des problèmes résultant de l'exposition au chrome métallique ou sous d'autres formes a suscité le lancement d'une étude sur l'industrie sidérurgique et les opérations de soudage qui sont d'importants foyers d'émission de fumées dont certaines peuvent contenir des éléments métalliques sous forme d'oxydes présentant parfois un caractère toxique dont les effets cancérigènes et carcinogéniques sur l'être humain ont été intensivement étudiés et démontrés. /64/

L'attention a été portée notamment sur les poussières contenant le chrome sous sa forme hexavalente. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, toutes les thèses préconisent que les composés hexavalents du chrome sont considérés comme particulièrement toxiques car le chrome VI est associé aux risques de réactions allergiques et au cancer /65/. Le nickel a été reconnu également comme mutagène et carcinogène, notamment sous sa forme I ou II /66/.

D'après la littérature, les techniques de détermination de la valence du chrome dans les particules d'origine industrielle peuvent être classées en deux catégories majeures :

- les techniques d'analyses chimiques ou spectrophotométriques dites par voie humide,

- les techniques de mesures directes physicochimiques et notamment spectroscopiques.

Si les techniques par voie humide comme la colorimétrie, les résines échangeuses d'ions, la chimie de luminescence /67-69/ ou l'absorption atomique /70-72/ permettent l'identification et le dosage du chrome dans ses divers états d'oxydation, elles présentent cependant le désavantage majeur que la particule étudiée est physiquement altérée (extraction, dissolution, réactions électrochimiques lors des opérations de lixiviation etc ...) induisant des changements chimiques, des effets de matrice et des artéfacts de solubilité différentielle /73/.

Les techniques spectroscopiques telles que les techniques RAMAN, de diffraction des rayons X, IRTF /74-78/ ou ESCA /79-81/ et XRF /82-83/ permettent l'étude des éléments directement à l'état solide mais présentent chacune des désavantages au niveau de la détection, de la sensibilité, du type d'échantillons à analyser et de l'interprétation des spectres.

Parmi les techniques spectrométriques décrites récemment dans la bibliographie pour essayer d'identifier in situ les degrés d'oxydation des éléments, la spectrométrie de masse constitue une nouvelle approche de ces problèmes, notamment la technique de microsonde à impact laser LAMMA .

Nous avons donc appliqué la méthodologie de détermination du degré d'oxydation du chrome que nous avons développée dans le chapitre I de la partie II à l'étude de matrices complexes, en l'occurrence des fumées de soudage manuel à l'arc sur de l'acier inoxydable (MMA/SS) d'une part, et des poussières d'origine sidérurgique d'autre part afin de déterminer le degré d'oxydation majoritaire des composés chromés contenus dans ces poussières, notamment celles qui sont inhalées directement par les opérateurs.

## 1- TECHNIQUES D'ANALYSE IN SITU DES PARTICULES

### Introduction

Une technique directe d'analyse n'est jamais universelle étant donnée qu'elle ne peut elle seule permettre de caractériser et d'identifier avec certitude des particules de dimension comprise entre 0,4 et 10  $\mu\text{m}$ . Il faut donc utiliser une gamme de techniques analytiques physico-chimique modernes qui puissent à la fois identifier les sources des particules polluantes soit organique ou inorganique et caractériser la valence du chrome dans les matrices complexes. La difficulté majeure réside dans le fait d'utiliser une technique destructive ou non destructive, pouvant résoudre le problème de la taille et la nature des particules, leur absorbance, et le type de support. Ces différents facteurs rendent le choix de techniques complémentaires très difficile. Pour situer l'intérêt et la faisabilité de la microsonde laser dans le contexte des méthodes d'analyses ponctuelles de surface des échantillons solides, nous allons passer en revue quelques techniques effectives pour ce type de travail et essayer d'établir un tableau général de leurs caractéristiques analytiques.

D'après la bibliographie, on remarque que la microsonde laser LAMMA y occupe une place unique par la possibilité d'analyse à la fois des échantillons conducteurs ou isolants, et d'y observer les composants élémentaires et organiques. Cet aspect des choses est moins évident avec les spectroscopies ESCA, RAMAN, et MEB. Ces particularités seront mises en évidence dans l'étude de la valence du chrome dans les fumées de soudages et les poussières des aciéries.

### **A) Microscopie Electronique à Balayage ( MEB) /84/**

Les méthodes de visualisation microscopique peuvent être utilisées pour la caractérisation des particules dont la dimension est de l'ordre de quelques micromètres. L'avantage principal du microscope électronique est de pouvoir examiner des particules d'épaisseur trois à dix fois plus grande que par le microscope classique grâce à une pénétration plus profonde des électrons dans la matrice. Il permet une bonne analyse morphologique et élémentaire de la particule s'il est couplé à un spectromètre à Rayon X.

Le principal handicap de cette technique est d'une part la nécessité de préparation très mince, souvent difficile à obtenir et d'autre part, la limitation de l'analyse élémentaire particule par particule qui ne peut pas nous renseigner sur l'état d'oxydation de l'élément.

### **B) X - Ray Photoélectron Spectroscopie (XPS ou ESCA) /85/**

Lorsqu'on irradie un solide par un faisceau de photons X monoénergétiques (les radiations les plus utilisées sont les transitions  $K\alpha$  de l'aluminium et du magnésium), on éjecte des électrons dont l'énergie cinétique est représentative du corps analysé.

D'après le principe de la conservation de l'énergie nous avons :

$$E_C = h\nu - E_L$$



$E_c$  = Energie cinétique mesurée

$h\nu$  = énergie du photon incident

$E_L$  = énergie de liaison d'un niveau électronique d'un élément constituant le matériau analysé

On recueille donc, tous les électrons issus de niveaux atomiques ou moléculaires dont l'énergie est telle que  $E_L < h\nu$

Les niveaux internes sont légèrement perturbés par les liaisons chimiques auxquelles prend part un atome. La mesure de ces "déplacements chimiques", de l'ordre de quelques électrons volts permet une détermination de l'environnement et du degré d'oxydation de l'atome étudié. Pour les solides, l'analyse ne concerne que quelques couches superficielles (3 - 4 nm), et la sensibilité est relativement faible (0,1%). La nouvelle génération de l'instrumentation XPS peut atteindre en analyse une résolution spatiale de 50  $\mu\text{m}$  sur la distribution spatiale de l'élément à la surface de la particule.

### C) Spectroscopie Raman /86/

L'effet RAMAN est obtenu lorsqu'un milieu solide est éclairé par une lumière monochromatique, c'est à dire une radiation électromagnétique dont la fréquence est connue avec précision. Cette radiation, appelée radiation excitatrice, provient généralement d'une source laser. La majeure partie des photons constituant cette radiation est réfléchi, absorbée ou transmise tandis qu'une faible fraction est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence  $\nu_0$  que le rayonnement excitateur.

Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique). Pour moins d'un millionième des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et correspond à l'effet Raman (ou diffusion inélastique). Deux cas peuvent se présenter :

- la diffusion avec perte d'énergie du photon :  $\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_i$  correspond à la diffusion Raman Stokes
- la diffusion avec gain d'énergie du photon :  $\nu_{RAS} = \nu_0 + \nu_i$  correspond à la diffusion Raman anti-Stokes,

Dans les deux cas, les écarts de fréquence  $\nu_i$  sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule considérée. Souvent, seule la partie Stokes, qui est plus intense, est enregistrée.

Cet effet s'explique en considérant le dipôle électrique  $P$  induit par le champ électrique  $E$  soit  $P = \alpha E$  où  $\alpha$  est le tenseur de polarisabilité. La diffusion Raman n'est effective que si une vibration donnée fait varier au moins une composante du tenseur de polarisabilité. Le mode de vibration ainsi considéré est alors actif en Raman. Pratiquement, la détermination des modes actifs en Raman se fait grâce aux tables de caractères établies à partir de la théorie des groupes.

La microsonde Raman est une bonne technique complémentaire pour caractériser des particules de l'environnement par les bandes de vibration des sels de carbonates et des sulfates mais le désavantage de cette technique se manifeste dans le cas où les molécules absorbent beaucoup dans le visible et présente la propriété de ferromagnétisme (cas des chromates de fer).

## D) Spectroscopie LAMMA

La microsonde laser LAMMA dont l'instrumentation a été décrite en détail dans la partie I a été développée en vue de la localisation et de la détermination des éléments dans des échantillons divers, soit conducteurs ou isolants. Mais la technique est appréciée surtout pour son pouvoir de caractérisation de la composition moléculaire des substances inorganiques dans les particules.

La microsonde est devenue un instrument polyvalent permettant d'éliminer la séparation traditionnelle entre l'analyse élémentaire et organique.

Les limites de détection des éléments sont de l'ordre de  $10^{-15}$ - $10^{-19}$  g. Cette sensibilité donne au LAMMA la possibilité d'analyser des aérosols dans différentes études biologiques et d'environnement /87-94/ afin d'identifier la source de la pollution.

Les spectres obtenus dans les deux modes d'ionisation négatif et positif donne la caractéristique du modèle qui permet de lier la composition chimique de la particule à l'étude notamment des clusters ionisés. Par exemple, les ions majoritaires obtenues après ionisation laser de type :  $\text{SO}^-$ ,  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NaSO}_3^-$ ,  $\text{NaSO}_4^-$  sont représentatifs de l'empreinte spectrales des sulfates et des thiosulfates de sodium /95/. Cette aspect de l'information enregistrée représente un atout majeur pour compléter les données obtenues par d'autres méthodes d'étude. De plus, l'observation de l'échantillon sous lumière visible permet souvent d'établir un lien plus direct entre les propriétés morphologiques des particules.

Les progrès technologiques (type laser, configuration de la chambre d'ionisation) lui ont permis d'augmenter l'emploi de méthodes, permettant l'analyse intégrée des matières organique et inorganiques (désorption des HAP, NITRO

HAP) et l'identification de la matrice /96/97/. La microsonde laser occupe déjà une place privilégiée et les récents développements au niveau de l'instrumentation lui assurent un avenir très prometteur.

## **2- ETUDE DE LA VALENCE DU CHROME DANS LES POUSSIÈRES POLYPHASIQUES**

### **Introduction**

L'étude proposée ici relate de la caractérisation de l'état d'oxydation du chrome d'une part dans des particules de dimensions inférieures et supérieures à 10  $\mu\text{m}$  dans le cas des poussières de fumées de soudages et d'autre part dans des particules de dimensions 0,4-10  $\mu\text{m}$  des poussières provenant de différentes aciéries. La méthodologie de détermination de la valence du chrome ainsi a été affinée par l'établissement d'une stratégie d'étude des produits chromés hydraté par LAMMA /98/ d'une part et d'échantillonnage précis avec discrimination granulométrique de particules (utilisation d'impacteur cyclone et en cascade) accompagnée du ciblage des sites démissions de fumées sur les sites sidérurgiques d'autre part /99/.

De plus, les techniques microsonde Raman et éventuellement ESCA et MEB s'étant avérés d'excellentes techniques complémentaires pour l'identification et la caractérisation de produits chromé dans ce type de particules, ont été utilisées comme techniques complémentaire de confirmation.

## A) Matériels et Méthodes

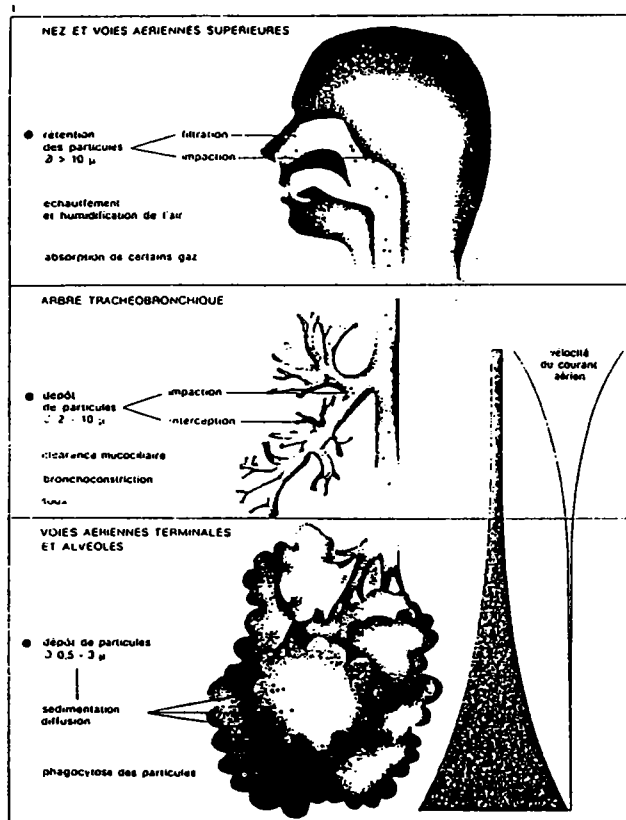
### a) Échantillonnage

\* Les poussières de soudage ont été prélevées après une opération de soudage manuel à l'arc sur une tôle d'acier inoxydable ( MMA/SS ) du type 304L 18-10 à bas carbone avec une baguette du type AROSTA-Electrode Rutile Basique 304. Les poussières sont récupérées sur un filtre de nitrocellulose de porosité  $0.2\mu\text{m}$  et de 32 mm de diamètre après passage dans un impacteur cyclone avec un débit d'aspiration de 1.7l par minute pendant 46 minutes. La sélection d'échantillonnage des poussières a été fixée à  $10\mu\text{m}$ . Des éléments de l'enrobage de la baguette et des poussières du barbage ( projections métalliques ) ont été également récupérées dans l'atelier d'expérimentation pour les analyses LAMMA.

\*\* Les prélèvements de poussières ont été effectués sur un site fortement émetteur de fumées contenant du chrome à l'aide de deux types de capteurs :

-l'impacteur en cascade Andersen opérant à une vitesse d'aspiration de 28 L/min permet de séparer les particules dans un flux d'air par impaction inertiel suivant leur diamètre aérodynamique moyen. Le fractionnement granulométrique en 9 tranches respectives ( $> 9\mu\text{m}$ ;  $9 - 5,8\mu\text{m}$ ;  $5,8 - 4,7\mu\text{m}$ ;  $4,7 - 3,3\mu\text{m}$ ;  $3,3 - 2,1\mu\text{m}$ ;  $2,1 - 1,1\mu\text{m}$ ;  $1,1 - 0,7\mu\text{m}$ ;  $0,7 - 0,4\mu\text{m}$  et  $< 0,4\mu\text{m}$ ) apporte des informations sur la distribution des produits chromés éventuellement présents suivant la taille des particules. Les poussières sont recueillies par impaction sur des filtres en aluminium pendant une durée variant de 12 à 24 h. De plus cette

méthode donne une simulation de la déposition des poussières inhalées dans le système respiratoire (figure 2)



**Figure. 2 :** Devenir des particules atmosphériques dans l'appareil respiratoire en fonction de leur granulométrie moyenne/106/

- l'impacteur en cascade portable a été utilisé au niveau du site à grande émissions de fumées contenant du chrome et porté par un ouvrier afin de séparer les poussières en 5 gammes de granulométrie allant de 0,4 à 9,8  $\mu\text{m}$  avec un débit d'aspiration de 1,7L / min pendant les huit heures de travail quotidien de l'ouvrier. Les poussières sont alors récupérées sur filtres de nitrocellulose et polyéthylène téréphtalate.

**b) Techniques d'analyses***i - Analyse MEB*

L'analyse élémentaire qualitative a été réalisée sur microscope électronique à balayage JEOL 840 couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie avec un courant en faisceau d'électrons de 200 à 300 pA.

*ii - Microsonde à effet Raman*

L'analyse par microspectroscopie Raman des poussières recueillies sur impacteur en cascade ou portable a été réalisée sur un spectromètre DILOR XY multicanal. La radiation excitatrice (514,5 nm) est produite par un laser à argon ionisé dont la puissance a été fixée entre 200 et 400 mW pour les produits standard de référence. Une puissance de 75 mW a été choisie pour l'analyse des poussières afin d'éviter une émission de fluorescence qui masquerait la diffusion Raman. La résolution spectrale est de l'ordre de 4  $\text{cm}^{-1}$  et le temps d'intégration varie de 1 à 15 secondes. Le couplage du spectromètre à un microscope optique (Olympus) permet d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . Les spectres obtenus par rétro-diffusion sont présentés en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) en abscisses et en unité arbitraire d'intensité en ordonnées.

### *iii- ESCA*

L'appareil utilisé est de marque LEYBOLD HERAEUS avec un pouvoir de résolution de 1eV. La source de rayonnement primaire est issue du rayonnement  $K\alpha$  de l'Aluminium. Le filtre où sont déposées les poussières est monté directement sur le porte échantillon. Un décalage de 3 eV en moyenne a été enregistré sur les raies caractéristiques du C1s, K2p et K2s, O1s et F1s provoqué par les effets de charge provenant des poussières fibreuses et du filtre de nitrocellulose.

### *iv- LAMMA*

Les analyses ont été réalisées à l'aide de la microsonde à impact laser LAMMA du laboratoire.

Pour nos manipulations, les paramètres instrumentaux du spectromètre sont maintenus constants et sont les suivants :

- potentiel de la lentille d'extraction: +/- 1000V
- potentiel du tube à temps de vol: +/- 3000V
- potentiel de reflexion: +/- 790V
- potentiel de la cathode: +/- 6000V

Le laser d'ionisation est un laser Nd-YAG aux caractéristiques suivantes

- :
- longueurs d'onde : 266 nm , 286.5 nm, 225.7 nm
  - temps de pulse: 12 ns et 6ns
  - énergie : 3,75 uJ



Les échantillons à analyser sont déposés par simple pression sur des grilles de microscopie électronique et placées sur un porte échantillon mobile en x,y.

