



HAL
open science

Caractérisation in situ des degrés d'oxydation III et VI du chrome à l'état solide par spectrométrie de masse LAMMA

Serge Gondouin

► **To cite this version:**

Serge Gondouin. Caractérisation in situ des degrés d'oxydation III et VI du chrome à l'état solide par spectrométrie de masse LAMMA. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1986. Français. NNT : 1986METZ018S . tel-01775710

HAL Id: tel-01775710

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775710v1>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE METZ

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention CHIMIE MOLECULAIRE

par

Serge GONDOUIN

Maître ès-Sciences

CARACTERISATION IN SITU DES DEGRES D'OXYDATION
III ET VI DU CHROME A L'ETAT SOLIDE PAR
SPECTROMETRIE DE MASSE LAMMA

Soutenue le 15 juillet 1986 devant la commission d'examen

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

Examineurs :

O. EVRARD, Professeur à l'Université de NANCY I

J.J. HEIZMANN, Professeur à l'Université de METZ

F. KLEIN, Directeur-Adjoint au L.E.C.E.S.

J.M. MERMET, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

| | |
|--------------------------------------|-------------------------|
| BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ | |
| N° inv. | 19860365 |
| Cote | SI/M ₃ 86/18 |
| Loc | Magasin |

à ma Mère

à Monique

à ma Famille

REMERCIEMENTS

Que Monsieur Jean François MULLER, Professeur à l'Université de METZ, trouve ici le témoignage de ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a fait au sein de son laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser et pour ses constants encouragements tout au long de cette thèse.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance aux membres du jury : Monsieur O. EVRARD, Professeur à l'Université de NANCY I ; Monsieur J.J. HEIZMANN, Professeur à l'Université de METZ ; Monsieur F. KLEIN, Directeur-Adjoint au L.E.C.E.S. de MAIZIERES LES METZ ; Monsieur J.M. MERMET, Directeur de Recherche au C.N.R.S., d'avoir bien voulu participer au jury de cette thèse et de juger ce travail.

Je remercie le L.E.C.E.S. pour m'avoir financé tout au long de ces deux ans de travail.

Je remercie MM J. ANTOINE (Directeur du LECES), F. KLEIN (Directeur-Adjoint du LECES), O. DECHELETTE (Ingénieur au LECES) pour la confiance qu'ils ont su m'accorder et pour leurs discussions toujours fructueuses tout au long de ces deux années.

Je remercie également Monsieur G. KRIER du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (METZ), Messieurs C. LECONTE et BAYEUL du Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie (NANCY), Monsieur JEANNOT du Laboratoire de Chimie Minérale (NANCY), Monsieur J. DRUS de l'Ecole d'Application des Hauts Polymères (STRASBOURG), pour leur aide qu'ils m'ont apporté tout au long de ce travail dans les différentes techniques employées.

Mes remerciements vont aussi à Madame S. ARNORLD, à Mesdemoiselles C. VAN DEN BERGHE, M. JAEGER et M. LAMBOULE, à Messieurs C. GIANCASPRO, P. NASSOY, M. STAEBEL, E. TOTINO, J.L. TOURMANN et F. VERDUN du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser pour l'esprit d'entraide et de camaraderie dont ils ont toujours fait preuve à mon égard.

Enfin, que toutes les personnes que j'aurais pû oublier, soient ici remerciées.

Table des matières

| | |
|---|----|
| AVANT-PROPOS | 1 |
| 1 LE CHROME | 3 |
| 1.1 Propriétés physiques | 3 |
| 1.2 Propriétés chimiques | 4 |
| 1.2.1 Le chrome trivalent | 5 |
| 1.2.2 Le chrome hexavalent | 5 |
| 1.2.2.1 Utilisations du chrome | 6 |
| 1.3 Le chrome dans l'environnement | 8 |
| 1.4 Toxicologie du chrome et de ses dérivés | 9 |
| 1.4.1 Voies de pénétration dans l'organisme | 9 |
| 1.4.1.1 Par voie aëriifère | 9 |
| 1.4.1.2 Par voie cutanée | 10 |
| 1.4.1.3 Par ingestion | 10 |
| 1.4.2 Carcinogénicité du chrome chez l'homme | 10 |
| 1.4.2.1 Mutagénèse | 11 |
| 1.4.3 Formation des oxydes ou sels de chrome dans les poussières | 14 |
| 1.4.3.1 Dans les fumées de soudage | 14 |
| 1.4.3.2 Dans les poussières d'origines industrielles | 15 |
| 1.5 Principales méthodes de dosage du chrome | 17 |
| 1.5.1 Méthodes d'analyses chimiques | 18 |
| 1.5.1.1 Colorimétrie | 18 |
| 1.5.1.2 Absorption atomique | 19 |
| 1.5.1.3 Résines échangeuses d'ions | 19 |
| 1.5.1.4 Colorimétrie sur résine échangeuse d'ions | 19 |

| | | |
|---------|--|----|
| 1.5.1.5 | Chimie luminescence | 20 |
| 1.5.1.6 | Conclusion | 22 |
| 1.5.2 | Méthodes d'analyse physico-chimiques | 23 |
| 2 | ETUDE DES MECANISMES D'IONISATION DE LA PHASE SOLIDE | 26 |
| 2.1 | Intéraction laser matière | 27 |
| 2.1.1 | Equilibre thermodynamique local (L.T.E.) | 27 |
| 2.1.1.1 | Température au point d'impact de la cible | 29 |
| 2.1.1.2 | Absorption de l'énergie en phase gazeuse | 33 |
| 2.1.1.3 | Effet Bremstrahlung inverse | 34 |
| 2.1.1.4 | Effet Joule. | 35 |
| 2.1.1.5 | Pertes énergétiques | 38 |
| 2.1.1.6 | Conclusion. | 39 |
| 2.1.2 | Formation des clusters | 40 |
| 3 | CARACTERISATION DES ETATS D'OXYDATION III ET VI DU CHROME PAR MICROSONDE A IMPACT LASER LAMMA | 45 |
| 3.1 | La microsonde à impact laser LAMMA | 46 |
| 3.2 | Mode d'échantillonnage | 51 |
| 3.3 | Influence de l'énergie laser | 52 |
| 3.4 | Rappel bibliographique sur les ions clusters | 58 |
| 3.4.1 | Définition | 58 |
| 3.4.2 | Stabilité des ions clusters | 59 |
| 3.4.3 | Modèle de valence | 60 |
| 3.4.4 | Analyse des sels et oxydes de chrome de référence | 61 |
| 3.4.5 | Préparation des composés du chrome sur matrice | 61 |
| 3.5 | Méthodologie | 63 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.6 | Résultats expérimentaux | 64 |
| 3.6.1 | Empreinte spectrale. | 64 |
| 3.6.1.1 | Oxyde de chrome. | 64 |
| 3.6.1.2 | Sels de chrome VI. | 66 |
| 3.6.1.3 | Sels de chrome III hydratés. | 68 |
| 3.6.1.4 | Sels de chrome trois type spinelle . . . | 70 |
| 3.6.1.5 | Conclusion | 73 |
| 3.6.2 | Intensités relatives. | 74 |
| 3.6.2.1 | Modèle de valence | 80 |
| 3.6.2.2 | Résultats des composés du chrome sur matrice | 87 |
| 3.7 | Ionisation résonante | 93 |
| 3.7.1 | Résultats | 93 |
| 3.7.2 | Conclusion | 96 |
| 4 | CARACTERISATION DES COMPOSES D'ORIGINE SIDERURGIQUE . . . | 98 |
| 4.1 | Echantillon de référence | 99 |
| 4.2 | Diffusion Raman | 99 |
| 4.2.1 | Résultats | 100 |
| 4.2.2 | Conclusion | 102 |
| 4.3 | Diffraction des rayons X | 102 |
| 4.3.1 | Résultats | 105 |
| 4.3.2 | Remarque | 107 |
| 4.3.3 | Conclusion | 107 |
| 4.4 | Infra-Rouge à Transformée de Fourier I.R.T.F. . . . | 108 |
| 4.4.1 | Origine des bandes de vibrations | 108 |
| 4.4.2 | Principe de l'appareil | 115 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.4.3 | Résultats expérimentaux. | 117 |
| 4.4.4 | Conclusion | 124 |
| 4.5 | Spectroscopie photo-électronique ou E.S.C.A. | 125 |
| 4.5.1 | Résultats | 127 |
| 4.5.2 | Conclusion | 130 |
| 4.6 | Analyse des composés d'origine sidérurgique par LAMMA | 131 |
| 4.6.1 | Résultats | 132 |
| 4.6.2 | Identification des états d'oxydation III et VI du chrome | 135 |
| 4.6.3 | Conclusion | 144 |
| 4.7 | Conclusion relative aux techniques analytiques . . . | 145 |
| | CONCLUSION GENERALE | 149 |
| | BIBLIOGRAPHIE | |
| | ANNEXES | |