Le faisceau laser ionisant est focalisé (1,5  $\mu\text{m}$  de diamètre environ) à l'aide du laser de visualisation He-Ne sur la zone à analyser.

### **B- Analyse des poussières issues des fumées de soudage**

Les fumées de soudage contiennent des concentrations variables de gaz pouvant être toxiques tels que l'ozone, le monoxyde, le dioxyde de carbone et les oxydes d'azote. Les taux de concentrations varient selon le procédé utilisé, d'un certain nombre de paramètres de soudage et des matériaux utilisés. Les fumées résultant de soudages opérés sur l'acier inoxydable soulèvent un problème toxicologique particulier puisque l'on sait que les composés du nickel et les composés hexavalents du chrome sont carcinogènes pour l'homme. Les fumées résultant du soudage de l'acier inoxydable contiennent des quantités importantes de composés des deux groupes dont la concentration dépend largement du procédé de soudage et de la composition de la baguette d'apport. Pour ce faire, on a effectué des mesures systématiques sur les éléments suivants :

- Enrobage de la baguette ( AROSTA-Electrode rutile basique type 304 L ).
- Poussières de barbage ( projections métalliques )
- Poussières de soudage de dimensions supérieures à 10 $\mu\text{m}$  qui sont sous formes de microsphères métalliques récupérées dans l'impacteur après l'opération.
- Poussières de soudage de dimensions inférieures à 10 $\mu\text{m}$  sous formes de microfibrilles récupérées sur filtre NC .

*i- Analyse qualitative*

Nous avons effectué l'analyse spectrale des différents éléments cités plus haut ; les spectres LAMMA en ions positifs et négatifs sont représentés sur les figures 3 à 7.

L'analyse globale a fourni les renseignements suivants :

- Les éléments constitutifs de l'enrobage de la baguette tels que Na, K, Ca, F, Cl, Mn, P et Si sous forme d'aluminosilicates se retrouvent dans toutes les poussières.( figure 3)

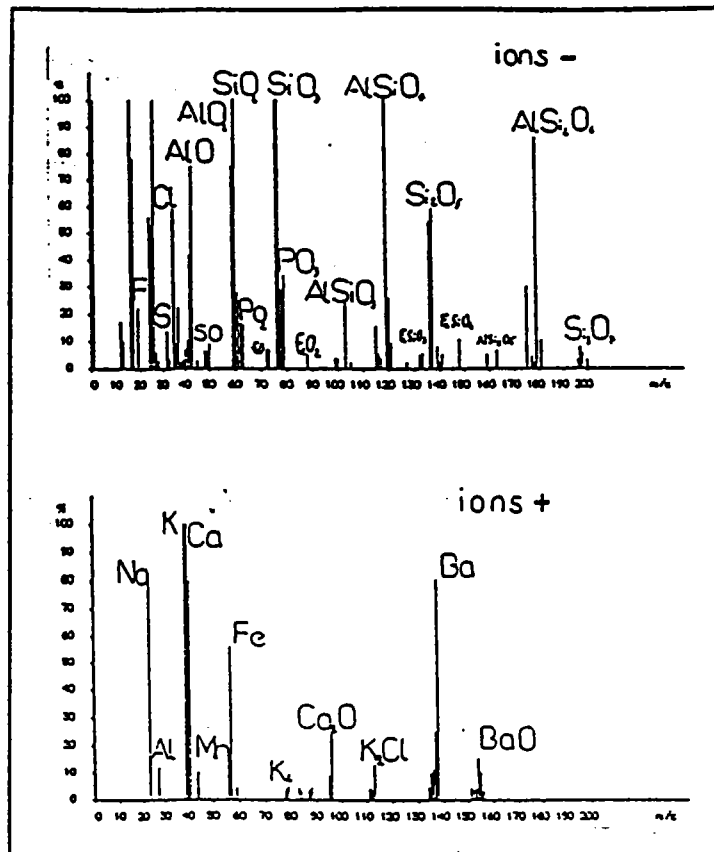
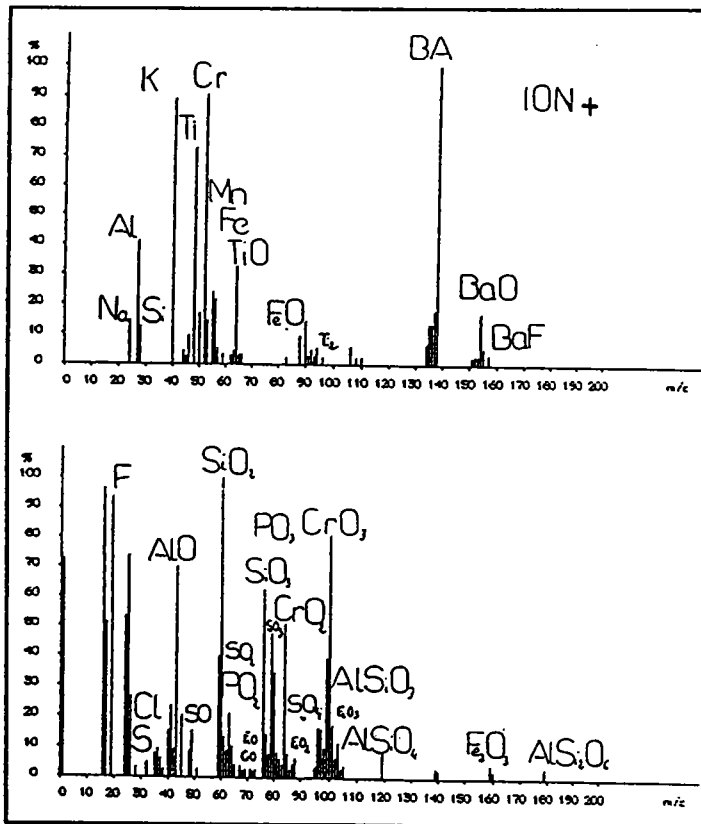


Figure. 3 : Spectre LAMMA de l'enrobage (En :  $1\mu\text{j}$ / longueur d'onde : 225.7 nm)

- Le baryum sous forme d'oxydes et de fluorures provenant de l'enrobage se retrouve uniquement dans les microsphères (poussières de taille > 10 $\mu$ m).(figure 5)



**Figure. 5 :** Spectre LAMMA des Microsphères

(En : 3,75 $\mu$ j / longueur d'onde : 286,5nm)

- Le barbage, tout comme les microsphères ont une composition métallique ( Cr, Al, Ti, Fe et Ni notamment ) représentative des éléments de la baguette et de la tôle d'acier.(figure 4 et figure 5)

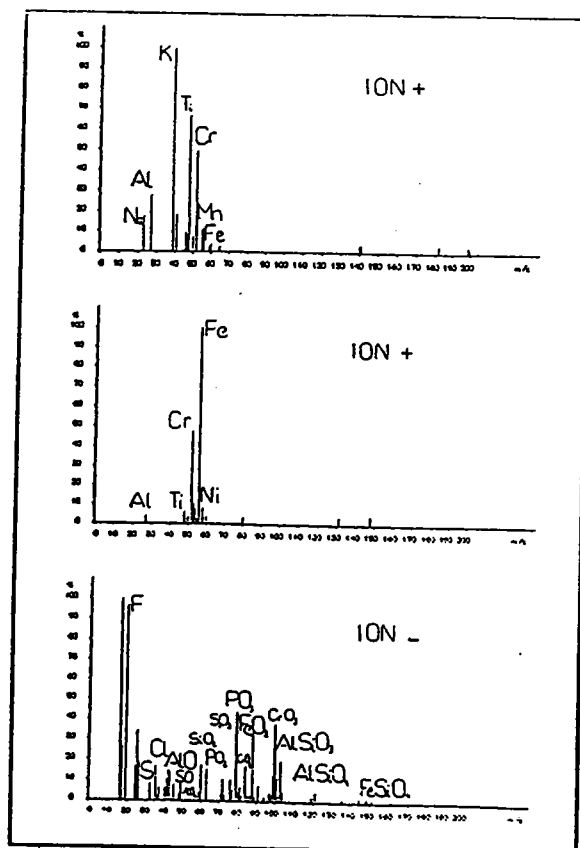
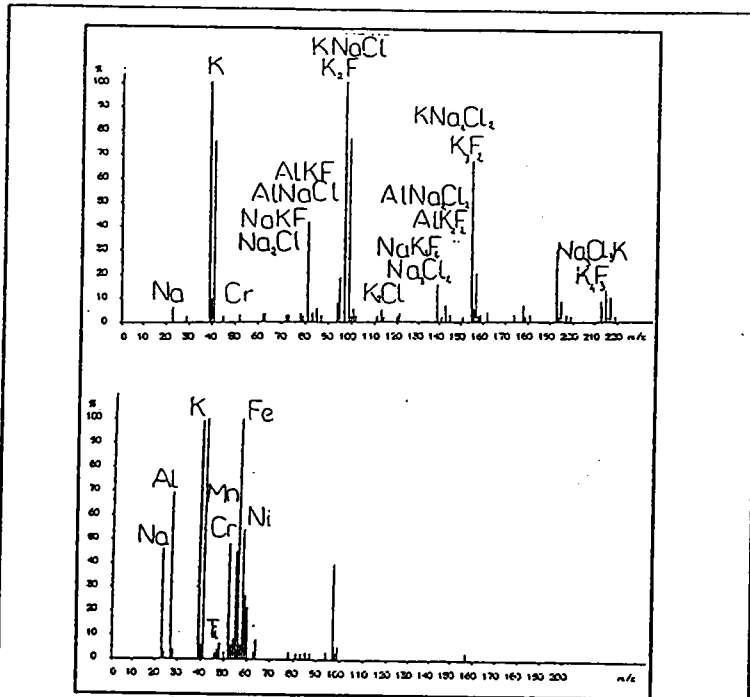


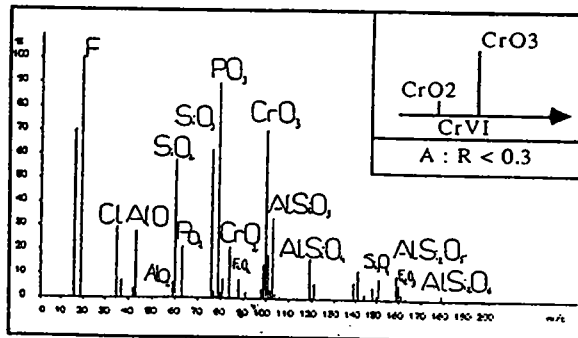
Figure. 4 : Spectre LAMMA du Barbage (En : 0,8 $\mu$ j / longueur d'onde 225,7nm)

- Les poussières fibreuses ( <10 $\mu$ m ) ont également une matrice alumino et ferro silicatée ou sont disséminés les éléments métalliques et possèdent un caractère très salin ( fluorures et chlorures ).(figure 6 et 7)

- Les microsphères, comme les poussières de barbage contiennent beaucoup de sulfates caractérisés par la présence de clusters SO<sub>x</sub><sup>-</sup> en ions négatifs alors que les microfibrilles (<10 $\mu$ m) n'en possèdent pas.



**Figure. 6 :** SPECTRES LAMMA DES MICROFIBRES (ION +)  
 ( ENERGIE : 1.25 $\mu$ J / LONGUEUR D'ONDE : 225.7nm )  
 HETEROGENEITE DE LA MATRICE ALUMINOSILICATEE  
 ( PRESENCE DES ELEMENTS METALLIQUES )



**Figure. 7 :** SPECTRE LAMMA DES MICROFIBRES (ION -)  
 ( ENERGIE : 3.5 $\mu$ J / LONGUEUR D'ONDE : 286.5nm)

- Les deux spectres des microfibres en ions positifs (figure 6) montrent l'hétérogénéité de la matrice car on peut obtenir des spectres où les éléments métalliques sont majoritaires, ou bien des spectres uniquement avec la matrice alumino et ferrosilicatée.

- Le chrome et le nickel sont systématiquement présents dans les spectres en ions positifs ( Cr<sup>+</sup> et Ni<sup>+</sup> ) pour les 2 types de poussières.

L'ensemble des analyses spectrales par LAMMA est représenté dans le tableau 1 ou figurent les éléments et les combinaisons d'ions présents dans le plasma après ionisation.

Élément	Baguette	Enrobage	Barbage	Poussières > 10 um	Poussières < 10 um
Si	+++	+++	++	+++	+++
Mn	+	+	+	+	++
Cr	++	-	++	+++	++
Ni	++	-	+	+	++
Al	-	++	++	++	++
O	-	++	++	++	+++
F	-	++	+++	+++	+++
Na	-	+++	++	++	+++
Cl	-	++	++	++	++
K	-	+++	+++	+++	+++
Ca	-	+++	+	+++	+
Fe	-	++	+++	++	+
S	-	+	+	++	-
Ti	-	-	++	+++	+
Mg	-	-	+	+	+
Ba	-	++	-	+++	-
<b>Combinaisons ioniques présentes en mode positif et en mode négatif par Lamma</b>					
AlxOy		+++	++	+++	+
SixOy		+++	++	+++	+++
POx		++	+++	+	+++
FexOy		+	++	++	+
AlSixOy		+++	++	+	++
CaF		+	+	+++	+
SOx		+	++	++	-
FeSixOy		+	+	-	-
CrOx		-	++	++	++
BaOH		++	-	++	-
TiO		-	+	+++	+
BaF		-	-	+	-
KxFy		+	-	-	+++
NaxCly		-	-	-	++
CaCl		-	-	-	+
KxCly		-	-	-	+
Al(NaxClx)		-	-	-	++
Na(KxFx)		-	-	-	++
K(NaxClx)		-	-	-	++
Na2OH		-	-	-	+
K2OH		-	-	-	+
Analyse		(absent)	(présent)	(majoritaire)	(abondant)

Tbleau.1 : Analyse élémentaire des poussières de soudage par LAMMA

*ii- Recherche du taux de chrome à différents degrés d'oxydation*

L'étude du degré d'oxydation du chrome a porté sur l'examen de 85 et 24 spectres individuels pour les poussières fibreuses et les microsphères respectivement. L'examen de 455 et 325 spectres accumulés a permis de déterminer le degré d'oxydation majoritaire présent respectivement dans les poussières fibreuses et les microsphères. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 2. Ce tableau résume les valeurs des rapports  $\text{CrO}_2/\text{CrO}_3$  des spectres individuels et des spectres moyens accumulés.

Types de poussières	I CrO <sub>2</sub> / I CrO <sub>3</sub>	N spectres	Mode	Longueur d'onde
Microfibres	0,218 +- 0,12	85	Individuel	225,7 nm
Poussières < 10µm	0,155	70	Accumulation	225,7
	0,228	200	Accumulation	286,5
	0,181	100	Accumulation	286,5
		Total : 455		
Moyenne pondérée	0,205			
Ecart type	0,03			
Variance	0,0008			
Microsphères	0,754 +- 0,194	24	Individuel	225,7
Poussières > 10µm	0,673	100	Accumulation	225,7
	0,543	100	Accumulation	225,7
	0,56	25	Accumulation	225,7
	0,551	25	Accumulation	225,7
	0,629	50	Accumulation	225,7
Moyenne pondérée	0,614	Total : 324		
Ecart type	0,205			
Variance	0,042			

Tableau. 2 : Calcul du rapport  $\text{CrO}_2/\text{CrO}_3$  dans les poussières de soudage

### $\alpha$ -POUSSIÈRES FIBREUSES ( $< 10\mu m$ )

L'analyse spectrale des fibres a montré que le chrome n'était présent que sous sa forme élémentaire  $Cr^+$  en ions positifs alors que les clusters  $CrO_2^-$ ,  $CrO_3^-$  et parfois  $CrO_4^-$  sont présents en ions négatifs. La variation de la longueur d'onde et de l'énergie n'a aucune incidence sur les allures spectrales et sur les rapports d'intensité des clusters.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3 avec le détail de l'analyse des spectres individuels :

- La méthodologie est applicable aux poussières fibreuses sans ambiguïté et confère au chrome un degré d'oxydation majoritaire de VI ( 93% de spectres individuels à caractère de chrome VI ).

Le caractère salin des fibres, la présence possible de  $NaCrO_4^-$  ( $m/z=139$ ) en ion négatif et la valeur de  $CrO_2^-/CrO_3^-$  correspondant dans l'organigramme à un sel de chrome VI anhydre pourraient montrer que le chrome est sous forme de chromates, ce qui serait en accord avec les résultats d'autres groupes /77-78/ sur des types de poussières analogues où le chrome a été identifié sous forme de chromates de sodium ou de potassium.

Cependant, les clusters du type  $Na_xCrO_y^+$  ou  $K_xCrO_y^+$  ainsi que les clusters caractéristiques  $Cr_2O_4^-$ ,  $Cr_2O_5^-$  et  $Cr_2O_6^-$  n'ont pas été détectés par LAMMA, soit à cause d'autres recombinaisons prioritaires dans le plasma, soit par manque de sensibilité. Aussi, l'hypothèse de la présence de chrome VI sous forme de chromates doit être vérifiée par d'autres techniques d'analyses.