Par contre, cette investigation peut être menée avec les méthodes spectroscopiques adaptées à l'état solide, et plus particulièrement avec l'aide des microsondes.

Malheureusement, lorsque les analyses s'effectuent sur des composés bruts ou sur des échantillons hétérogènes, il est toujours délicat d'obtenir une réponse spectrale ponctuelle quantifiable.

Pour notre part, nous avons tenté d'identifier les états d'oxydation du chrome en phase solide à l'aide de diverses techniques spectroscopiques telles que l'infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie photoélectronique, la diffraction des rayons X ou à l'aide de microsondes Raman ou à impact laser.

Nous avons testé ces différentes techniques et cherché à élaborer une méthodologie qui puisse être appliquée aisément sur divers matériaux de l'environnement sidérurgique ou sur des déchets d'origine industrielle. L'essentiel de notre travail a porté sur l'élaboration d'une méthodologie pour l'analyse in situ des degrés d'oxydation du chrome par microsonde à impact laser LAMMA.

Les résultats acquis ont toujours été conformes à ceux obtenus sur les mêmes échantillons par les méthodes mentionnées auparavant afin d'avoir des critères permettant d'évaluer le degré de confiance des mesures. Il est en effet reconnu qu'il faut toujours combiner plusieurs techniques lorsque l'on veut caractériser un composé aussi complètement que possible.

AVANT PROPOS

Lorsque les biologistes ont découvert que certaines maladies étaient liées à la présence dans l'environnement de métaux sous divers états d'oxydation, la caractérisation non ambiguë et les techniques de dosages précises de ceux-ci ont pris un regain d'importance.

En effet, le contrôle des déchets d'origine urbaine ou industrielle susceptibles de contenir des composés pouvant être des vecteurs cancérigènes ou mutagènes pour l'homme et son environnement devenait une nécessité.

Malheureusement, si le dosage et l'identification de ces éléments sont relativement aisés tant par des méthodes chimiques que physico-chimiques, il n'en n'est plus de même lorsqu'il s'agit de caractériser ceux-ci dans leurs divers états d'oxydation.

Si les méthodes chimiques classiques dites par voie humide permettent l'identification et la quantification de ceux-ci lorsqu'ils sont en solution, cela n'est plus vrai lorsque le composé à doser est dans sa phase solide et qui plus est en présence d'une matrice pouvant modifier ses états d'oxydation lors de la phase de minéralisation de l'échantillon le rendant soluble.

De plus, les techniques par voie humide ne permettent pas d'identifier l'environnement chimique de ces éléments, lesquels peuvent influencer sur son évolution lors de stockages dans des décharges ou sur des crassiers.

Par contre, cette investigation peut être menée avec les méthodes spectroscopiques adaptées à l'état solide, et plus particulièrement avec l'aide des microsondes.

Malheureusement, lorsque les analyses s'effectuent sur des composés bruts ou sur des échantillons hétérogènes, il est toujours délicat d'obtenir une réponse spectrale ponctuelle quantifiable.

Pour notre part, nous avons tenté d'identifier les états d'oxydation du chrome en phase solide à l'aide de diverses techniques spectroscopiques telles que l'infra-rouge à transformée de Fourier, la spectroscopie photoélectronique, la diffraction des rayons X ou à l'aide de microsondes Raman ou à impact laser.

Nous avons testé ces différentes techniques et cherché à élaborer une méthodologie qui puisse être appliquée aisément sur divers matériaux de l'environnement sidérurgique ou sur des déchets d'origine industrielle. L'essentiel de notre travail a porté sur l'élaboration d'une méthodologie pour l'analyse in situ des degrés d'oxydation du chrome par microsonde à impact laser LAMMA.

Les résultats acquis ont toujours été conformes à ceux obtenus sur les mêmes échantillons par les méthodes mentionnées auparavant afin d'avoir des critères permettant d'évaluer le degré de confiance des mesures. Il est en effet reconnu qu'il faut toujours combiner plusieurs techniques lorsque l'on veut caractériser un composé aussi complètement que possible.

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | LE CHROME | 3 |
| 1.1 | Propriétés physiques | 3 |
| 1.2 | Propriétés chimiques | 4 |
| 1.2.1 | Le chrome trivalent | 5 |
| 1.2.2 | Le chrome hexavalent | 5 |
| 1.2.2.1 | Utilisations du chrome | 6 |
| 1.3 | Le chrome dans l'environnement | 8 |
| 1.4 | Toxicologie du chrome et de ses dérivés | 9 |
| 1.4.1 | Voies de pénétration dans l'organisme | 9 |
| 1.4.1.1 | Par voie aërienne | 9 |
| 1.4.1.2 | Par voie cutanée | 10 |
| 1.4.1.3 | Par ingestion | 10 |
| 1.4.2 | Carcinogénicité du chrome chez l'homme | 10 |
| 1.4.2.1 | Mutagénèse | 11 |
| 1.4.3 | Formation des oxydes ou sels de chrome dans les 14 poussières | |
| 1.4.3.1 | Dans les fumées de soudage | 14 |
| 1.4.3.2 | Dans les poussières d'origines industrielles | 15 |
| 1.5 | Principales méthodes de dosage du chrome | 17 |
| 1.5.1 | Méthodes d'analyses chimiques | 18 |
| 1.5.1.1 | Colorimétrie | 18 |
| 1.5.1.2 | Absorption atomique | 19 |
| 1.5.1.3 | Résines échangeuses d'ions | 19 |
| 1.5.1.4 | Colorimétrie sur résine échangeuse d'ions | 19 |
| 1.5.1.5 | Chimie luminescence | 20 |
| 1.5.1.6 | Conclusion | 22 |
| 1.5.2 | Méthodes d'analyse physico-chimiques | 23 |

| | |
|-----------|------------|
| LE CHROME | CHAPITRE 1 |
|-----------|------------|

Les principales caractéristiques du chrome sous ses différents états d'oxydation sont répertoriées pour mémoire ci-après, de même que les différents problèmes liés à leur toxicité. En outre, nous développerons également les mécanismes de formation permettant de comprendre la présence de cet élément à différents états d'oxydation dans les rejets d'origine industrielle et plus particulièrement dans ceux d'origine sidérurgique.