### $\beta$ - PARTICULES MICROSPHÉRIQUES ( $> 10\mu\text{m}$ )

L'analyse des 24 spectres individuels de la microsphère étudiée de  $20\mu\text{m}$  de diamètre a donné les résultats suivants :

- Il y a présence systématique des ions clusters  $\text{SO}_x^-$  et du cluster du chrome  $\text{CrO}^-$  (100% des spectres) en plus des ions clusters  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$ .
- L'intensité des clusters du soufre ne perturbe pas le rapport  $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$  qui reste voisin de 0.8 pour la particule ( moyenne arithmétique de 0.75 ).

Un rapport  $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$  de 0.75 correspondrait soit à un sel très hydraté de chrome VI ou à un sel anhydre de chrome III mais l'absence de l'ion  $\text{CrO}_4^-$  et la présence simultanée de  $\text{CrO}^-$  et  $\text{SO}_x^-$  pour 100% des spectres pourraient révéler la présence du chrome sous forme de sulfate de chrome anhydre, donc sous forme III.

La série  $\text{Cr}_2\text{O}_y^-$  n'étant pas détectée, on ne peut conclure définitivement quant à l'état exact du chrome dans les microsphères.

Cependant, deux autres observations tirées de travaux complémentaires pourraient montrer que le chrome est sous forme III et notamment sous forme d'un mélange de sels et d'oxydes :

- Le rapport  $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$  varie selon la microsphère étudiée ( de  $10$  à  $40\mu\text{m}$  de diamètre) avec des valeurs allant de 0.5 à 4 correspondant à du chrome III et reste constant pour une microsphère donnée.
- Les microsphères ont toutes les mêmes composition et allure spectrale ( présence de  $\text{CrO}^-$ ,  $\text{SO}_x^-$  et absence de  $\text{CrO}_4^-$  systématiques ).

Ces 2 résultats appuieraient l'hypothèse d'un mélange de sel de chrome III ( sulfate par exemple ) et d'oxyde de chrome III dans des proportions variables selon les microsphères.

La variation du rapport  $\text{CrO}_2/\text{CrO}_3$  de 0.5 à 4 pourrait supposer une teneur en oxyde de chrome III de plus en plus importante selon les microsphères.

Poussières < 10 um	$\text{CrO}_2 / \text{CrO}_3 < 0,3$	Avec $\text{CrO}_4$	Sans $\text{SO}_x$	Taux de chrome
Calcul par spectre				
Nombre de spectres	79	12	85	79 spectres Cr VI
	$\text{CrO}_2 / \text{CrO}_3 > 0,3$	Avec $\text{CrO}_4$		6 spectres Cr III
Nombre de spectres	6	3		93 % de Cr VI
				7 % de Cr III
Accumulation	$R = \text{CrO}_2 / \text{CrO}_3$	Degré d'oxidation majoritaire du chrome		
455 spectres	0,205	Valeur de R conférant un degré d'oxidation VI		
		Plus de 90 % de chrome		
Poussières > 10 um	$R > 0,3$	Avec CrO	Avec $\text{SO}_x$	24 spectres de Cr III
Calcul par spectre				
Nombre de spectres	24	24	24	100 % de Cr III
Accumulation	R	Degré d'oxidation majoritaire du chrome		
324 spectres	0,614	Valeur de R conférant un degré d'oxidation III		
		Mélange du chrome III et VI		

Tableau. 3 : Calcul du taux de chromé VI dans les poussières de soudage

### iii- Analyse complémentaire

L'analyse par microsonde RAMAN n'a pu être effectuée que sur les poussières fibreuses avec une énergie minimale pour éviter l'absorption ou la destruction des poussières. En effet, l'étude des microsphères s'est révélé impossible par la trop grande absorption des particules, même avec une énergie minimale.

Les résultats de l'analyse par microsonde RAMAN sont représentés sur la figure 8

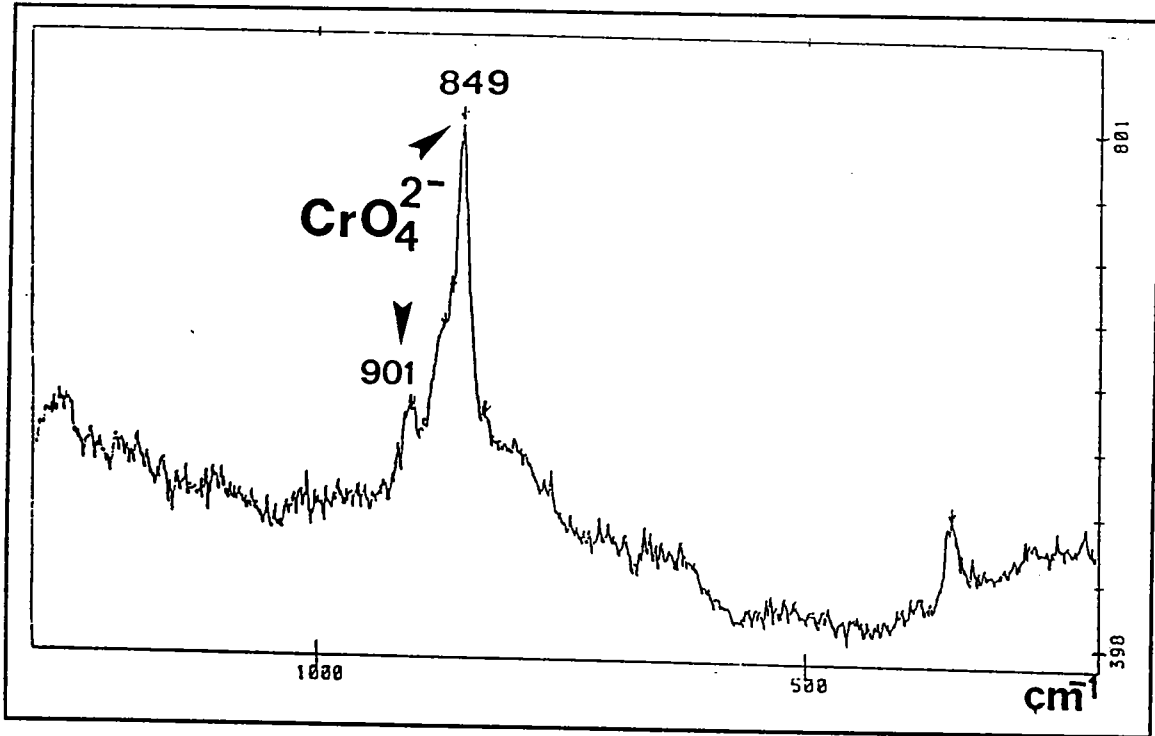
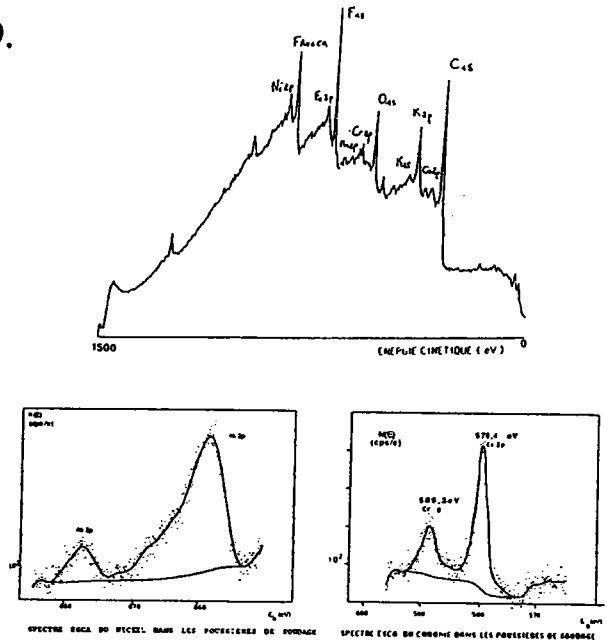


Figure.8 : Spectre Raman des particules de dimension inférieur à  $10\mu\text{m}$

On obtient 2 raies caractéristiques à  $849\text{ cm}^{-1}$  et  $901\text{ cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques de l'ion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  et qui donnerait alors au chrome présent dans les poussières fibreuses un degré d'oxydation VI sous forme de sels.

L'analyse par ESCA n'a également été effectuée que sur les poussières fibreuses étant donné le peu de microsphères déposées sur le filtre empêchant une analyse sensible.

Le spectre global des poussières de dimension inférieure à  $10\mu\text{m}$  est représenté sur la figure 9.



**Figure. 9** : Spectre ESCA des particules de dimension inférieur à  $10\mu\text{m}$

On retrouve les éléments majoritaires détectés en LAMMA ainsi que les raies Cr2p et Cr3p du chrome et les raies Ni2p et 3p du nickel (encarts de la figure 9). La présence de la raie Cr2p à 579.4 eV en énergie de liaison après correction indique la présence du chrome sous son état d'oxydation VI alors qu'aucune raie n'est détectée à 576.4 eV caractéristique du chrome III.

La raie unique à 579.4 eV indique la présence du chrome exclusivement avec le degré d'oxydation VI.

Le nickel est présent sous une forme oxydée ( 4 eV de décalage avec l'énergie de liaison du nickel métal ) avec 2 raies à 858.1 et 876.8 eV pour Ni2p et Ni3p respectivement

## CONCLUSION

L'étude systématique par LAMMA des composés du chrome, caractérisée par l'analyse combinée de l'empreinte spectrale et des intensités relatives des clusters de chrome des produits purs, a permis d'appliquer la méthodologie semi-empirique de détermination du taux de chrome VI à l'étude de poussières de soudage manuel à l'arc sur de l'acier inoxydable ( MMA/SS ).

Les résultats ont montré que les 2 types de poussières ( fibres et microsphères ) ont une composition différente bien que dans les deux cas, la matrice soit du type aluminosilicatée.

Les poussières inhalables ( microfibrilles de dimension inférieure à  $10\mu\text{m}$  ) possèdent des composés du chrome exclusivement sous forme VI alors que la présence simultanée des clusters du soufre et de l'ion  $\text{CrO}^-$ , l'absence de l'ion  $\text{CrO}_4^-$  et un rapport  $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$  supérieur à 0.8 donneraient au chrome contenu dans les microsphères un degré d'oxydation III majoritaire soit sous forme de sel soit sous forme d'oxyde.

Les analyses de poussières fibreuses par microsonde RAMAN et par ESCA ont confirmé que le chrome était sous forme de chromates ( de sodium ou de potassium ) puisque ces poussières présentent un caractère salin très marqué.

La microsonde LAMMA apparaît donc comme une technique assez sensible et surtout rapide pour la détermination du degré d'oxydation du chrome dans des matrices complexes telles que des poussières issues de l'environnement industriel

Cependant, il apparaît d'après cette étude que , l'échantillonnage des poussières c'est à dire les conditions de sélection dimensionnelle morphologique, et le ciblage des sites à haut risque, sont des facteurs importants qui permettent d'améliorer la méthodologie. C'est pourquoi, nous avons établi lors de la seconde étude une stratégie d'échantillonnage plus affiné dans le cas des aciéries qui sont les foyers à grande émission de poussières des produits inoxydables. Ce qui nous a amené à entreprendre cette deuxième étude.

### **C- Analyse des poussières provenant des différentes aciéries**

L'application et l'amélioration de la stratégie d'étude de la valence du chrome est discutée dans le cadre de l'hygiène industrielle. En effet sur ce point, il est intéressant d'étudier plus précisément la répartition du chrome III et VI provenant de poussière riche en chrome. Cette méthodologie a été affinée par un échantillonnage précis avec ciblage des sites d'émission de fumées et une discrimination granulométrique. On a d'abord déterminé le site qui émet le plus de particules contenant du chrome hexavalent. puis on a simulé cette situation en fixant un impacteur portable sur un opérateur travaillant sur ce site puisque les ouvriers sont exposés au même poussière émise par ce site.

#### **a- Ciblage des sites**

Une étude systématique du taux d'empoussiérement et de la nature des particules présentes dans les émissions de fumées à l'intérieur de trois aciéries différentes a été réalisée. Les résultats des analyses sont présentés en traitant d'abord l'étude qualitative des poussières dans l'ensemble des sites des trois aciéries, puis la détermination de la valence du chrome dans chaque site. L'étude comparative par site avec une teneur en chrome hexavalent suivant la granulométrie nous a amené à séparer les sites les plus émetteurs ainsi que les niveaux granulométriques en trois grandes catégories (figure 10). Les conclusions suivantes dans le but de continuer une étude plus affinée ont pu être tirées

- l'oxydation maximale du chrome s'effectue surtout au niveau des sites FOUR et OXYCOUPAGE cette état d'oxydation se retrouvent dans les fractions granulométriques les plus fines et les plus grosses,  
 - le chrome est présent en quantité non négligeable surtout sous forme trivalente au niveau des sites AOD, COULEE CONTINUE et POCHE.

$$R = \frac{1 \text{ CrO}_2}{1 \text{ CrO}_3}$$

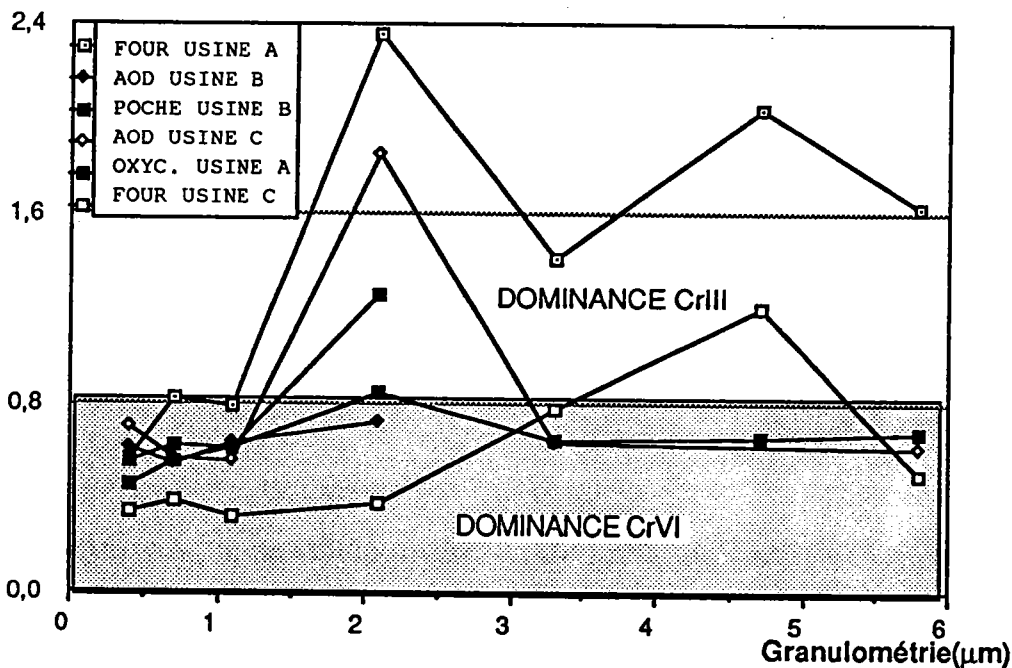


Figure. 10 : Variation de la valence de chrome en fonction de la taille des particules possédant du chrome VI sur différents sites