1.1 Propriétés physiques

Le chrome (Cr) est un élément de transition qui appartient, avec le molybdène et le tungstène, au groupe VI A de la classification périodique des éléments.

Numéro atomique 24

Masse atomique 51.996

Degrés d'oxydation -2, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6

Les plus stables 0, 3, 4, 6

Température de fusion 1903°C

Température d'ébullition 2480°C

Densité 7.14

Isotopes naturels non radioactifs 50 (4.31%) ,52 (83.76)

53 (9.55%) ,54 (2.38%)

Leur répartition informatisée est donnée par la figure 1

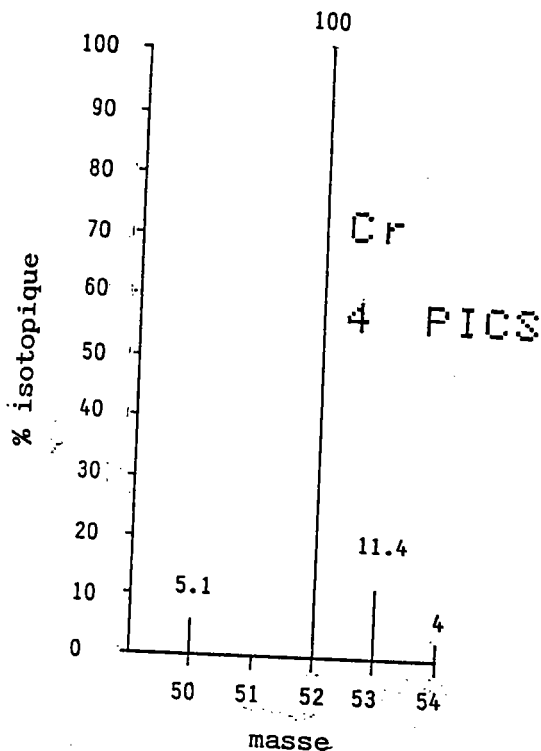


FIGURE 1 : rapport isotopique informatisé du chrome

Isotopes radioactifs 48, 49, 51, 55 et 56

L'isotope radioactif (51) émet une radiation γ d'énergie 320 Mev et sa durée de demi-vie est de 27.8 jours. Il est principalement utilisé pour le dosage du chrome en milieu biologique.

1.2 Propriétés chimiques

Seuls seront ici décrits les deux états d'oxydation les plus fréquemment rencontrés, c'est-à-dire les états +3 et +6 du chrome.

1.2.1 Le chrome trivalent

C'est l'état d'oxydation le plus stable. L'ion trivalent n'existe pas en solution aqueuse à cause de sa forte tendance à former des complexes de coordination et des chélates. Les molécules d'eau servent de ligant et se recombinent au chrome trivalent pour donner des complexes octaédriques de couleur violette ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6 \text{Cl}_3$).

Les sels chromiques sont des halogénures (le plus souvent Cl_3Cr), ou du sulfate de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, cristallisé en gros octaèdres violets, se comportant comme le sulfate d'aluminium et pouvant donner des aluns.

Les sels chromiques sont employés comme mordants pour la peinture et le tannage des peaux.

1.2.2 Le chrome hexavalent

Les dérivés du chrome VI sont fortement oxydants. On distingue :

- les chromates CrO_4^{--} , généralement jaunes. Les chromates alcalins, solubles dans l'eau, sont obtenus à partir de la chromite, calcinée vers 1000°C en présence de carbonate de sodium. Les chromates alcalino-terreux sont très peu solubles (surtout BaCrO_4). Le chromate de plomb insoluble est utilisé comme pigment.

- les dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, de couleur orange. Ils sont obtenus à partir de chromates en milieu acide.

L'anhydride chromique CrO_3 est produit en traitant le bichro-

mate de sodium par l'acide sulfurique. Il forme des aiguilles rouges solubles dans l'eau.

1.2.2.1 Utilisations du chrome

Les utilisations du chrome, aujourd'hui, sont très diversifiées. Une étude réalisée par Stern (1) indique sous forme de diagramme quels sont les produits et alliages métalliques fabriqués à partir de la chromite naturelle ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ FeO}$). Sur le tableau 1, on peut voir quelles sont les principales activités industrielles responsables de rejets contenant du chrome et ses dérivés ainsi que les activités professionnelles présentant un risque d'exposition au chrome.

Les industries les plus particulièrement concernées sont les industries de tannage, de chromage et des aciers inox.

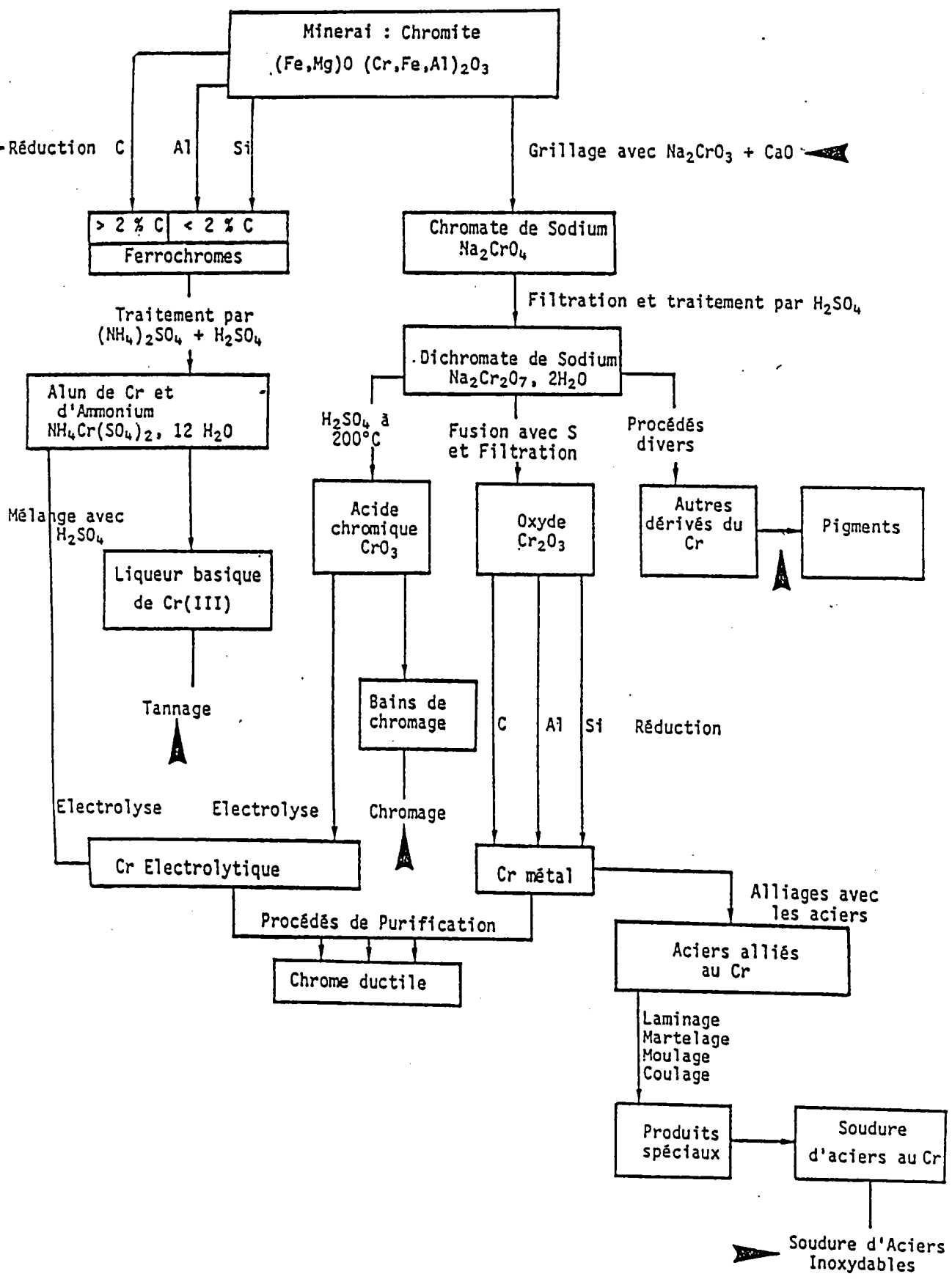


TABLEAU 1 : Diagramme simplifié de la production du chrome et de ses dérivés. Les procédés pour lesquels existe un risque d'exposition professionnelle sont indiqués par une flèche d'après Stern (1)

1.3 Le chrome dans l'environnement

Le chrome dans l'environnement provient de différentes sources de plus ou moins grande importance qui sont :

- les sources naturelles (minerai)
- les productions industrielles d'aciers spéciaux
- les utilisations industrielles (tannage, chromage)
- l'exploitation des combustibles fossiles (par exemple le charbon)

Le chrome émis dans l'atmosphère est dû principalement à la production des ferrochromes et à l'affinage des métaux. De plus, d'autres activités industrielles contribuent à cette charge atmosphérique dans un degré moindre, telles que les industries chimiques et des réfractaires, ainsi que les sources indirectes comme la combustion du charbon (environ 60 ppm) par exemple.

Le chrome dans les eaux est dû principalement aux rejets des eaux usées des industries de chromage et de tannage, dont celles-ci contiennent des quantités assez importantes en chrome (de 10 à 300 ppm). Il s'y trouve la plupart du temps sous sa forme hexavalente.

Les valeurs limites des composés comportant du chrome à l'état d'oxydation VI soluble ou partiellement soluble ont été fixées à 0.05 mg par m³ (2) dans l'air et à 50 ppb dans les eaux potables (8).

1.4 Toxicologie du chrome et de ses dérivés

La nocivité du chrome varie suivant ses différents états d'oxydation (3). Toutes les études se rapportant à la toxicité du chrome s'accordent à considérer les états d'oxydation III et VI comme les plus dangereux pour l'homme et son environnement (1) (4) (5) (6) (7).

Depuis quelques années, les recherches entreprises ont permis de démontrer que les dérivés hexavalents, impliqués le plus souvent dans des intoxications aiguës ou à long terme, étaient davantage toxiques que les dérivés trivalents.

Cette nocivité peut se manifester de plusieurs manières: elle peut provoquer des lésions pulmonaires, cutanées ou des troubles gastriques par ingestion.

1.4.1 Voies de pénétration dans l'organisme

1.4.1.1 Par voie aëri-fère

C'est la voie principale de contamination chez les sujets exposés de par leur profession. Le risque toxicologique dépend à la fois de la taille des particules inhalées et de la solubilité du sel ou de l'oxyde de chrome dans l'eau.

Pour les dérivés très solubles, la distribution granulométrique des poussières est moins importante que pour des composés renfermant des produits insolubles.

Pour les dérivés légèrement ou non solubles, la taille des

particules joue un rôle prépondérant. En effet, celles de diamètre supérieur à 5 um restent dans les voies aérifères supérieures (bouche, fosses, nasales) tandis que celles dont la taille s'échelonne entre 2 et 5 um pénètrent dans l'arbre bronchique, et que les plus petites atteignent la région alvéolaire.

1.4.1.2 Par voie cutanée

Les dérivés hexavalents du chrome attaquent la peau et provoquent des ulcères, des dermatoses ou de l'irritation chronique. Leur pénétration est dix mille fois supérieure à celle du chrome trivalent(8). Cette pénétration dépend de la concentration: elle est relativement plus faible pour les concentrations élevées que pour les basses.

Après passage à travers la peau, les dérivés hexavalents sont réduits en dérivés trivalents par les acides aminés soufrés ou par l'acide lactique.

Or le chrome sous sa forme trivalente se lie dix fois plus facilement aux protéines du sang que sous sa forme hexavalente.

1.4.1.3 Par ingestion

Cinq à huit centigrammes de dichromate de potassium provoquent des troubles gastriques, et la dose la plus faible qui ait entraîné la mort pour un homme est d'environ 30 centigrammes.

De plus, les intoxications par le dichromate de potassium ou l'anhydride chromique entraînent des insuffisances rénales.

1.4.2 Carcinogénicité du chrome chez l'homme

L'évidence du risque carcinogène chez l'homme en contact avec le chrome sous ses formes variées, en particulier hexavalente, ne

1.4 Toxicologie du chrome et de ses dérivés

La nocivité du chrome varie suivant ses différents états d'oxydation (3). Toutes les études se rapportant à la toxicité du chrome s'accordent à considérer les états d'oxydation III et VI comme les plus dangereux pour l'homme et son environnement (1) (4) (5) (6) (7).

Depuis quelques années, les recherches entreprises ont permis de démontrer que les dérivés hexavalents, impliqués le plus souvent dans des intoxications aiguës ou à long terme, étaient davantage toxiques que les dérivés trivalents.

Cette nocivité peut se manifester de plusieurs manières: elle peut provoquer des lésions pulmonaires, cutanées ou des troubles gastriques par ingestion.

1.4.1 Voies de pénétration dans l'organisme

1.4.1.1 Par voie aëri-fère

C'est la voie principale de contamination chez les sujets exposés de par leur profession. Le risque toxicologique dépend à la fois de la taille des particules inhalées et de la solubilité du sel ou de l'oxyde de chrome dans l'eau.

Pour les dérivés très solubles, la distribution granulométrique des poussières est moins importante que pour des composés renfermant des produits insolubles.

Pour les dérivés légèrement ou non solubles, la taille des

particules joue un rôle prépondérant. En effet, celles de diamètre supérieur à 5 um restent dans les voies aérifères supérieures (bouche, fosses, nasales) tandis que celles dont la taille s'échelonne entre 2 et 5 um pénètrent dans l'arbre bronchique, et que les plus petites atteignent la région alvéolaire.