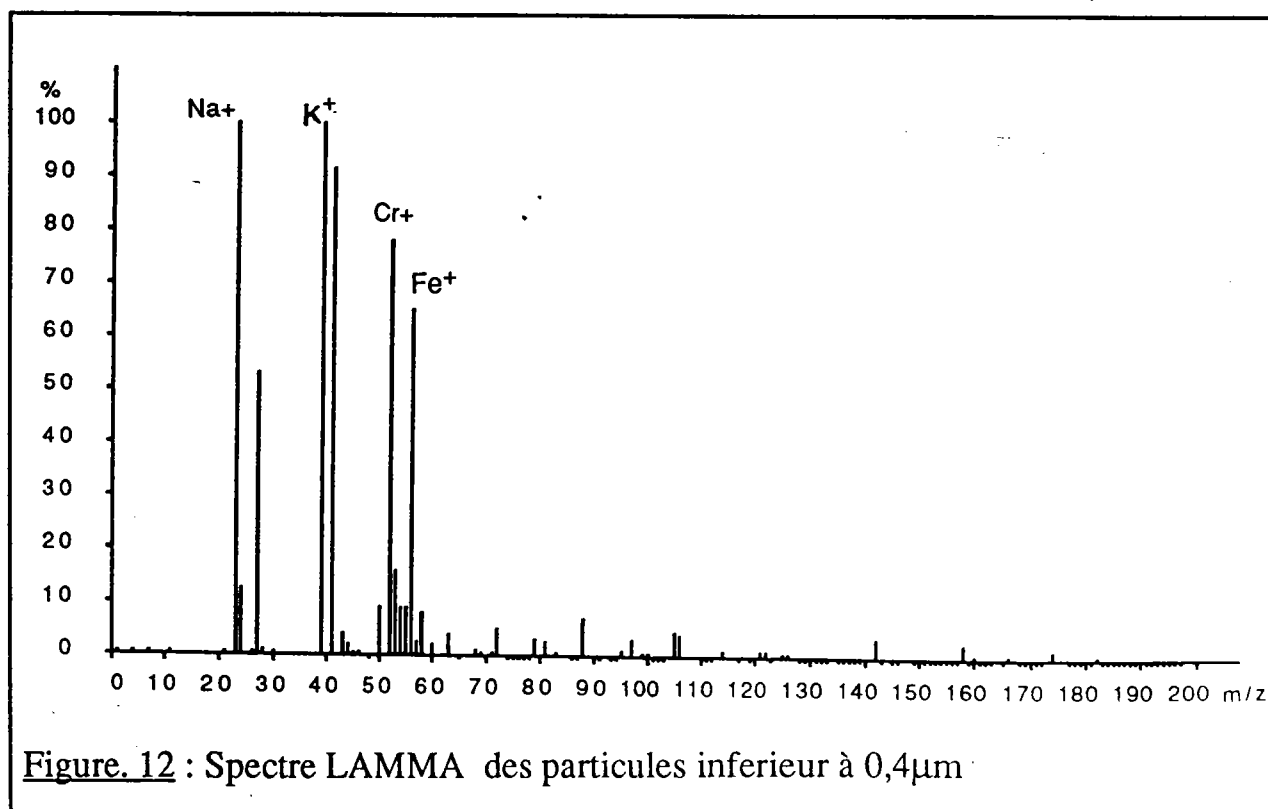
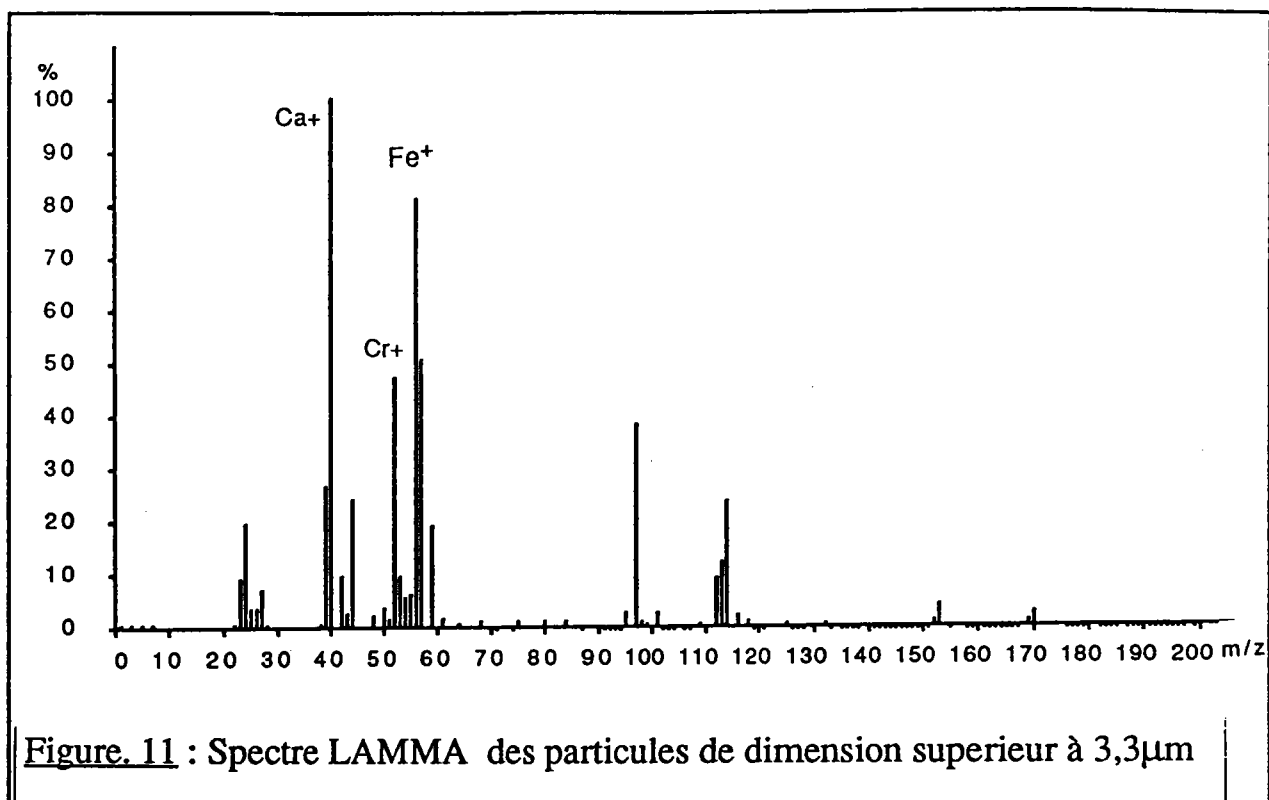
L'utilisation des impacteurs ANDERSEN pour les prélèvements des poussières dans les différentes aciéries présente des multiples avantages par rapport aux impacteurs cyclones. L'analyse LAMMA de ces filtres a permis d'obtenir rapidement des informations essentielles sur la présence ou non du chrome sur les différents sites ainsi que l'état d'oxydation du chrome émis par ces foyers. Ces résultats d'analyse nous ont permis d'établir un plan de travail discriminatoire au niveau des prélèvements des poussières, beaucoup plus précis



puisque l'on a pu déterminer le site à haut risque d'émission de chrome hexavalent qui est le site A sur deux aciéries.

*i- Analyse élémentaire des matrices des poussières recueillies sur le site A*

L'analyse élémentaire détaillée par LAMMA des matrices constituant les poussières de différentes granulométries sur le site d'émission étudié, montre que les faibles granulométries possèdent surtout une matrice à base de potassium et de sodium avec relativement peu de calcium (figure 11) alors que les granulométries élevées possèdent des matrices à base de calcium (figure 12).



ii- Etude de la valence du chrome dans des poussières recueillies sur impacteur portable et sur impacteur fixe sur le même site

Si l'on compare maintenant l'analyse des poussières recueillies sur impacteur ANDERSEN et sur impacteur en cascade porté par un ouvrier près du site, on remarque que la distribution de la valence majoritaire du chrome trouvée dans les poussières recueillies par impacteur portable correspond à celle trouvée par impacteur fixe sur le site (figure 13).

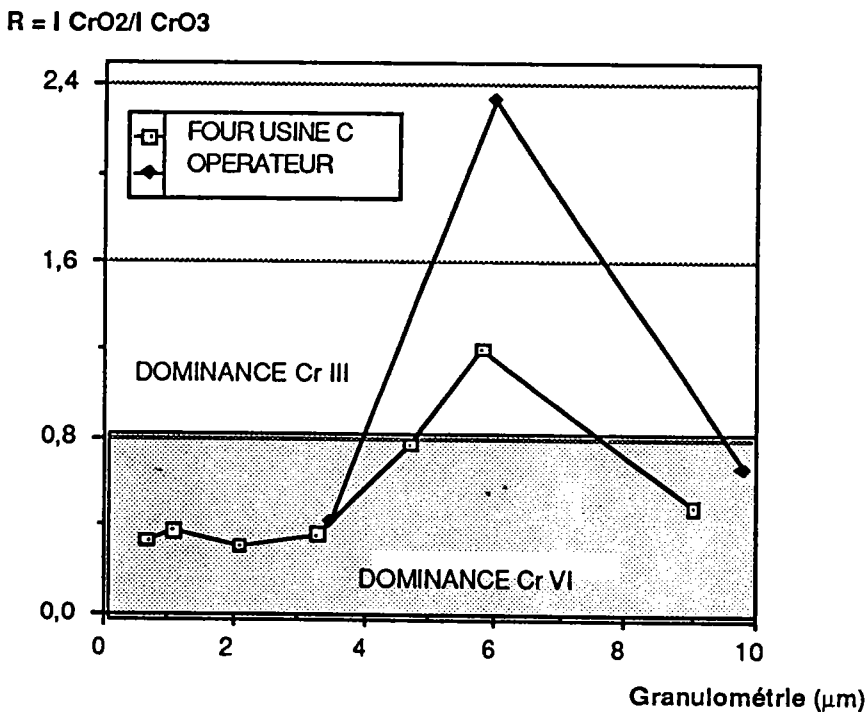


Figure. 13 : Comparaison de la valence du chrome sur le site du four et l'opérateur fondeur de ce site en fonction de la taille des particules

Ce résultat confirme donc que le chrome est hexavalent pour les plus faibles et les plus grosses granulométries en ce qui concerne les deux types de poussières recueillies par impacteurs portable ou fixe.

~~En effet, l'analyse de la valence du chrome dans les poussières recueillies~~  
par impacteur en cascade portable montre que le chrome est majoritairement hexavalent dans la gamme de granulométrie 0 - 3,5  $\mu\text{m}$  et 6 - 9,8  $\mu\text{m}$  et trivalent dans la gamme intermédiaire 3,5 - 6  $\mu\text{m}$ .

Il est donc important ici de noter dans le cadre de l'hygiène industrielle que les poussières émises au niveau du site ont les mêmes caractéristiques que celles susceptible être inhalées par l'ouvrier et ce, quelle que soit la distribution granulométrique.

Une étude plus détaillée du taux relatif de chrome III et VI sur chaque filtre de l'impacteur en cascade fixe près du site a montré qu'il y a environ 30 % majoritairement sous forme de chrome III et 70 % sous forme de chrome VI sur l'ensemble des poussières (figure 14).

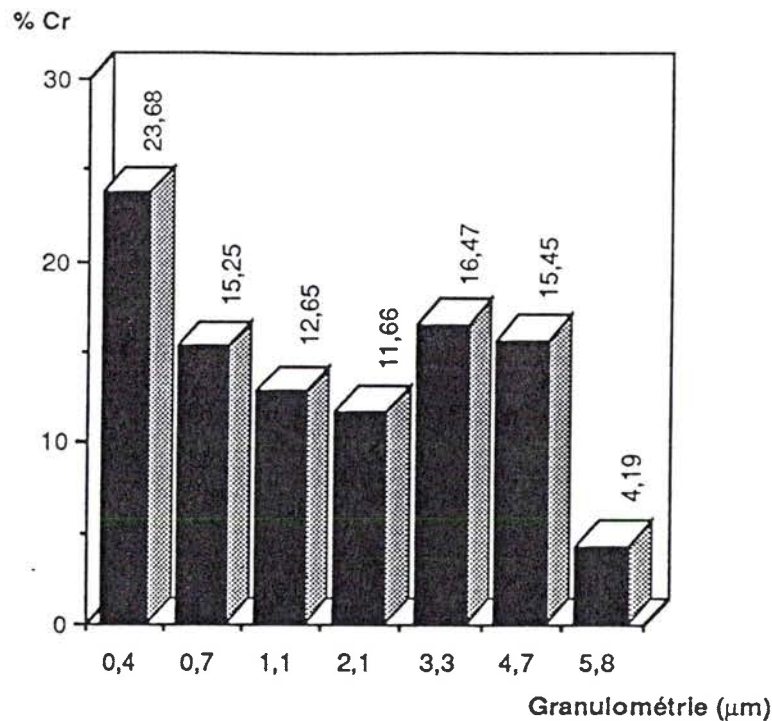


Figure.14 : pourcentage de chrome relatif en fonction de la taille des particules sur le site four

De plus, le taux de chrome VI augmente quand la taille des poussières diminue et plus de 60% du chrome hexavalent se trouve dans les faibles granulométries ( $< 3,3 \mu\text{m}$ ).

Dans le cadre de l'hygiène industrielle, la similitude de la distribution et de la valence majoritaire du chrome présent dans les poussières recueillies par impacteurs fixe et portable sur un même site reflète bien et corrèle les émissions et l'inhalation de fumées par un ouvrier sur un site donné .

Ici, il apparaît cependant très curieux que les particules de granulométrie supérieure à  $8 \mu\text{m}$  comportent une quantité aussi importante de chrome VI. Elles doivent être constituées d'une phase particulière. C'est ce que nous avons voulu vérifié ci - après.

iii- Analyse du composé chromé présent dans les poussières de grande granulométrie (8 - 10  $\mu\text{m}$ ) recueillies sur impacteur portable

Les poussières de grande granulométrie recueillies sur impacteur en cascade portable fixé sur l'ouvrier travaillant près du site, ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microsondes LAMMA et RAMAN.

La technique MEB permet d'obtenir l'analyse élémentaire de particules alors que les deux autres techniques d'analyse in situ sont complémentaires dans la détection et l'identification des composés chromés sur des particules. Ainsi, l'analyse par MEB a montré que la matrice des poussières était constituée en majorité de silice, de calcium, de fer et de chrome (figure 15).

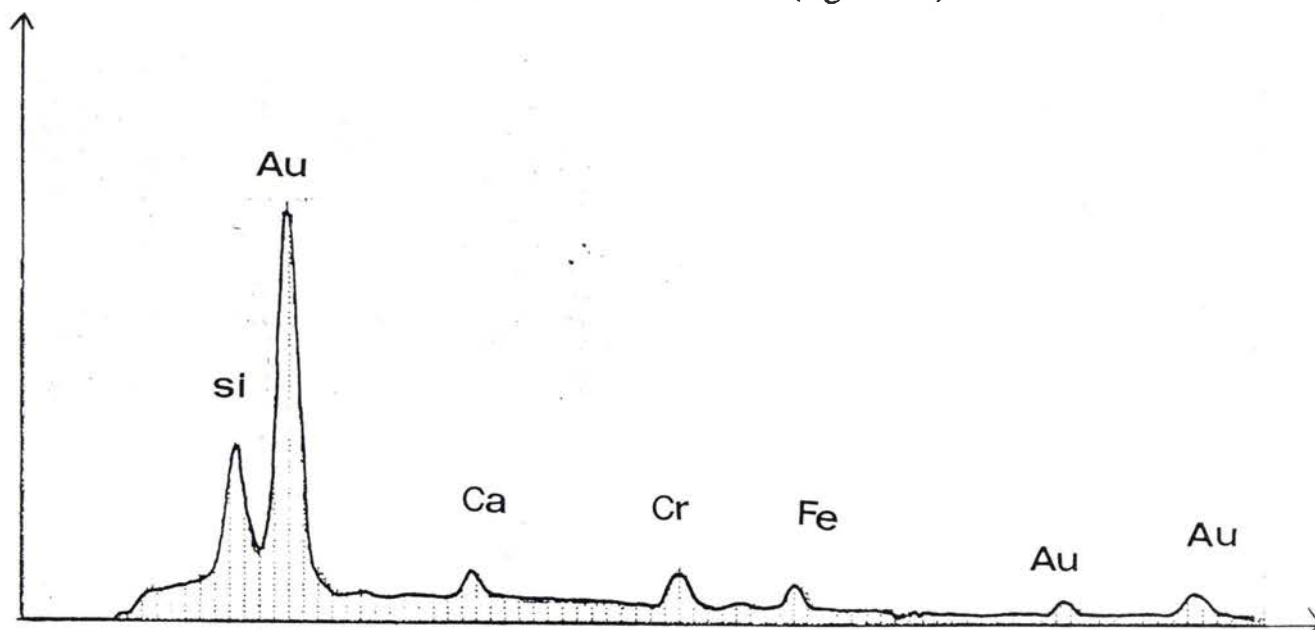
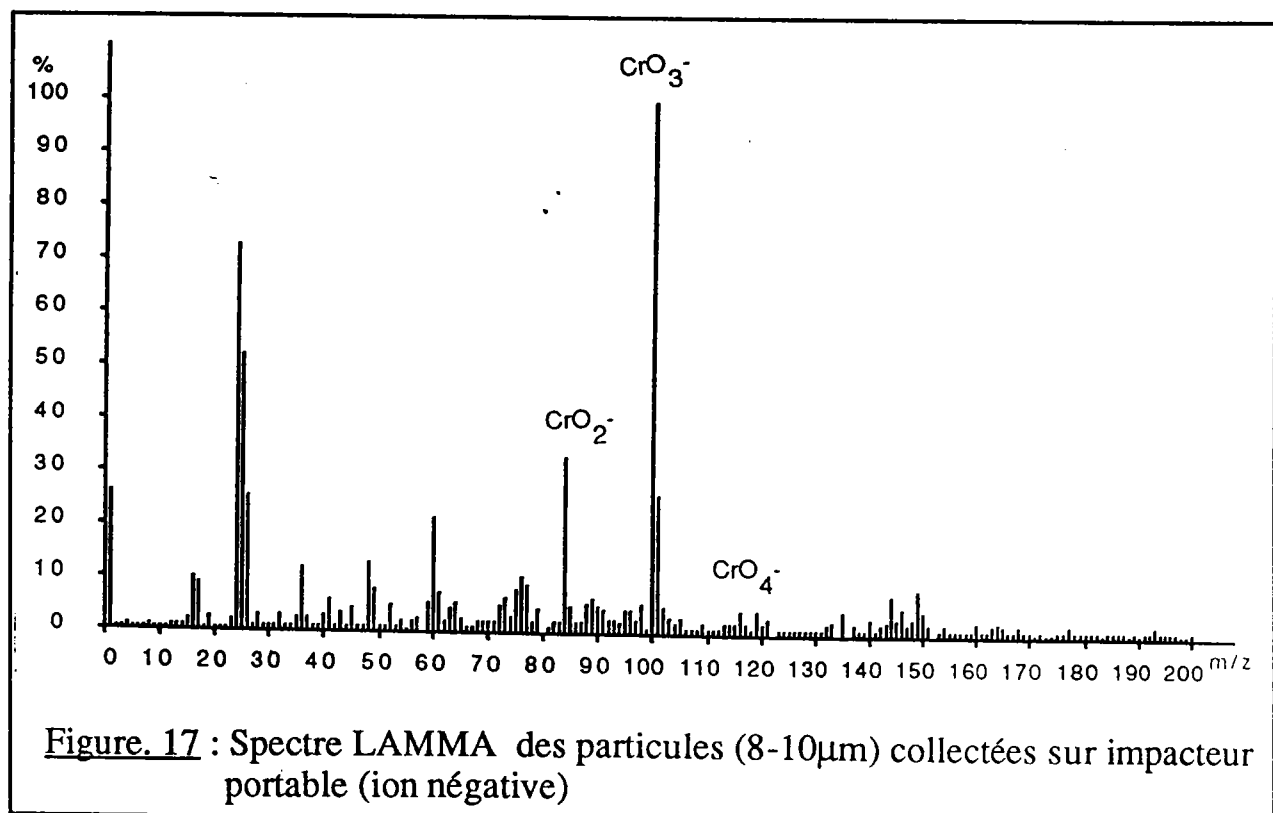
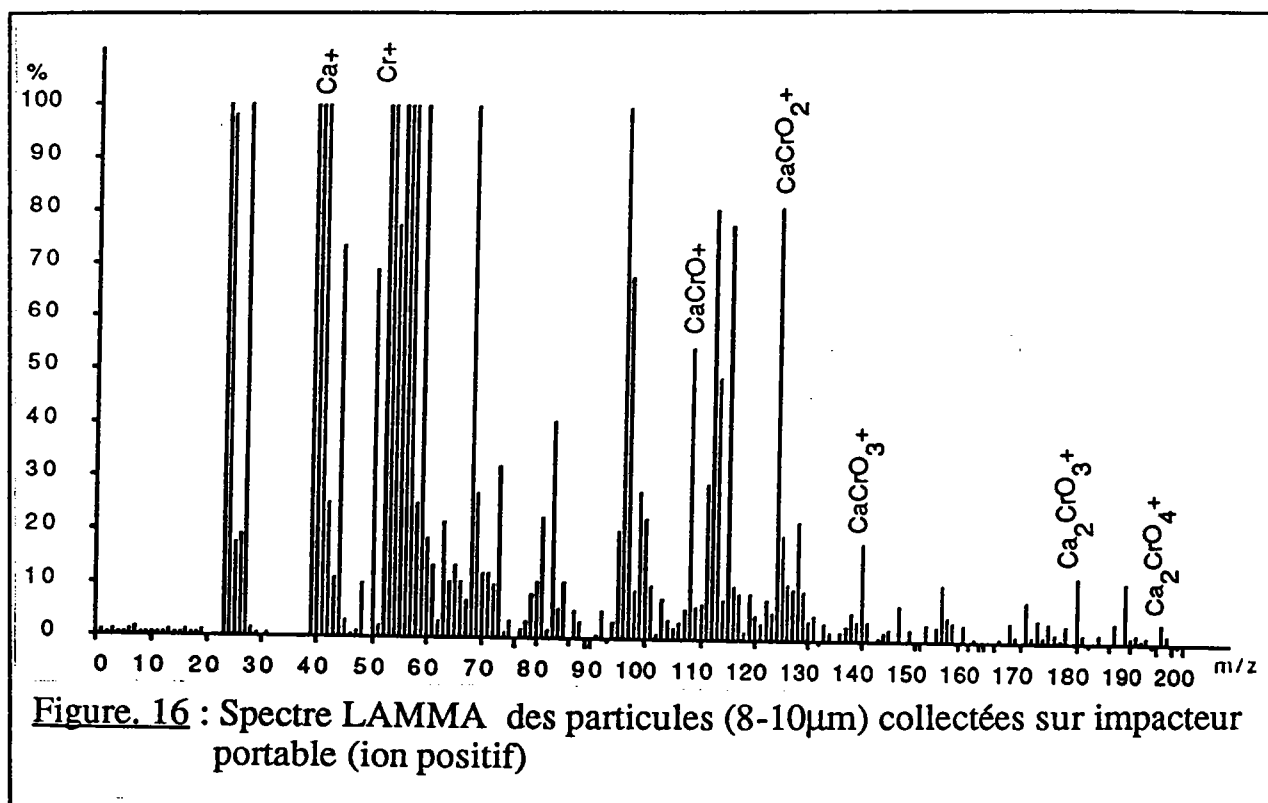