1.4.1.2 Par voie cutanée

Les dérivés hexavalents du chrome attaquent la peau et provoquent des ulcères, des dermatoses ou de l'irritation chronique. Leur pénétration est dix mille fois supérieure à celle du chrome trivalent(8). Cette pénétration dépend de la concentration: elle est relativement plus faible pour les concentrations élevées que pour les basses.

Après passage à travers la peau, les dérivés hexavalents sont réduits en dérivés trivalents par les acides aminés soufrés ou par l'acide lactique.

Or le chrome sous sa forme trivalente se lie dix fois plus facilement aux protéines du sang que sous sa forme hexavalente.

1.4.1.3 Par ingestion

Cinq à huit centigrammes de dichromate de potassium provoquent des troubles gastriques, et la dose la plus faible qui ait entraîné la mort pour un homme est d'environ 30 centigrammes.

De plus, les intoxications par le dichromate de potassium ou l'anhydride chromique entraînent des insuffisances rénales.

1.4.2 Carcinogénicité du chrome chez l'homme

L'évidence du risque carcinogène chez l'homme en contact avec le chrome sous ses formes variées, en particulier hexavalente, ne

fait actuellement aucun doute (4) (7) (8), depuis que les biologistes démontrèrent l'existence de corrélations entre l'apparition des cancers du poumon et l'exposition des ouvriers dans des usines de chromates.

Les principales industries concernées sont: l'industrie métallurgique, l'industrie chimique, la fabrication des pigments et des peintures à base de chromates, et l'industrie du chromage.

1.4.2.1 Mutagénèse

Les arguments en faveur du passage obligatoire de la mutation de l'A.D.N. (acide déoxyribonucléique) avant la cancérisation, sous l'action du carcinogène, sont tels que la majorité des auteurs sont d'accord sur l'importance des mécanismes génétiques dans le processus de cancérisation (mutations génétiques des cellules Procaryotes et Eucaryotes).

Cependant, il faut noter qu'une substance non mutagène peut être carcinogène et réciproquement.

Les chromates sont mutagènes pour *Escherichia Coli*, pour *Salmonella Thyphirium* dans le test de Ames et entraînent des perturbations dans la réparation de l'ADN de *Bacillus Subtilis* (7) (9) (10).

Les chromates semblent être des mutagènes par l'action directe sans qu'une activation par des fractions microsomales soit nécessaire.

Les sels de Chrome III semblent en général avoir une activité mutagène faible ou nulle dans les systèmes bactériens.

Ceci est résumé dans le tableau 2.

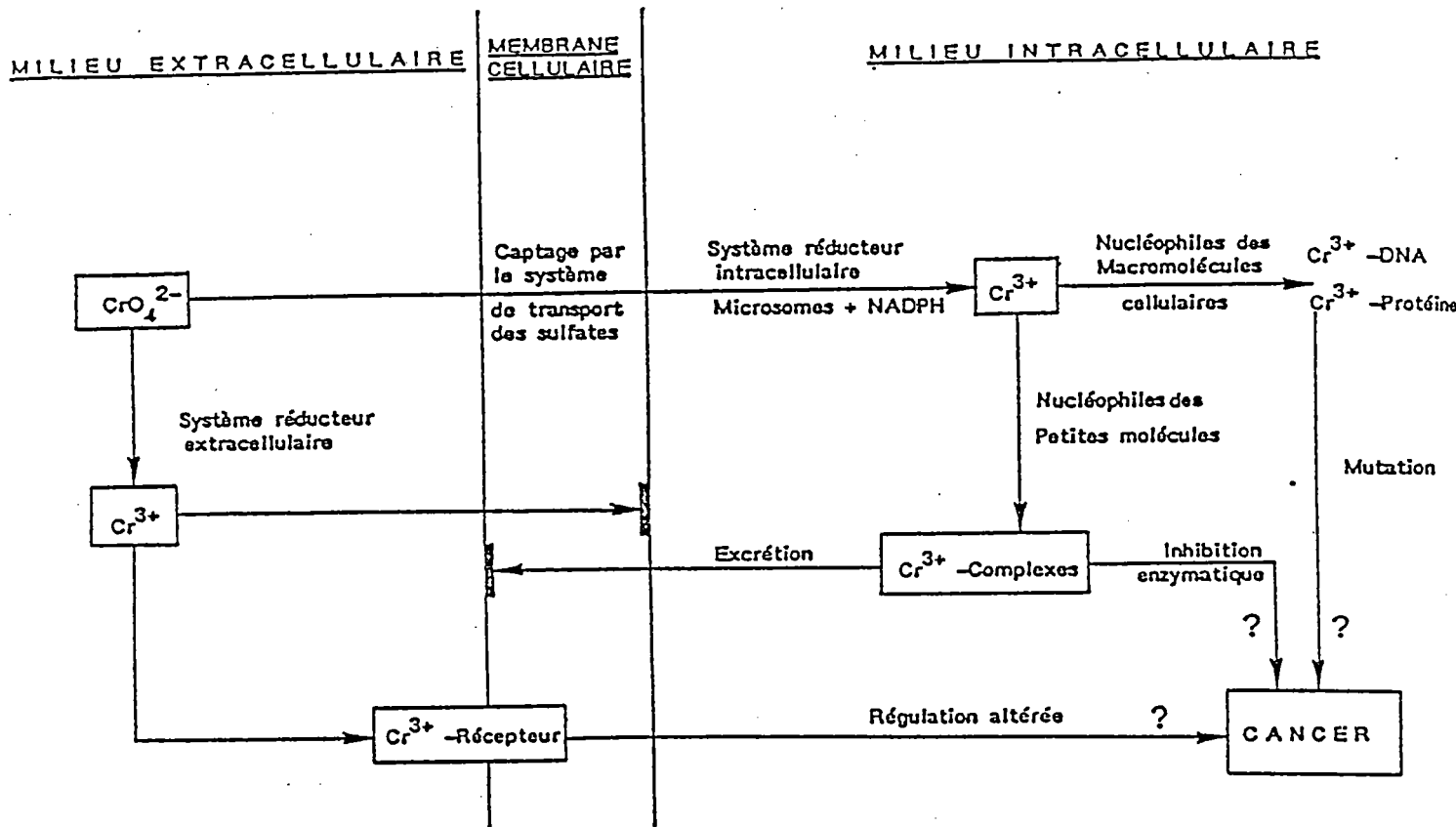
| Composé | Degré d'oxydation | Solubilité dans l'eau (b) | ALTERATIONS DE L'ADN | | | MUTATIONS GENETIQUES | | | ALTERATIONS CHROMOSOMIQUES | | | Totalisation des résultats expérimentaux | | |
|--|-------------------|---------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------|--|--|--|--|---|---|
| | | | Alt. biochim. et phys. chim. (c) | Erreurs de répar. du DNA bactérien | Conséquences des Altérations (d) | <u>Esche- richia Coli</u> | <u>Salmo- nella typhi- murium</u> | Euka- ryotes | Aberra- tions chrom. in vitro | Altéra- tions chrom. in vitro | Trans- forma- tions des cel- lules | | | |
| K ₂ CrO ₄ | Cr(VI) | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | 10 | | |
| Na ₂ CrO ₄ | Cr(VI) | + | | | | + | | | + | + | + | 5 | | |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | Cr(VI) | + | ± | + | ± | + | + | + | + | + | + | 8 | 2 | |
| Na ₂ Cr ₂ O ₇ | Cr(VI) | + | ± | - | | | | | + | + | + | 4 | 1 | 1 |
| CrO ₃ | Cr(VI) | + | + | + | | + | + | | + | + | | 7 | | |
| CaCrO ₄ | Cr(VI) | ± | | | | + | + | | + | + | | 5 | | 1 |
| PbCrO ₄ | Cr(VI) | - | - | - | + | + | + | - | + | - | + | 6 | | 3 |
| PbCrO ₄ · PbO | Cr(VI) | - | | | | | + | | + | | + | 3 | | |
| ZnCrO ₄ | Cr(VI) | - | | | | | | + | + | | | 2 | | |
| ZnCrO ₄ · Zn(OH) ₂ | Cr(VI) | - | | | | | | + | + | | + | 3 | | |
| (NH ₄) ₂ CrO ₄ | Cr(VI) | + | | | | | | | + | | | 1 | | |
| SrCrO ₄ | Cr(VI) | - | | | | | | | + | | | 1 | | |
| Cl ₂ CrO ₂ | Cr(VI) | + | | | | | | | + | | | 1 | | |
| CrCl ₃ | Cr(III) | + | + | - | - | | | | | | | 1 | | |
| Cr(NO ₃) ₃ | Cr(III) | + | | + | | | | | ± | | - | 1 | 1 | 5 |
| Cr ₂ (SO ₄) ₃ | Cr(III) | - | | - | | | | | ± | | - | 1 | 1 | 3 |
| K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₂ | Cr(III) | + | | - | | | | | - | | | | | 4 |
| KCr(SO ₄) ₂ | Cr(III) | + | | | | - | | | | | | | | 2 |
| Cr(OH)SO ₄ | Cr(III) | ± | | | | | | | + | | | 1 | | 2 |
| Cr(CH ₃ COO) ₃ | Cr(III) | + | | + | | - | | | - | | | | | 3 |
| | | | | | | | | | + | | | 2 | | 4 |