Figure. 15 : Spectre MEB des particules (8-10 $\mu\text{m}$ ) prélevées sur impacteur portable

L'analyse par microsonde LAMMA de ces poussières a révélé la présence du chrome caractérisé par la présence systématique des ions  $\text{Ca}_x\text{CrO}_y^+$  ( $m/z$  108, 124, 140, 148, 164, 180 et 196) en mode positif d'ionisation laser (figure 16). La série  $\text{Cr}_x\text{O}_y^-$  en ions négatifs ( $m/z$  84, 100, 116, 168, 184 et 200) est toujours présente avec l'apparition systématique de l'ion  $\text{CrO}_4^-$ . La présence systématique de l'ion  $\text{CrO}_4^-$  et des rapports d'intensités des ions  $\text{CrO}_2^- / \text{CrO}_3^-$  inférieur à 0,8 et  $\text{CrO}_4^- / \text{CrO}_3^-$  inférieur à 0,1 sont toujours observés (figure 17).





Ces informations dans les deux modes d'ionisation par LAMMA suggèrent la présence du chrome hexavalent dans les particules sous forme de chromate de calcium.

L'analyse par microsonde à effet Raman permet de mettre en évidence les quatre modes de vibration de l'ion chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) appartenant au groupe de symétrie  $T_d$ . Cette symétrie est fortement réduite par la présence d'autres ions dans la structure cristalline. Cependant, dans le cas des chromates hexavalents, les vibrations de l'anion sont peu perturbées /100/. Les vibrations fondamentales d'élongation de la liaison Cr-O ( $\nu_1$  et  $\nu_3$ ) sont intenses et se localisent entre 950 et 800  $\text{cm}^{-1}$  alors que les vibrations de déformation sont de faible intensité et se situent entre 420 et 370  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$  et  $\nu_4$ ) /101-104/.

Campbell /105/ définit deux types de chromates à partir de leur spectre de vibration :

- les spectres de "type I-chromate" décrits précédemment (Na-, Ca-, Ba-, Sr-, K-, Rb-, Li-, Ag-, Pb-  $\text{CrO}_4$ ),

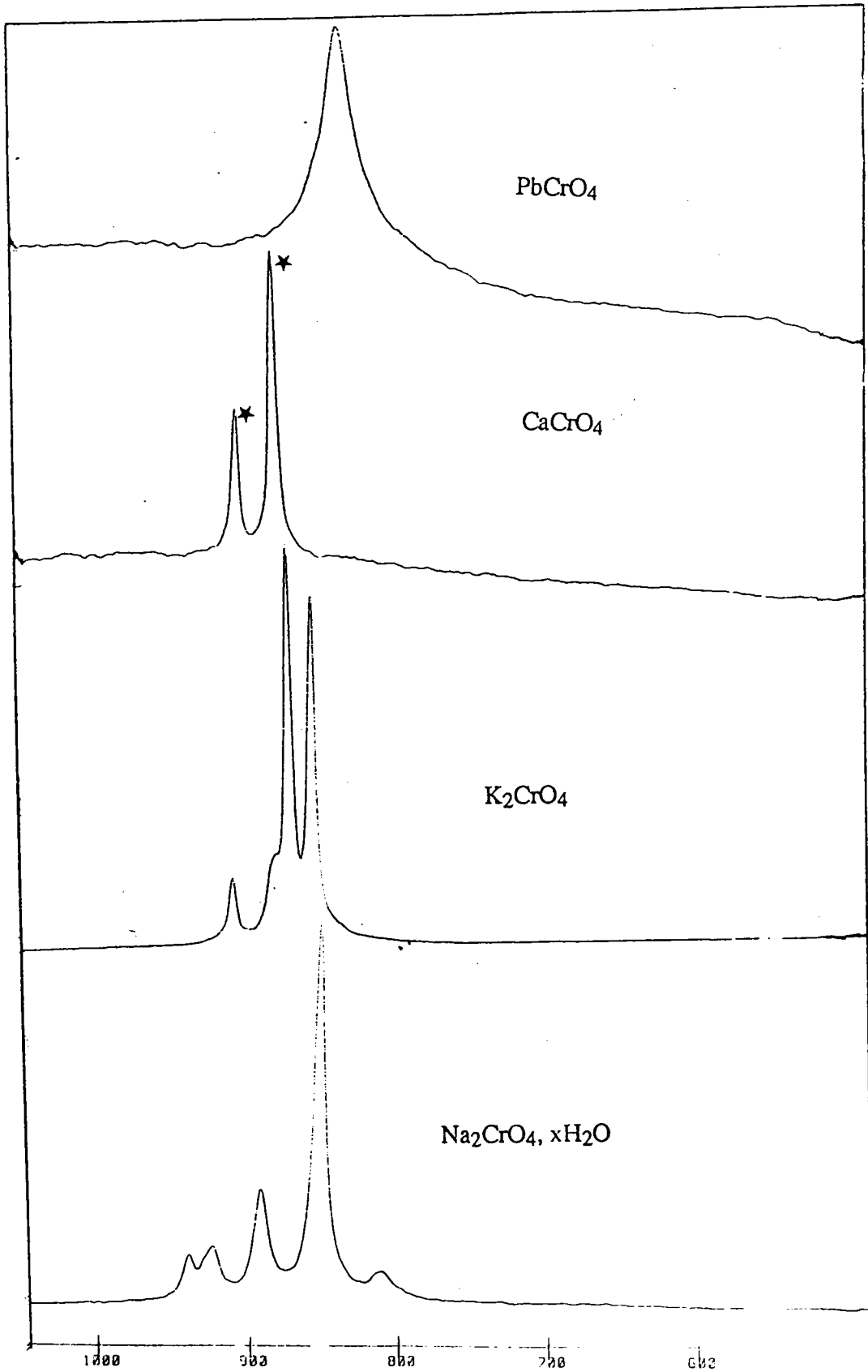
- les spectres de "type II-dichromate" qui se différencient par la présence de bandes dans la région 800-700  $\text{cm}^{-1}$  similaires à celles de l'ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (Fe-, Ni-, Zn-, Cu-, Co-, Al-, Cd-  $\text{CrO}_4$ ).

L'analyse Raman de composés standard et de poussières (8-10  $\mu\text{m}$ ) recueillies sur impacteur portable est résumée dans le tableau 4 et sur les figures 8 et 19.

Echantillon	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )
PbCrO <sub>4</sub>	839 (m) 378 (tf)
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , xH <sub>2</sub> O	3340, 3250 (v H <sub>2</sub> O) 938 (m), 923 (m), 891 (F), 853 (tF), 810 (m) 438 (f), 350 (f)
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	906 (m), 877 (m), 869 (F), 853 (F) 394 (tf), 389 (f), 348 (m)
CaCrO <sub>4</sub>	905 (m), 879 (F) 465 (tf), 383 (f), 302 (f)
Poussières 8-10 $\mu\text{m}$	A B C D E
	905 (m), 880 (F) 900 (m), 875 (F) 900 (m), 875 (F), 855 (m), 833 (F), 707 (f) 908 (F), 875 (m), 757 (f), 650 (f) 926 (m), 855 (F)

Tableau. 4 : Attribution des bandes de vibration Raman des différents produits de référence et des poussières recueillies par impacteur portable sur le site du four. (intensité: tF=très forte, F=forte, m=moyenne, f=faible, tf=très faible).

La présence de chromate de calcium suspectée par MEB et LAMMA se trouve confirmée par cette étude : le spectre Raman de la poussière A est tout à fait comparable au spectre de référence de CaCrO<sub>4</sub>. Le spectre de la poussière B est similaire avec toutefois un déplacement des bandes de vibration vers les faibles nombres d'onde. Ce déplacement peut s'expliquer par des modifications dans l'environnement de l'ion chromate ou dans son mode de cristallisation. Ce spectre caractéristique se retrouve dans le mélange analysé dans la poussière C associé à un composé non identifié probablement de type II (bande à 707  $\text{cm}^{-1}$ ).

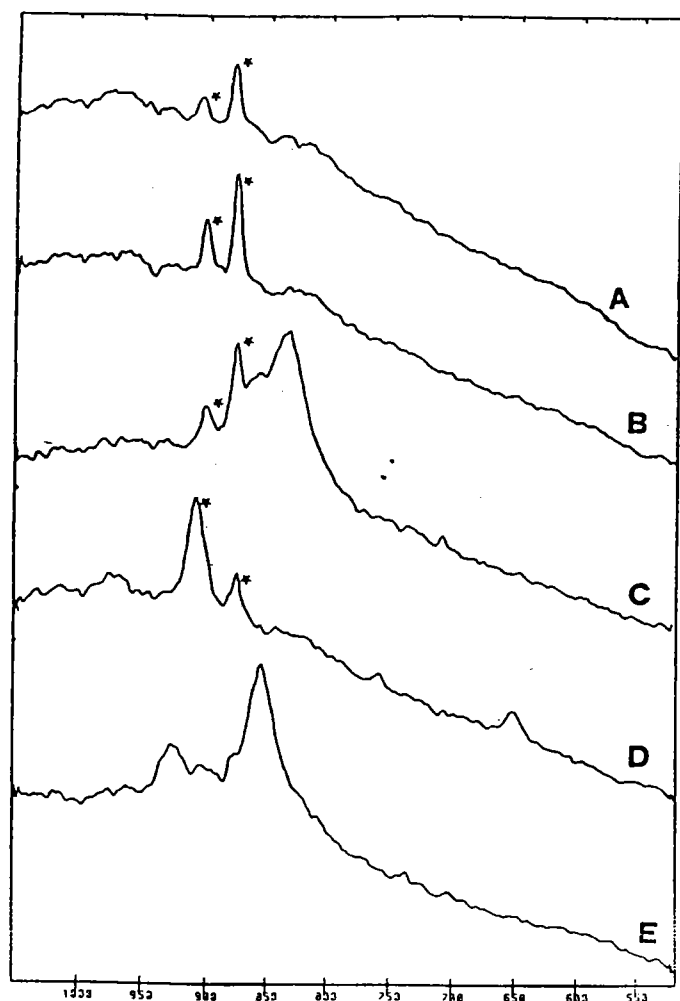


**Figure.18** : Spectre Raman des chromates type I de référence

Le spectre Raman obtenu sur la poussière D peut également être rapproché d'un composé de type II (bandes à 757 et 650  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le spectre de la poussière E peut être comparé au spectre du chromate de sodium de référence.

L'étude des spectres de diffusion Raman des poussières recueillies par impacteur portable sur le site du four confirme donc l'hypothèse de la présence de chrome hexavalent essentiellement sous la forme de chromate de calcium et permet aussi de suspecter soit la présence de chromate de sodium soit de chromates de type II.



**Figure. 19 :** Spectre Raman des particules (8-10 $\mu\text{m}$ ) collectées sur impacteur portable

## DISCUSSION ET CONCLUSION

L'analyse systématique de la valence du chrome par microsonde laser LAMMA sur des poussières de granulométrie  $< 10 \mu\text{m}$  issues de l'environnement sidérurgique a pu montrer que le degré d'oxydation du chrome présent dans ces poussières varie sur un site d'émission selon le type de particules.

Les plus faibles ( $< 1,1 \mu\text{m}$ ) et les plus grandes granulométries ( $> 5,8 \mu\text{m}$ ) possèdent le chrome sous forme hexavalente alors que les granulométries intermédiaires contiennent majoritairement du chrome III.

La simulation d'inhalation de ces poussières par un ouvrier situé sur un site à grande émission de fumées contenant du chrome en utilisant un impacteur en cascade portable a montré une similitude entre les poussières dégagées sur le site et celles censées être inhalées par l'ouvrier présent sur le site.

L'étude détaillée et croisée à l'aide de trois techniques complémentaires d'analyse in situ des particules de grande granulométrie ( $8 \text{ à } 10 \mu\text{m}$ ) inhalées par l'ouvrier a montré que le chrome hexavalent présent dans ces poussières était en majorité sous forme de chromates de calcium.

La nature des matrices constituant ces poussières semble avoir une importance dans le type et la valence du chrome présent : en effet, il semble que les particules de faibles granulométrie ( $< 1,1 \mu\text{m}$ ) soient constituées d'une matrice à fort taux de potassium et de sodium alors que les granulométries supérieures à  $6 \mu\text{m}$  contiennent relativement le calcium comme élément majoritaire.

La présence de chromates de calcium majoritaires dans les poussières de  $8 \text{ à } 9,8 \mu\text{m}$  recueillies sur l'impacteur porté par l'ouvrier confirme ce fait alors que les faibles

granulométries contiennent plutôt le chrome sous forme d'oxydes de chrome VI avec une éventuelle présence de chromates de sodium ou de potassium.

Cette étude in situ des particules confirme la faisabilité de la détermination in situ de la valence du chrome pour de très nombreux lots de particules de dimensions inférieures à 10  $\mu\text{m}$  par microsonde LAMMA. La rapidité d'analyse et la grande sensibilité de détection du chrome associées à un échantillonnage adapté de prélèvement des poussières confèrent à cette technique un caractère primordial d'utilisation pour ce type d'étude. Cependant, l'utilisation d'autres techniques complémentaires, notamment la microRAMAN est toujours souhaitable afin de déterminer de façon univoque la valence du chrome et la nature des composés chromés présents dans les particules.

De plus, d'un aspect plus général, l'ensemble de ces travaux a mis en lumière à la fois la capacité des méthodes de caractérisation minérale in situ développée dans notre laboratoire de tous les types de particules mais aussi certaines limitations : la validité du diagnostic peut être perturbé par des risques d'interférences dues en général aux multiples phases constituant les particules et à leur degré d'association aux produits chromés en particulier.