TABLEAU 2 : Résumé des effets génétiques des dérivés du chrome III et VI d'après Levis (9)

- (a) + résultats positifs ; - résultats négatifs ; ± résultats contradictoires
 (b) + très soluble dans l'eau ; ± partiellement soluble ; - insoluble ou très peu soluble
 (c) Altérations biochimiques et physico-chimiques de l'ADN
 (d) Effets génétiques dûs aux altérations de l'ADN

Le tableau 3 propose un schéma possible tentant d'expliquer et de résumer le mécanisme de la carcinogénicité du chrome hexavalent (7). Il apparaît que les sels ou oxydes de chrome VI sont surtout dangereux parce qu'ils traversent plus facilement les parois cellulaires, bien qu'ils soient plus volumineux (du fait de la présence des atomes d'oxygène) que les dérivés du chrome III.

Par contre, après le passage à travers la membrane cellulaire, ils sont rapidement réduits en chrome III, lequel se fixe probablement sous la forme ionique Cr^{3+} . C'est donc en définitive la forme réellement active du chrome.



TABEAU 3 : Schéma simplifié de la carcinogénicité du chrome VI d'après Mercier (8)

1.4.3 Formation des oxydes ou sels de chrome dans les poussières

Lorsque la toxicité des dérivés du Cr III et du Cr VI est apparue comme patente, de nombreuses équipes se sont penchées sur l'étude de la formation de ceux-ci dans les fumées (plus particulièrement de soudage) ou dans les déchets d'origine sidérurgique. Cette approche est fondamentale si l'on veut dans l'avenir être en mesure de réduire leurs émissions.

La formation de ces composés dans les fumées de soudage et dans les déchets d'origine sidérurgique sont décrits respectivement.

1.4.3.1 Dans les fumées de soudage

Suivant le mode de soudage employé MMA (Manual Metal Arc) ou MIG(Metal Inert Gas), la quantité de chrome soluble dans l'eau varie énormément (10) (11) (12).

Les techniques analytiques employées dans cette étude pour caractériser les poussières sont

- la colorimétrie avec mise en solution acide ou basique pour déterminer les quantités de chrome soluble ou insoluble.

- l'émission des rayons X induite par protons P.I.X.E. (18) (58) pour l'obtention du chrome total et la diffraction des rayons X afin de caractériser les éléments associés aux principaux éléments recherchés(Fe, Cr).

Deux aciers alliés identiques ont été utilisés par deux méthodes de soudages différentes.

Dans le chrome présent dans les fumées de soudage MMA, on trouve environ 5 à 33% de Cr (III) ou métallique insoluble dans l'eau, et 67 à 95% dans la forme Cr (VI), insoluble de 0 à 13%.

Pour les fumées recueillies dans le procédé MIG (Argon+1/2O₂) le chrome présent comporte 98 à 99% sous sa forme III ou métallique totalement insoluble et 1 à 2% dans la forme VI dont 60 à 90% est soluble dans l'eau. Les fumées MMA contiennent des chromates ou des dichromates de sodium et de potassium tandis que les fumées MIG ont un degré de cristallinité élevé indiquant la possibilité d'être des composés spinelles Cr-Fe.

La formation du chrome VI est proportionnelle à la quantité d'oxygène introduite dans l'arc électrique (MIG).

La quantité de chrome VI soluble dans les différents modes de soudage est due à la composition de l'enrobage des baguettes de soudure, lesquelles contiennent beaucoup de sodium et de potassium.

Dans le procédé MIG, toutes les particules possédant du chrome contiennent également du fer et de la silice, mais 30% contiennent soit du nickel, soit du manganèse, mais pas les deux en même temps.

Dans les poussières venant des fumées produites par le procédé MMA, toutes les particules contenant du chrome ont en même temps Ca, Al, S et TI.

1.4.3.2 Dans les poussières d'origines industrielles

Lors de la fabrication des aciers alliés, les fumées d'aérosols métalliques se produisent à des températures supérieures à 1800°C. A ces températures, les composés de chrome hexavalents ne sont pas stables.

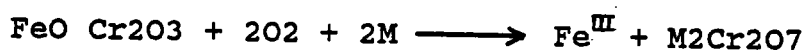
Il est plus vraisemblable que la formation du chrome hexavalent intervient après celle de l'aérosol, ceci lorsque la température tombe en dessous de 1300°C (13) (14) (15) (16) (17) .

Les procédés chimiques mis en cause dans le vieillissement des aérosols sont plus compliqués et moins bien connus que les procédés physiques (refroidissement, agglomération...).

Ceux-ci peuvent être divisés en deux catégories : les uns appelés homogènes, incluant les interactions entre les constituants des particules de fumée, et les autres dits hétérogènes, incluant à la fois les constituants de la fumée et des gaz atmosphériques tels que l'oxygène ou le dioxyde de carbone.

La plupart des fumées sont formées d'oxyde de métal et de métaux mélangés avec une structure de type spinelle magnétite (FeO-Fe₂O₃) et d'oxyde de fer-chrome (FeO -Cr₂O₃), qui sont probablement produits très rapidement à très hautes températures dans les premières étapes de la formation de la fumée.

Après condensation et refroidissement initial des particules de fumées, l'oxydation hétérogène pourrait conduire à la formation de composés de chrome hexavalents par des réactions telles que



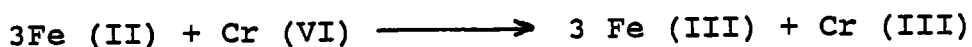
où M peut être n'importe lequel des métaux présents en tant que composé ou élément.