Aussi, dans un cadre d'analyse toxicologique de ces particules, il convient d'appliquer les méthodes de détermination de la valence du chrome d'une façon rigoureuse étant donné que celle-ci est directement associée aux risques de toxicité notamment dans les tissus biologiques qui sont des matrices autrement plus complexes que celles étudiées précédemment.

De ce fait, dans le but de compenser ces inconvénients, nous avons recherché des conditions expérimentales encore plus adaptées d'analyse des

produits chromés dans ces tissus. *L'ionisation résonante* est la technique de base qui permet à la fois une détection accrue des produits chromés et une sélectivité qui permet de s'affranchir des interférences générées par la matrice tissulaire.

Nous avons donc utilisé cette technique dans le cadre de l'analyse de chromates présents dans des cellules macrophages alvéolaires de rat.



*Chapitre 7 Toxicité des chromates*



### **III TOXICITE DES CHROMATES**

#### **Introduction**

Comme nous l'avons expliqué en détail dans le chapitre 5 de la partie III, les mécanismes d'induction de mutations ou de cancers dans un organe cible (le poumon par exemple) par les dérivés hexavalent du chrome (chromate de plomb par exemple) ne sont pas à l'heure actuelle totalement compris.

C'est pourquoi nous avons entrepris d'une part d'étudier la valence du chrome inclus dans une matrice biologique, en l'occurrence les cellules macrophages alvéolaires de rat et d'autre part d'appliquer la méthodologie de détermination de la valence du chrome à ce type de matrice afin de mettre au point un protocole aussi fiable que possible qui permette de réaliser la caractérisation in situ du degré d'oxydation du chrome inclus dans des coupes histologiques.

#### **1) MATERIELS ET METHODES**

##### **A - Cultures cellulaires : macrophages alvéolaires de rat wistar**

###### **i - Préparation**

Les rats sont anesthésiés par 15 mg de thiopental sodique. Les animaux sont disséqués et les poumons prélevés de façon aseptique pour réaliser un lavage bronchoalvéolaire /107/. Le lavage est réalisé en injectant stérilement une solution saline de Hanks additionnée d'antibiotiques et d'antifongiques maintenue à 37°C. L'aspiration de la solution saline injectée permet de récupérer les macrophages alvéolaires.

*ii- Mise en culture*

Les macrophages sont lavé deux fois avec du M.E.M.2011 (Minimum Essentiel Médium, additionné de streptomycine, pénicilline, baypen) de Eagle (Eurobio) supplément avec 5% de sérum de veau foetal (S.V.F.). Ils sont ensuite mis en culture dans des flacons de verre et maintenus en survie dans le milieu M.E.M. à 37°C.

*iii - Obtention des macrophages*

Le lavage bronchoalvéolaire apporte un mélange de cellules (polynuclées, lymphocytes, pneumocytes, ...). Celles-ci sont mises en culture. Afin de sélectionner les macrophages alvéolaires, le milieu de culture est rejeté au bout de 3 heures et remplacé par du milieu neuf. Le mélange de cellules restées en suspension est éliminé, et seuls subsistent les macrophages alvéolaire qui adhèrent au fond du flacon.

*iv Traitement des cellules.*

Pour différentes expérimentation, les cellules ont été traitées par  $PbCrO_4$  à la dose de 20  $\mu M$  pendant 72 heures. Pour analyser les cellules, celles-ci sont décollées du fond du flacon par une solution d'EDTA (1,25g dans 1 litres de tampon), lavées et remises en suspension avant leur analyse.

## **B- Etude ultrastructurale : Microscopie Electronique à Transmission**

Après le traitement, les cellules sont décollées du flacon par une solution d'EDTA (1,25g dans 1 litre de tampon), lavées dans du milieu de culture sans sérum de veau foetal et préparées pour l'observation au microscope électronique à transmission.

*i- Fixation*

Les cellules subissent une double fixation. La première se fait dans le glutaraldéhyde à 2,5 % dans du milieu de culture pendant 35 mn à 4°C. Puis, elles sont lavées dans du tampon Millonig 0,1 M à pH 7,2 pendant 1 heure à 4°C. Elles sont ensuite centrifugées et mises en culot. La postfixation se fait par le tétraoxyde d'osmium à 1% dans du tampon Millonig 0,1 m à pH 7,2 pendant 30 mn à 4°C.

*ii- Déshydratation*

La déshydratation se fait dans des solutions d'éthanol de concentration allant de 50 à 100%.

*iii- Inclusion*

Après deux passages dans l'oxyde de propylène, le culot de cellules est fragmenté et les fragments sont inclus dans l'épon /108/.

*iv - Coupes*

Les coupes sont effectuées à l'aide d'un ultramicrotome LJB III. Ces coupes sont recueillies sur des grilles en cuivre recouvertes d'une membrane Pioloform F/109/ et examinées au microscope électronique à transmission Zeiss EM 0 CR à 60 KV.

## 2 - RESULTATS

### A- Analyse MET

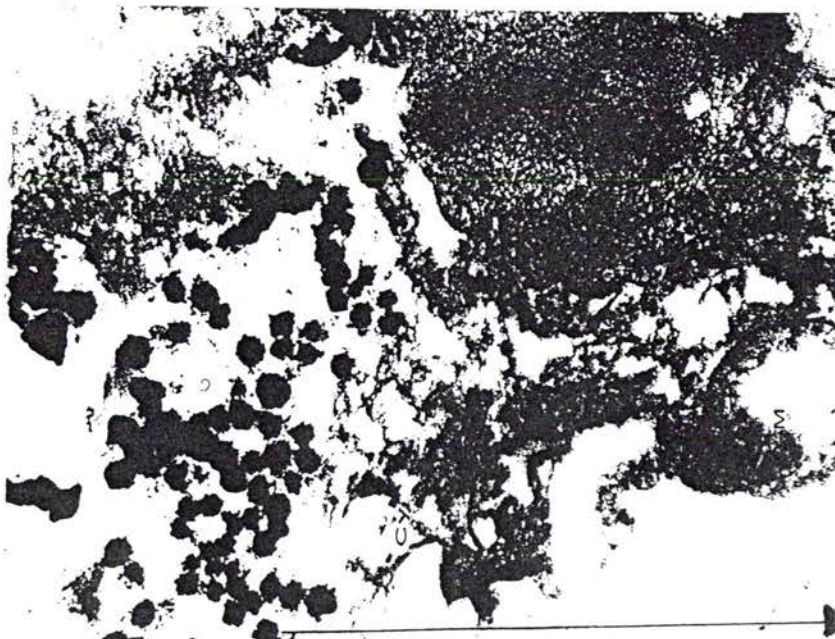
L'étude par MET des coupes histologiques a révélé la présence de deux types de particules (photo1) :

- des particules A sous forme de gros cristal de  $PbCrO_4$  natif situées dans la vacuole de phagocytose,
- des particules B cristallines phagocytées à l'intérieur de la cellule.

Sur la photographie n°2, les particules cristallines semblent être dégradées par les enzymes lysosomiales en fines particules de taille variant entre 5 et 15 nm.

Cette étude ultrastructurale montre que le chromate de plomb est présent sous deux formes intra et extracellulaires et qu'il subit vraisemblablement une action biologique après phagocytose dû à la réduction du chrome hexavalent (agrégats extracellulaires) en chrome trivalent (particules cristallines intracellulaires).

L'étude par LAMMA couplée à l'ionisation résonante va nous permettre de confirmer certains aspects de cette transformation.



photographie n°2

particules B



Figure. 20 : L'interaction de  $PbCrO_4$  avec des macrophages alvéolaires de rat Wistar



## B) Analyse LAMMA

### a) Analyse d'une coupe histologique

#### i- par ionisation non résonante (266 nm)

L'analyse élémentaire en ionisation positive des particules est caractérisée par une matrice complexe où l'on peut deviner la présence du chrome et du plomb (figure 20).

Les interférences dues à la matrice rendent très difficiles la caractérisation des dérivés chromés dans cette coupe. Pour minimiser ces interférences nous avons pensé travailler en ionisation résonante du chrome et à très faible énergie pour diminuer le phénomène de recombinaison dans le plasma ainsi formé.

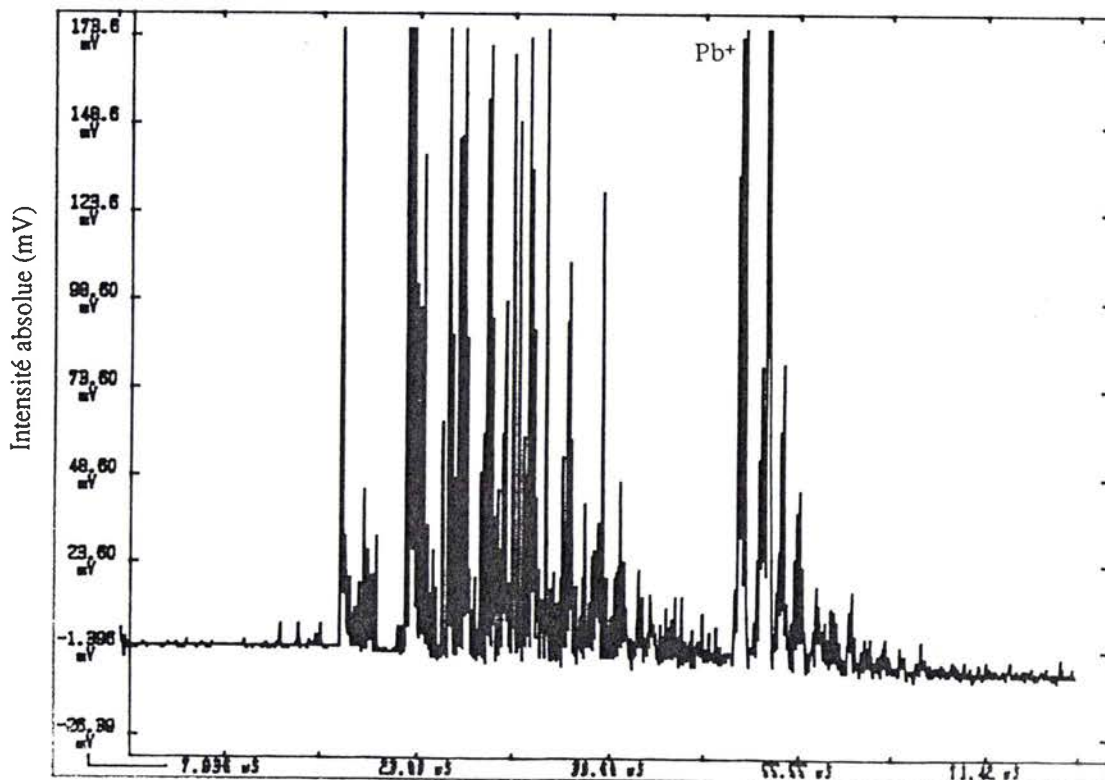


Figure. 21 : Spectre LAMMA de la coupe à 266 nm en mode positif

*ii- par ionisation résonante* *$\alpha$  Analyse du chromate de plomb pur*

L'ionisation résonante du chromate de plomb donne les empreintes spectrales caractéristiques :

- en mode positif, on obtient  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{CrO}^+$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_x^+$  ( $x=1,2,3$ ) d'une part et  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{PbO}^+$  et  $\text{PbCrO}_x^+$  ( $x=1,2,3$ ) d'autre part qui sont des clusters caractéristiques d'un chromate (figure 22a),

- en mode négatif, on note la présence de  $\text{CrO}_x^-$  ( $x=1,2,3,4$ ), de  $\text{Cr}_2\text{O}_x^-$  ( $x=4,5,6$ ) avec une allure spectrale spécifique d'un chromate de chrome VI anhydre (figure 22b).

 *$\beta$  Analyse d'une coupe*

L'examen de la figure 23 montre que l'étude d'une zone dépourvue de particules sombres contient très peu de chrome et pas de plomb.

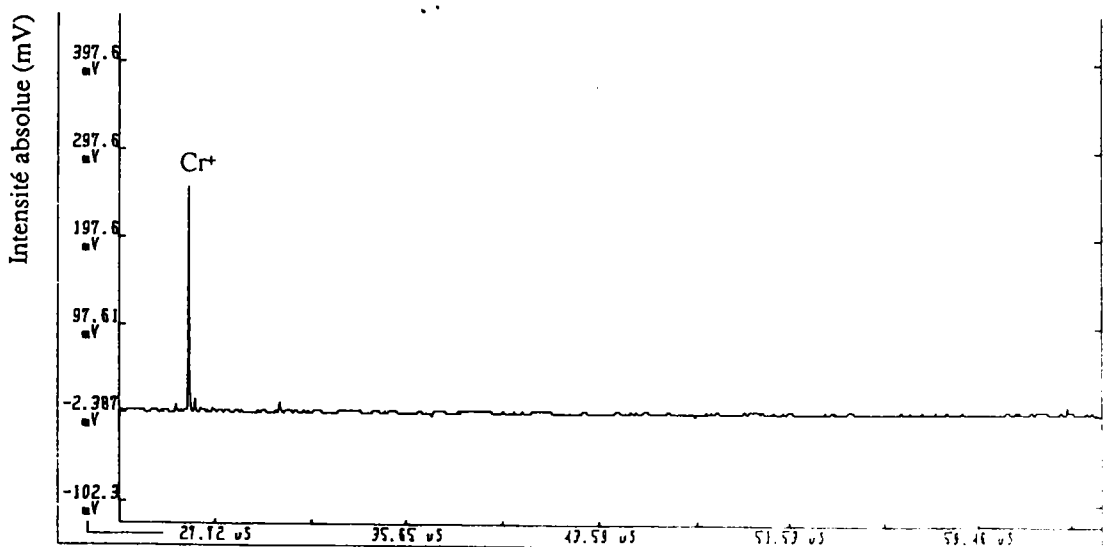


Figure 23 : Spectre LAMMA d'une zone dépourvue de particules

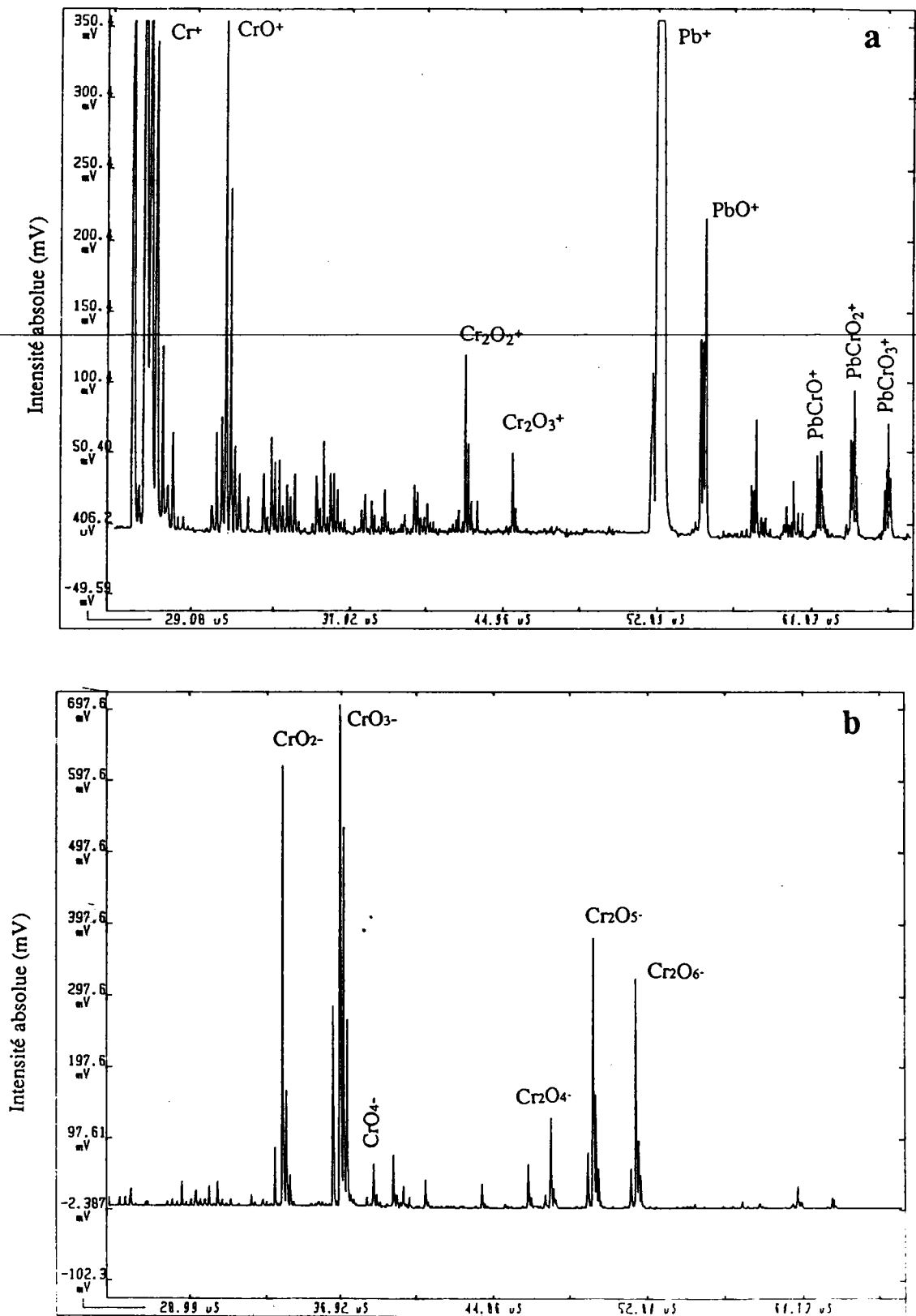


Figure. 22 : Spectre LAMMA du chromate de plomb pur en mode résonant  
 a) spectre positif b) spectre négatif



L'étude des particules en mode négatif a révélé la présence de deux types de dérivés chromés (figure 24a et 24b) :

- un premier type de particule qui contient le chrome sous forme réduite (figure 24a) caractérisé par la présence des ions  $\text{CrO}_x^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_x^-$  dans l'allure spectrale d'un sel de chrome hydraté de valence III,

- un second type de particule qui possède le chrome sous forme non réduite confirmée par la présence d'une part des clusters  $\text{CrO}_x^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_x^-$  et  $\text{PbO}_2^-$  avec une allure spectrale comparable au chromate de plomb (figure 24b).