Une telle réaction pourrait être inhibée en refroidissant rapidement la particule de fumée ou en enlevant la particule de l'atmosphère oxydante.

Ces deux réactions peuvent se produire si la particule est collectée dans une suspension aqueuse.

Le chrome hexavalent peut être réduit par réaction avec des

métaux d'états d'oxydation bas



La réaction se produit rapidement en solution mais elle peut également avoir lieu dans la phase solide à des températures de plusieurs centaines de degrés centigrade, et se produit sans doute dans des particules de fumées, avant qu'elles soient refroidies dans la phase finale (c'est-à-dire hors du système réactif).

On peut s'attendre à ce que les particules de fumée en dessous du micron se refroidissent si rapidement que l'observation du vieillissement des particules ne peut pas être réalisée.

Cependant, nombre de réactions chimiques dans l'aérosol telles que l'oxydation du métal sont exothermiques et aident à maintenir une température de la particule élevée (13).

De plus, les réactions dans la phase solide interviennent entre les différentes particules de taille plus élevée et sont relativement lentes. Elles sont régies par les procédés de transfert de masse tels la diffusion des espèces réactives.

Nous allons maintenant rappeler les différentes techniques analytiques employées pour caractériser ce composé dans divers états d'oxydation.

1.5 Principales méthodes de dosage du chrome

Les techniques permettant l'analyse si possible quantitative du chrome dans ses différents états d'oxydation sont nombreuses si celui-ci se trouve en phase aqueuse.

Nous distinguerons celles appelées analyses chimiques et qui nécessitent une minéralisation préalable si l'échantillon à analyser est dans sa phase solide de celles qui sont effectuées directement sur le solide. Ces dernières sont en général des techniques spectroscopiques dénommées analyses physico-chimiques.

1.5.1 Méthodes d'analyses chimiques

1.5.1.1 Colorimétrie (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24)

Beaucoup de méthodes ont été répertoriées dans la littérature, mais la différence essentielle entre celles-ci est la mise en solution des échantillons (elle peut être soit acide soit basique).

L'échantillon solide, par minéralisation, est mis en solution par un mélange acide ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$) et la complexation avec la diphénylcarbazine (DPC) donne un complexe coloré rouge violet. La mesure quantitative s'effectue à une longueur d'onde de 540 nm.

L'échantillon solide est mis en solution par un mélange basique. On peut opérer en deux temps si l'on veut connaître la fraction du chrome VI soluble et celle insoluble. Pour connaître la fraction soluble du chrome VI, la mise en solution se fait par un mélange basique dilué. La solution obtenue est alors mesurée à une longueur d'onde de 370 nm (ou à 540 nm pour une complexation avec la DPC).

Pour déterminer la fraction insoluble en chrome VI, la mise en solution de l'échantillon solide est faite à chaud avec un mélange basique concentré. On procède de la même manière que ci-dessus pour la mesure. Les limites de détection varient de 0.01 à 10 ppm suivant que les mesures se font avec ou sans extraction de la

phase à analyser.

1.5.1.2 Absorption atomique (25) (26) (27) (28)

La mise en solution de l'échantillon solide se fait toujours de manière acide. On peut ou non effectuer une extraction avec la DPC avant le passage en absorption atomique (flamme air acétylène) ou four à graphite (29)(30).

La complexation du chrome III par le thiocyanate se fait dans le tétrachlorométhane et celle du chrome VI par un sel d'amine quaternaire dans le toluène. Les solutions ainsi obtenues sont analysées à une longueur d'onde de 357.9 nm. La limite de détection est de l'ordre de 0.01 ppm.

De plus, la détermination du chrome total se fait par une mise en solution oxydante (H_2SO_4 , HNO_3) suivie par une complexation par la DPC. L'analyse s'effectue dans les mêmes conditions que ci-dessus.

1.5.1.3 Résines échangeuses d'ions (26) (27) (31) (32) (33)

Après la mise en solution des échantillons, les solutions obtenues sont passées à travers des résines échangeuses d'ions. La séparation du chrome III et du chrome VI est quantitative pour un $pH = 3-5$.

A cette valeur, le risque de réduction du Cr VI en Cr III est négligeable. Le dosage quantitatif se fait par absorption atomique à une longueur d'onde de 357.9 nm.

1.5.1.4 Colorimétrie sur résine échangeuse d'ions (34) (35)

C'est une méthode spécifique pour la détermination du chrome VI dans les eaux. A un échantillon d'eau, on ajoute de l'acide sulfurique et de la diphénylcarbazide diluée dans de l'acétone et

de la résine donneuse H+(DOWEX 50WX2).

Le complexe de chrome VI formé avec la diphenylcarbazide se développe (apparition de la couleur) sur la résine échangeuse d'ions.

La mesure de la solution de résine s'effectue après le développement de la couleur à l'aide d'un spectromètre, à une longueur d'onde de 550 nm. La limite de détection est de l'ordre du ug par litre.

L'inconvénient majeur est la présence du Cu II en solution si la concentration de celui-ci est dix fois celle du chrome VI. En effet, le complexe de Cu avec la DPC absorbe à la longueur d'onde utilisée pour la mesure du complexe de chrome (ceci donne une erreur d'environ 5 à 15% sur la mesure).

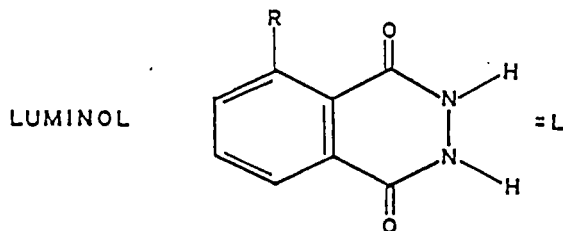
Cette méthode peut être employée pour doser le chrome total en ajoutant à la solution à analyser du sulfate cérique qui oxyde tout le chrome présent en chrome VI.

1.5.1.5 Chimie luminescence (36) (37) (38) (39) (40)

Cette méthode permet de doser le chrome dans son état d'oxydation trois dans les eaux.

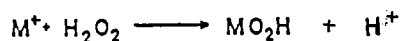
Le principe de cette technique s'appuie sur le rôle catalytique des ions métalliques vis-à-vis de certains réactifs organiques. Le réactif organique utilisé est le luminol (5 amino 2-3 dihydroptalazine 1-4 dione) avec le peroxyde d'hydrogène dans une solution basique.