L'analyse en mode positif permet d'obtenir des informations complémentaires qui différencient les deux types de particules :

- l'examen du spectre relatif au premier type de particule contenant le chrome sous forme réduite montre la dissociation du chrome et du plomb caractérisée par la présence du chrome  $\text{Cr}^+$  et  $\text{PbO}_x^+$  ( $x=1,2$ ) et l'absence des clusters du type  $\text{PbCrO}_x^+$  correspondant à l'association des deux éléments (figure 25a),

- le spectre du second type de particules possédant le chrome sous forme non réduite contient les espèces du type  $\text{PbCrO}_x^+$  citées ci-dessus caractéristiques du chromate de plomb (figure 25b).

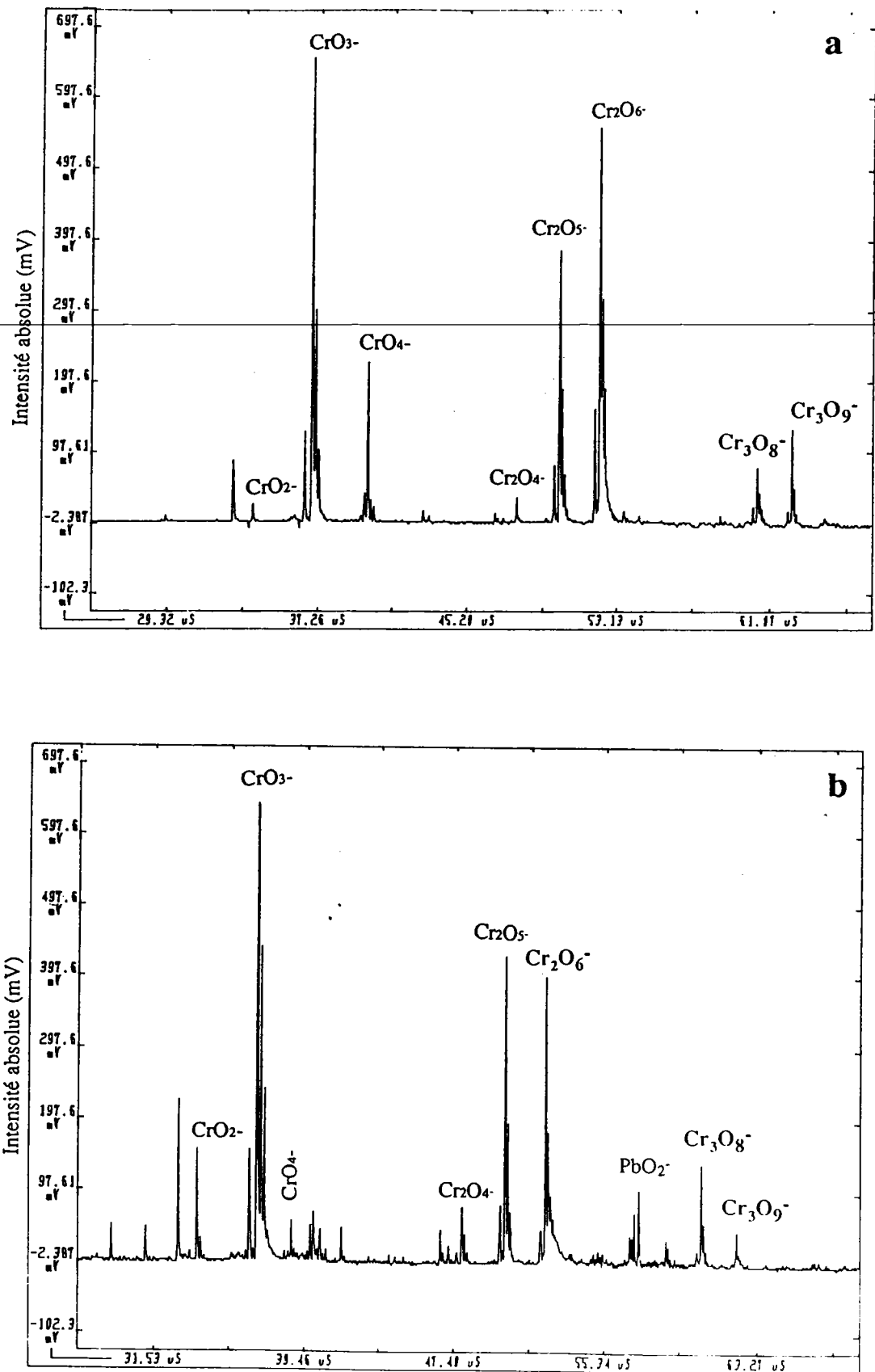


Figure. 24 : Spectre LAMMA en mode négatif de deux types de particules de dérivés chromés ( CrIII 24a et CrVI 24b)

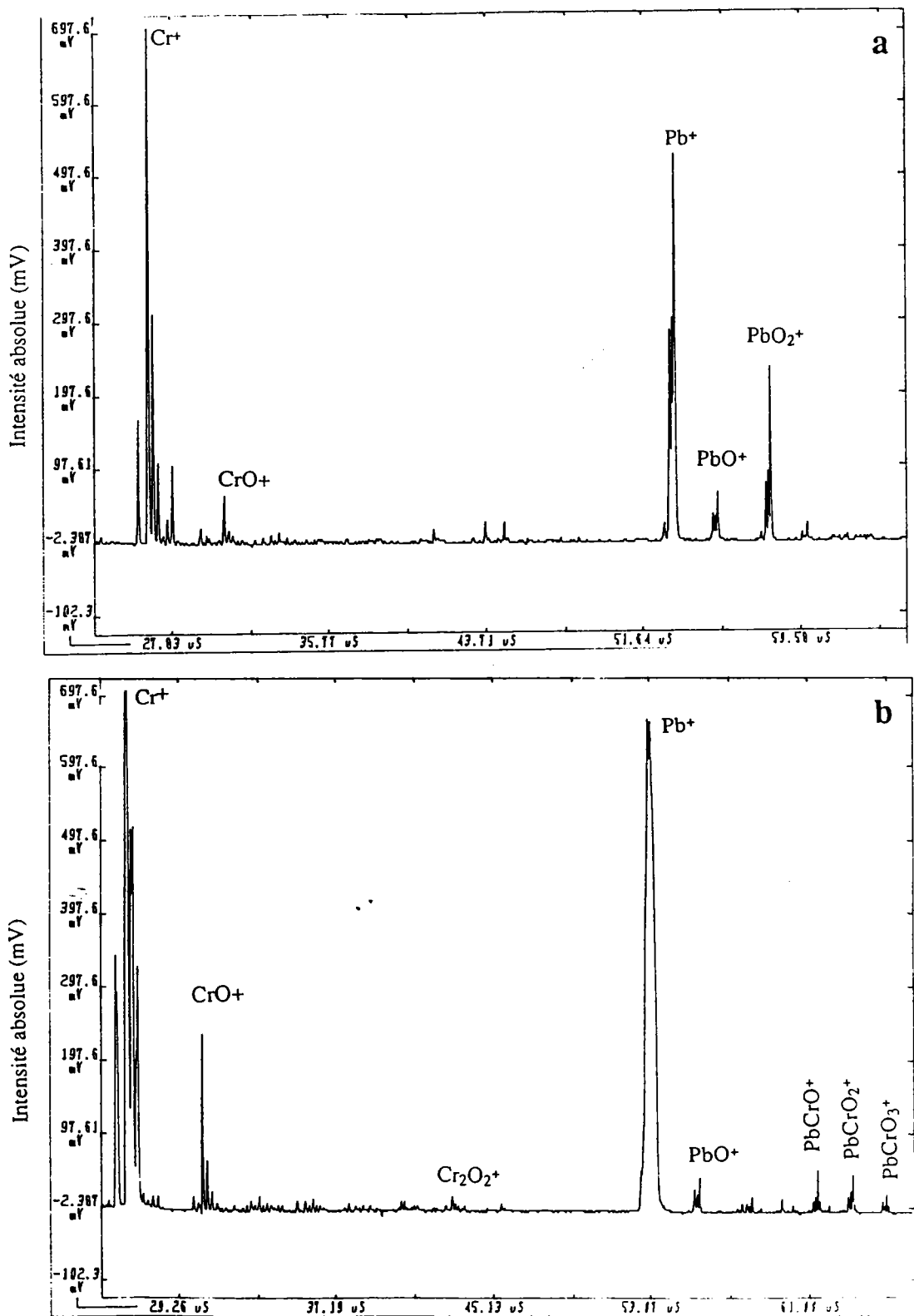


Figure. 25 : Spectre LAMMA en mode positif montrant le chrome dissocié (25a) et non dissocié (25b)

## CONCLUSION

Les premiers essais des ces travaux par ionisation résonante se sont révélés particulièrement fructueux et prometteurs. En effet il semblerait que l'on puisse dans ces conditions s'affranchir des effets de matrices. Ainsi, nous pouvons suivre sur ces coupes de tissus biologique l'évolution in vitro des chromates puisque l'analyse par ionisation résonante a montré que certaines particules ont une empreinte d'un sel de chrome trivalent hydraté alors que d'autre n'ont subi aucune action bilogique. Les particules qui présentent l'empreinte du Cr III montre qu'il s'est dissocié et qu'il est présent sous forme d'oxyde de plomb.

Auparavant, il était indispensable pour isoler les particules des milieux biologiques de mettre en oeuvre la digestion de la matrice biologique en milieu fortement oxydant /110/. Ceci induisait une réoxydation des espèces réduites par le mileu bilogique. Par ailleurs, il semble que la technique d'ionisation résonante pourrait être étendue pour l'identification in situ de métabolite

**BIBLIOGRAPHIE** (PARTIE III)

- /1/ HAGUENOER J.M., H. LEFRANCOIS, J.F. MERCIER & B. BONIFACE  
(1981) Société Française de Toxicologie, Toulouse
- /2/ DAVIES J.M. (1984). Br. J. Ind. Med., 41 158-169.
- /3/ SEN P. & M. COSTA (1986). Carcinogenesis, 7 1527-1533
- /4/ SUGIYAMA M., X. W. WANG et M. COSTA (1986). Cancer Res. 46  
4547-4551.
- /5/ LEVY L.S., P.A. MARTIN & P.L. BIDSTRUP (1986). Br. J. Ind. Med., 43  
243-256
- /6/ JEEJEEBHOY K.N., R.C. CHU, E.B. MARLISS et G.R. GREENBERG  
(1977). Am. J. Clin. Nutr., 30 351-338.
- /7/ ANDERSON R.A. (1986). Processes in man. Clin. Physiol. and Biochem., 4,  
31-41.
- /8/ GLINSMANN W.H. et W. MERTZ (1966). Metabolism, 15, 510-520.
- /9/ LEVINE R.A., D.H.P. STRETEN, R.J. DOISY (1968). Metabolism, 17  
114-125.
- /10/ GURSON C.T. et G. SANER (1971). Am. J. Nutr. 24, 1313-1319.
- /11/ MARTINEZ O.B., A.C. Mac DONALD, R. GIBSON et O. BOURN  
(1985). Nutr. Res., 5, 609-620.
- /12/ HAGUENOER J.M. D. FURON (1982). Les dérivés minéraux, 1, Ed.  
Technique et documentation. Paris.
- /13/ PUNSAR S M.J. KARVONEN (1979). West and East Finland. Cardiology  
64, 24-34
- /14/ ANDERSON R.A. (1981) Sci. Total Environ., 17, 13-29.
- /15/ SCHROEDER H.A., A.P. NASON et I.H. TIPTON (1970). J. Nutr., 86,  
51-58.

- /16/ MERTZ W. (1969). *Physiol. Rev.*, 49, 169-239.
- /17/ DONALDSON R.M. et R.F. BARRERAS (1966). *J. Lab. Clin. Med.*, 68, 484-493.
- /18/ CHEN N.S.C., A. TSAI et I.A. DYER (1973). *J. Nutr.*, 103, 1182-1186.
- /19/ DOISY R.J., D.H.P. STREETEN, R.A. LEVINE et R.B. CHODOS (1968) In "Trace substances in environmental health". Vol. II Hemphill D.D. ed., Univ. Missouri columbia, 75.
- /20/ DOISY R.J., D.H.P. STREETEN, M.L. SOUMA M.L. KALAFER M.E, S.L. REKANT et T.G. DALAKOS (1971). In "Newer Trace Elements in Nutrition". Mertz w. and CORNATZER W. E .ed., DEKKER N.Y.
- /21/ LIPPMANN M., D.B. YEATES et R.E. ALBERT (1980). *Br. J. Ind. Med.*, 37, 337-362.
- /22/ RYTTER M. et U.F. HAUSTEIN (1982). *British Journal of Dermatology*, 106, 161-168.
- /23/ HOLLAND R.I (1979). *Biol. Trace Elem. Res.*, 1, 149-156.
- /24/ CHASTEEN N.D (1977) *Coord. Chem. Rev.*, 22, 1-5
- /25/ NOMIYAMA H., M. YOTORIYAMA et K. NOMIYAMA (1980) *Am. Ind Hyg. Assoc. J.*, 41, 98-102.
- /26/ HAMBIDGE K. M. et J. D. BAUM (1972) *Am. J. Clin. Nutr.*, 25, 376-379.
- /27/ GUTHRIE B.E. (1982) Langard S. ed., Elsevier Biomedical Press, Chap. 6, 117-148.
- /28/ LIM T.H., T. SARGENT III et N. KUSUBOV (1982) *Modeling methodology forum*, R, 445-454.
- /29/ TRIPTON I.H. et P.L. STWART (1969) USAEC Health phys. Ann. Prog.Rep. ORNL 4446-303
- /30/ METRICO L. (1978) *Med. Lavaro. suppl.* 3, 69, 426-440.

- /31/ MUTTI A., A. CAVATORT et C. PEDRONI (1979) *Int. Arch. occup. Environ. Health*, 43, 123-133.
- /32/ BORGHETTI A., A. MUTTI et A. CAVATORTA (1977). *Med. Lavoro*, 68,355-363.
- /33/ MUTTI A., A. CAVATORTA et A. BORGHI (1978). *Ann. Ist. Super. Sanita*, 14, 619-624.
- /34/ FABRY L. (1980), *C R Soc. Biol.*, 174, 889-893.
- /35/ BULINSKA H., T. HERVEY et Z. ZYGMUNTOWICZ (1979). *Ann. Acad. Med. Gedanensis*, 9, 117-136.
- /36/ ROGIER E (1981). Thèse de Doctorat en Medecine, Univ. Droit et Santé, Lille II.
- /37/ FRANCHINI I., A. MUTTI, A. CAVATORTA, A. CORRADI, A. COSI, G. OLIVETTI et A. BORGHETTI (1978). *contr. Nephrol.* , 10, 98-110.
- /38/ ZOBBER A. (1979). *Int .Arch.Occup.Environ Health*, 43, 107-121
- /39/ DIAB M. et SOREMARK R.*Nucl.Med.* (1972). 11, 419-427
- /40/. GILANI S.H. MARANO M. dans FRIBERG L. ,NORBERG G.F. VOUK V.B. *handbook on the Toxicology of Metals* , Elsevier, 1986,2,185-205
- /41/ GENTILE J;M.,K.HYDE J.SCHUBERT (1986). *Toxicol letters*, 7, 439-448
- /42/ HANSEN K R.M.STERN (1985). *J.Appl Toxicol*, 5, 306-312
- /43/ WARREN G., P.SCHULTZ, D. BANCROFT, K.BENNET, E. ABBOT S.ROGERS (1981). *Mut. Res.*, 90:111-118
- /44/ O'BRIEN A. E.M. UYEKI (1985) *Inorganica chimica Acta*,108, L119-L120
- /45/ GOODMAN D.M.L. A.M.JOY (1986). *J. of Inorg Biochem*,26 219-224
- /46/ SHI X. N.S.DALAL (1988) *Biochem. Biophys. Res comm.*,156, 137-142
- /47/ BRANCA M. G. MICERA (1988)*Inorganica Chimica Acta*, 153: 61-65

- /48/ ROSSI S.C., N. GORMAN § K.E. WETTERHAHN (1988) chromium V  
Chem. Res. Toxicol.,1, 101-107
- /49/ CONNET P.H. § K.E. WETTERHAHN (1983)Metabolism of the  
carcinogen chromate by cellular constituents.Structure and bonding  
54.Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 93-124
- /50/ NISHIO A. E.M. UYEKI (1985). J. Toxicol .Environ . Health, 15,  
237-244
- /51/ NIJS. KIRSCH-VOLDERS (1986). Mutagenesis, 1, 247-252
- /52/ WEDRYCHOWSKI A., W. S. WARD (1985). J. Biol .Chem., 260,  
7150-7155
- /53/ HAMILTON W.K.E. WETTERHAHN (1986). Carcinogenesis, 7,  
2085-2088
- /54/ DE BRUIN A.Edit. (1976). Elsevier / North Holland Biochemical Press.  
Amsterdam
- /55/ BIANCHI V., A.G. LEVIS. D.SAGGIORO (1979) Chem. Biol.Interact.  
, 24, 137-151
- /56/ LEFRANCOIS H. Thèse 3ème cycle de génie biologique médical. Lille  
(1983)
- /57/ LEVY L.S. S. VENITT (1986). Carcinogenesis , 7, 831-835
- /58/ STEINHOFF D., Sh.C. GAD, G.K. HATFIELD V. MOHR. (1986). Exp.  
Pathol., 30, 129-141
- /59/ SUZUKI Y., K. HOMMA, M. MINAMI H. YOSHIKAWA ( 1984). Ind.  
Health, 22, 261-277
- /60/ JOHANSSON A.,A. WIERNIK C. JARSTRAND (1986). Env. Res., 39,  
372-385
- /61/ CUPO D. Y.§ K. WETTERHAHN (1985).Cancer Res.45, 1146-1151
- /62/ YAMAMOTO A.,O. WADA § T. ONO (1984). J.Inorg. Biochem.,  
22, 91-102



- /63/ DIAZ-MAYANS J.,R. LABORDA A. NUNEZ (1986).Comp. Biochem. Phisiol, 83C, 191-195
- /64/ L.Fishbein , Int .J. Environ. Anal.Chem , (1984), 17, 113-170.
- /65/ A.M.Bayter, C.M.Damron, J.H. Clark, V. Budacz.Arch. Ind.Health., (1955), 12, 258.
- /66/ Niosh. Dhew (Niosh) Publication, N° 77-164, Cincinnati, Ohio, USA, 1977.
- /67/ A.C. Harzdorf., Intern. J. Environ.Anal. Chem., (1987) , 29, 249.
- /68/ E. Thomsen,R. M. Stern., Scand.J.Work.Environ.&Health, (1979), 5, 386.
- /69/ J. Moreton. Ann. Occup. Hyg., 1982, 25, 421.
- /70/ A.V. Bemst, R.M.Stern., In Welding in the World, 1983,21, 10.
- /71/ D.Naranjit, Y. Thomassen, J. G. Van Loon., Anal. Chim. Acta., (1979), 110, 307.
- /72/ D. Korber, M. Fiban. , Intern. J. Environ .Anal. Chem. , (1981), 10,13.
- /73/ X. B. Cox , III, R. W. Linton, F. E. Butler. Environ. Sci.Technol ., (1985) , 19, 345-352.
- /74/ G. A. Kentgen. Anal.Chem.,(1984), 56, 69 R.
- /75/ J. N. Ness, D. J. Joyner. Anal. Proc. , (1988), 25, 328.
- /76/ A.L.Marston. Nuclear. Technology., (1975), 25, 576.
- /77/ S. Kimura, M.Kobayashi, T. Godai, S. Minati. Colloquium on Welding and Health, Estoril, (1980), 1.
- /78/ S. Kimura, M. Kobayashi, T. Godai, S. Minato. AWS, 60th Annual Meeting, Welding Research, Supplement., (1979), 1955.
- /79/ M. Delamar. Analisis, (1988), 16, 419.
- /80/ E. Mm Inni, T.E.Gustafsson, M. Koponen, P. L.Kalliomaki. J. Aerosol. Sci., (1984), 15, 57.

- /81/ G. M. Lautner, J. C. Carler, R. B.Konzen. Am. Ind. Hyg. Ass.  
(1978), 39, 651.
- /82/ W.H. Schroeder, M. Dobson, D.M. Kane, N.D.Johnson. JAPCA.,  
(1987), 37 (12), 67.
- /83/ J.M.Arber, D.S. Urch. Anlyst., (1988), 113, 779.
- /84/ J.P. Eberhart , Ed. Dunod., Paris (1989).
- 
- /85/ J. Le Hericy, J.P Langeron., Matériaux et Techniques - Novembre-  
Decembre, (1978), 347.
- /86/ M.Delhaye, P. Dhamelinourt. J. Raman. Spectros 3., (1975), 33-43.
- /87/ H.F.Fischmeister. Fresenius .Z.Anal. Chem., (1988), 332:421-432.
- /88/ N.S.Clarke,J. C.Ruckman, A.R.Davey. Surface.Interface. Analysis.  
(1986), Vol 9, 31-40.
- /89/ R.Holm, G. Kampf, D.Kirchner, H.J. Heinen, S. Meier. Anal.  
Chem., (1984), 56, 690-692.
- /90/ P.Surkyn, J. De Waele, F. Adams. Intern.J. Environ.Anal.Chem.  
(1983), Vol.13, 257-274.
- /91/ R. Kaufman. Ed.Microbium. Analysis., (1982), 341-358.
- /92/ P.Wieser, R.Wurster et U.Haas. Fresenius.Z.ANAL.Chem., 308, (1981)  
260-269
- /93/ R. Kaufmann, P.Wieser, R.Wurster. Scanning.Elec Micros (1980),  
607-622
- /94/ P. Wieser, R. Wurster, H. Seiler. Atmospheri. Environ. , (1980), Vol 14,  
485-494.
- /95/ J. Dennemont, J. Jaccard, J. CI. Landry. Intern. J. Environ. Anal. Chem.,  
(1985), Vol 21, 115-127.
- /96/ S DELMAS, J -F MULLER, ANALUSIS (1992), 20, 165-170.  
1383-1387
- /97/ A. Hachimi, G. Krier, E. Poitevin , S.Peter, JF. Muller,M.C.Schweigert,  
F.Klein,L.Sowa. Apparaitre

- /98/ A. Hachimi, E. Millon, E. Poitevin, JF. Muller. *Analisis*. (1993), 21, 11-19.
- /99/ A. Hachimi, E. Poitevin , G. Krier, JF. Muller, J. Pironon, F. Klein. *Analisis* ., (1993), 21, 77-82.
- /100/ W.P. Doyle, P. Eddy. *Spectrochim. Acta.*, (1967), 23A, 1903-1907.
- /101/ J. Bensted. *Naturwissenschaften.*, (1976), 63, 193.
- /102/ V.C.Farmer. *Mineralogical. Society.*, (1974), 539.
- /103/ W.P.Griffith. *Wiley.J.* , (1987), 119-186.
- /104/ Jr.C. Karr. *Academic. Press.*, (1975), 375.
- /105/ J.A. Campbell. *Spectrochim. Acta.*, (1965), 21, 1333-1343.
- /106/ F. Petit-Coviaux, A. Person, Y. Le Moullec, Y. Courtois, B. Festy,G. Dufour , P. Brochard. *Pollution . Atmospherique.* , (1990), 21-22.
- /107/ Q.N.Myrvic, E.S. Leake et B.Fariss, *J. Immunol*, (1961), 86, 128-132
- /108/ J.H.Luft, *L.Biophyd.Biochem. Cytol*, (1961), 9, 409-414
- /109/ W.Stockem, *Mikroskopie*, (1970), 26, 185-189
- /110/ A DUFRESNE, G KRIER, J -F MULLER, G PERRAULT., *J. Am. Indust. Hygiène*, accepté pour publication (1993)

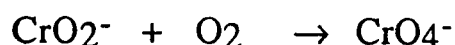
## CONCLUSION GENERALE

Ce travail relatif à l'étude de la formation des agrégats chromés créés dans le microplasma lors de l'interaction laser-matière, avait deux objectifs:

- 1- Etablir une méthodologie de détermination de la valence du chrome par microsondes laser,
- 2- Appliquer cette méthodologie aux matrices complexes que sont les particules de l'environnement et les tissus biologiques.

- En ce qui concerne le premier point concernant la méthodologie qui est caractérisée par l'analyse combinée de l'empreinte spectrale et des intensités relatives des clusters du chrome, la microsonde LAMMA apparaît comme une technique fiable et assez sensible. Il semble également que la formation de ces agrégats soit bien représentative de l'environnement chimique de l'élément étudié : en effet, les résultats présentés dans le second chapitre de la partie II constituent une étape permettant de comprendre l'effet de l'hydratation et de la nature du sel sur la formation des clusters.

Dans ce contexte, notre étude s'était portée plus particulièrement sur la formation du cluster  $\text{CrO}_4^-$  qui est l'anion formé par la réaction ion-molécule suivante :



Cette réaction est étroitement liée à la présence de molécules neutres telles que l'eau ou de contre-ions comme les sulfates ou les nitrates constitutifs des sels de départ. Sous l'effet de l'ionisation laser, ces contre-ions (ou l'eau de syncristallisation) peuvent être générateurs des molécules d'oxygène par dissociation dans le microplasma et par conséquent, favoriser la réaction citée précédemment. De même, l'effet de l'eau de syncristallisation influe sur le type de molécules neutres de solvation : par exemple, la molécule  $\text{CrO}_2$  solvate les clusters de première génération produits lors de l'interaction laser/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou laser/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + matrice de sel. Par contre, ces clusters sont solvatés par  $\text{CrO}_3$  dans les aluns hydratés ou non hydratés.

Des éléments nouveaux d'information sur la formation des clusters, ont été apportés par l'étude de l'influence de la longueur d'onde d'irradiation et plus particulièrement de l'ionisation résonante. L'étude consacrée à ce facteur, a permis de mettre en évidence les espèces précurseurs dans la formation des clusters : en ions positifs, l'espèce précurseur est l'ion  $\text{Cr}^+$ , par contre, en ions négatifs hors résonance, l'espèce précurseur est le neutre Cr dont la formation est étroitement liée à un effet thermique.

Pour clore l'étude de l'environnement chimique du chrome, il apparaît que si l'on veut s'affranchir des effets de matrices, il est nécessaire de travailler en mode résonant puisque nous avons montré qu'il permettait de distinguer facilement les deux oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{CrO}_3$  à faible énergie. Le réel problème de cette technique est sa complexité, son coût et la nécessité d'une connaissance approfondie de la spectrométrie de l'atome considéré.

Dans le même temps, en se basant sur les données fournies par la microsonde laser FTMS, nous sommes parvenus à vérifier la validité des résultats établis par LAMMA et surtout à confirmer l'effet de l'oxygène. De plus, l'analyse à faible irradiance de la molécule  $\text{CrO}_3$  conduit à la formation des clusters de très hautes masses ( $m/z = 500$ ). L'étude complémentaire sur le modèle de "la fonctionnelle de la densité" nous a fourni des données qui ont rendu nos hypothèses plausibles sur les stabilités relatives de  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{CrO}_3^-$ . Cependant, d'autres problèmes doivent être résolus, notamment l'énergie de réseaux des composés de référence, les réactions ion-molécule en phase gazeuse de ces clusters afin d'établir leur réactivité et leurs stabilités relatives.

Le sujet pourra être étendu sur d'autres oxydes métalliques, en particulier, les oxydes de fer pour mieux comprendre le phénomène de synergie vis à vis des systèmes polluants organiques comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et leurs dérivés nitrés.

- En ce qui concerne le second point dévolue à l'application de la méthodologie de la détermination in situ de la valence du chrome dans des matrices complexes, il s'inscrit dans le but d'élucider l'un des points clés du système environnement - hygiène du travail, c'est à dire effectuer l'étude en phase solide des états d'oxydation du chrome inclus dans des particules d'origine industrielle en relation avec la toxicité.

L'application de la méthodologie à des cas pratiques de l'environnement industriel nous a montré par exemple que les particules (microfibres de dimension inférieure à  $10\mu\text{m}$ ) susceptibles d'être inhalées par les soudeurs

contenaient du chrome sous sa forme hexavalente. Ce résultat a été confirmé par les analyses complémentaires microRAMAN et XPS. Par ailleurs ces particules présentaient un caractère salin marqué révélé grâce à l'analyse LAMMA notamment par des agrégats de type  $K_xFy^+$  et  $Na_xCl_y^+$ .

Cette méthodologie a été par la suite affinée en effectuant directement sur site, un échantillonnage précis qui inclue la discrimination granulométrique des particules à l'aide d'un impacteur Andersen. Ainsi, nous avons montré que le degré d'oxydation du chrome variait avec le site d'émission de l'usine et le type de particule. En conséquence, nous avons pu évaluer le site émetteur principal de particules contenant du chrome hexavalent et établir un protocole de mesure plus proche de l'hygiène du travail.

Ainsi, la situation simulée d'un ouvrier opérant sur ce même site a montré que les particules de granulométrie comprises entre 8 et 10 $\mu$ m contenaient des dérivés de chrome hexavalent. En particulier, des chromates de calcium ont été identifiés de façon univoque par microsonde LAMMA et ce résultat a été confirmé par des analyses complémentaires RAMAN.

Après l'application de la méthodologie à un cas d'hygiène industrielle, nous avons établi un protocole fiable qui permette de réaliser la caractérisation in situ des chromates ingérés et inclus dans des coupes histologiques de cellules de macrophages alvéolaires de rat en relation avec l'étude de toxicité.

Dans un premier temps, les analyses LAMMA à 266 nm se sont avérées inexploitable à cause des interférences qui sont dues aux phases trop nombreuses constituant le tissu biologique.

Pour s'affranchir des effets de matrices, nous avons recherché de nouvelles conditions expérimentales basées sur l'ionisation résonante.

Les premiers essais fort encourageants montrent que les chromates de plomb ont subi une dégradation par les enzymes lysosomiales et que certaines particules présentent l'empreinte d'un sel de chrome III hydraté. L'analyse détaillée des empreintes spectrales de ces particules transformées montre que le plomb s'est dissocié et qu'il est présent sous forme d'oxyde de plomb. Bien évidemment, un tel résultat doit être confirmé et validé par une étude exhaustive et approfondie de la formation des clusters en résonance laser.

Ce travail, axé sur l'étude des mécanismes de formation des clusters dans le microplasma résultant de l'interaction laser-matière, ouvre donc des perspectives intéressantes dans le domaine toxicologique et l'environnement.

En effet, puisque la faisabilité de la technique R.I.S couplée à la microsonde laser LAMMA est démontré pour ces deux applications, il apparaît logique de se rapprocher de plus en plus de ce genre de cas pratiques cités ci-dessus et notamment, la caractérisation du degré d'oxydation directement sur des coupes histologiques.

C'est pourquoi le prolongement principal de cette étude au laboratoire L.S.M.C.L est l'extension de l'application de la méthodologie aux oxydes de Fer, aux oxydes et sulfures de Nickel. Ce travail devrait nous permettre de suivre au niveau cellulaire la transformation des composés minéraux et peut être l'identification de métabolites contenant des éléments tels que le chrome le Nickel ou le Fer.





**ANNEXE**

**Préparation des standards dopés en chrome**

L'élaboration de ces standards est beaucoup plus simple. Dans un premier temps nous solubilisons un sel métallique dans une certaine quantité d'eau afin d'obtenir une solution titrée exactement

Nous ajoutons ensuite un poids connu et exact de l'acide DiHydroxyBensoïque afin d'obtenir le nombre désiré de ppm de métal par rapport à l'acide DHB. Après nous solubilisons aux ultrasons pour obtenir une solution homogène. Ainsi nous y trempions rapidement une grille support d'échantillon adapté et la laissons sécher.

Nous obtenons alors sur la grille un film sec contenant une concentration connue de métal

## TITRE

**ETUDE DES MECANISMES DE FORMATION DES AGREGATS OXYGENES DU CHROME  
PAR IRRADIATION LASER.**

**APPLICATION A DES AEROSOLS DANS LE CADRE DE L'HYGIENE DU TRAVAIL**

## MOTS-CLES

Interaction laser-matière; agrégats; microsondes laser LAMMA/FTMS

valence; chrome; aérosols; tissu biologique; toxicité

## RESUME

Ce travail concernant l'étude des mécanismes de formation des agrégats (clusters) oxygénés du chrome par irradiation laser comporte trois parties principales :

- la première est relative à l'étude théorique de l'interaction laser - matière. Après la présentation de plusieurs mécanismes de formation des agrégats par d'autres techniques que la source laser, sont développés tous les facteurs qui rentrent en jeu et qui influencent les mécanismes de formation des agrégats par ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse,

- dans la seconde partie, une méthodologie de détermination in situ de la valence du chrome de produits standard a d'abord été mise au point par microsonde laser LAMMA. Puis une étude détaillée des mécanismes de formation des agrégats chromés notamment en ions négatifs, de l'effet de l'hydratation et de l'oxygène a permis d'affiner la méthodologie de détermination de la valence du chrome. Ensuite, l'effet de l'ionisation résonante sur les mécanismes de formation des agrégats en ions positif a été mis en évidence. Enfin, une étude fondamentale sur la stabilité relative de ces agrégats par microsonde laser FTMS et par calcul théorique vient compléter l'étude des mécanismes de formation des agrégats oxygénés du chrome,

- la troisième partie est consacrée à l'application de cette méthodologie à des matrices complexes, en l'occurrence des aérosols de l'environnement industriel et les tissus biologiques dans le cadre de l'hygiène du travail et de la toxicité des chromates.

La détermination in situ de la valence du chrome dans ces matrices complexes par microsonde laser LAMMA montre la faisabilité de cette technique et son extension possible à d'autres dérivés métalliques inclus dans des matrices biologiques.