La réaction qui intervient dans le dosage des éléments métalliques par chimie luminescente peut être décrite de la façon suivante:

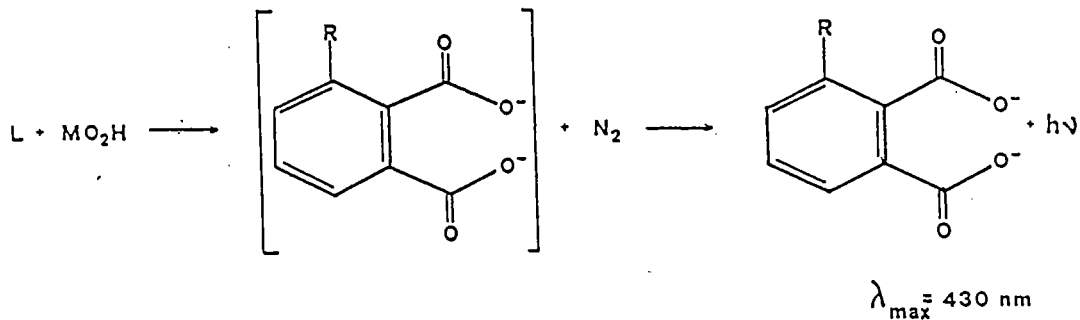


M = METAL ETUDIE

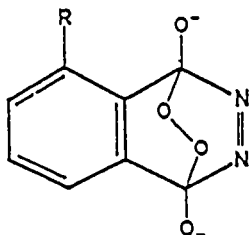
H₂O₂ = PEROXYDE D'HYDROGENE



on a donc:



avec l'hypothèse de la formation d'un complexe intermédiaire de la forme:



L'appareil utilisé est un spectromètre à fluorescence qui mesure le signal d'intensité lumineuse à une longueur d'onde de 430 nm. Les ions gênants tels que Cu II, Fe II, Co II... sont éliminés par l'ajout d'EDTA (la cinétique de formation du complexe de chrome est beaucoup plus lente) (36).

Cependant, le principal inconvénient de cette technique analytique est la limitation de la plage de pH ($\text{pH}=10.6$).

1.5.1.6 Conclusion

De toutes les techniques décrites ci-dessus, les plus couramment employées sont la colorimétrie et l'absorption atomique. La première permet de connaître la quantité de chrome VI dans l'échantillon solide tandis que la seconde détermine la concentration en chrome total de celui-ci. La différence des deux mesures donne la quantité de chrome trivalent.

De plus, l'analyse avec les résines échangeuses d'ions et passage en absorption atomique permet également une différenciation des états d'oxydation du chrome en solution et leurs dosages de manière précise.

Malheureusement, si toutes les techniques analytiques décrites ci-dessus permettent l'identification et le dosage du chrome dans ses divers états d'oxydation, une fois celui-ci passé en solution, les résultats obtenus ne reflètent pas toujours les quantités de chrome III ou VI contenues dans l'échantillon solide de départ (réactions de réduction, oxydation lors de la mise en solution).

Il nous a fallu trouver des techniques analytiques physico-chimiques nous permettant d'identifier ceux-ci.

Les techniques les plus appropriées décrites dans la bibliographie ont été employées, sachant que chacune d'entre elles était limitée pour le domaine d'investigation fixé.

Les techniques physico-chimiques employées sont la diffusion Raman, l'infra-rouge à transformée de Fourier, la diffraction des rayons X, la spectroscopie photoélectronique, la spectrométrie d'ions secondaires et la microsonde LAMMA.

Toutes ces techniques physico-chimiques feront l'objet d'un bref rappel bibliographique caractérisant leur champ d'application et seront ensuite reprises (sauf pour le SIMS) dans des chapîtres relatifs à ces techniques lors des analyses in situ de nos échantillons.

1.5.2 Méthodes d'analyse physico-chimiques

La diffusion Raman (42) (43) et l'infra-rouge à transformée de Fourier (134) (135), par l'intermédiaire des raies (ou des bandes) spectrales permettent de caractériser les groupements anioniques présentant un certain caractère covalent. La connaissance de ce groupement anionique fournit l'état d'oxydation du métal inclus dans celui-ci.

Cependant, ces deux techniques présentent des inconvénients majeurs qui sont:

- En diffusion Raman, la présence d'éléments fluorescents dans les composés analysés perturbe considérablement la réponse
- En infra-rouge, les nombreuses interférences spectrales possibles entre bandes d'absorption des divers composés d'un matériau ou d'un minéral mixte rendent les interprétations des spectres délicates.

En outre, toutes deux ont une sensibilité relativement faible.

La spectroscopie photoélectronique(60) (61) et la diffraction des rayons X (11) (12) sont les techniques décrites dans la bibliographie comme étant les plus performantes pour l'étude des états d'oxydation des éléments à l'état solide. Cependant la spectrométrie photoélectronique ne donne qu'une information qualitative sur la concentration des divers états d'oxydation des

éléments. Cette technique permet très difficilement la caractérisation de l'environnement chimique de l'élément étudié.

Par contre, la diffraction des rayons X sur poudre donne à la fois l'état d'oxydation de l'élément et son environnement chimique par l'intermédiaire des diffractogrammes obtenus lors des analyses.

La complexité de l'interprétation des spectres de diffraction lorsque les échantillons à analyser contiennent plus de trois composés inconnus en fait une méthode difficilement utilisable pour l'obtention de résultats rapides.

Cependant, le principal inconvénient de ces deux techniques est leur manque de sensibilité (0.1 et 1%) pour la spectroscopie photoélectronique et la diffraction des rayons X respectivement. Ce manque de sensibilité fait que seuls des composés majoritaires seront détectés dans des composés complexes comme par exemple les produits provenant de milieux industriels.

Parmi les techniques physico-chimiques décrites dans la bibliographie pour essayer d'identifier les états d'oxydation des éléments, la spectrométrie de masse constitue une nouvelle approche à ces problèmes.

De toutes les techniques de spectrométrie de masse existantes deux seulement seront décrites ci-après. Ce sont la spectrométrie de masse d'ions secondaires SIMS et la spectrométrie de masse à temps de vol LAMMA, cette dernière constituant l'objet de cette thèse.

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) peut être utilisée pour l'identification des éléments purs dans leurs divers états d'oxydation (47) (51).

La spectrométrie de masse laser LAMMA offre les mêmes possi-

bilités d'investigation. C'est l'analogie avec la technique SIMS (spectres de masse d'ions positifs et négatifs similaires) qui a permis à plusieurs auteurs et notamment à R.Gijbels et al.(65)(66) de transposer les modèles empiriques développés en spectrométrie SIMS à la spectrométrie LAMMA pour l'identification des composés binaires oxygénés.

De même, les études des empreintes spectrales des composés ont servi à Bruynseels et al.(67) pour caractériser les différents composés minéraux dans les aérosols d'origine marine ou urbaine.

L'identification de ceux-ci, très largement majoritaires au niveau particulaire, peut être réalisée à l'aide de la microsonde LAMMA en utilisant les empreintes spectrales des composés purs de référence.

Les processus gouvernant la formation des ions clusters, sur laquelle s'appuie la méthodologie employée pour permettre la différenciation des états d'oxydation ne sont pas encore totalement expliqués.

C'est la raison pour laquelle il nous a paru très important de rappeler dans le prochain chapitre les principales caractéristiques de l'interaction laser-matière et les processus d'ionisation des atomes au sein du plasma formé.

| | | |
|---------|--|----|
| 2 | ETUDE DES MECANISMES D'IONISATION DE LA PHASE SOLIDE . . . | 26 |
| 2.1 | Intéraction laser matière | 27 |
| 2.1.1 | Equilibre thermodynamique local (L.T.E.) . . . | 27 |
| 2.1.1.1 | Température au point d'impact de la cible | 29 |
| 2.1.1.2 | Absorption de l'énergie en phase gazeuse | 33 |
| 2.1.1.3 | Effet Bremstrahlung inverse | 34 |
| 2.1.1.4 | Effet Joule. | 35 |
| 2.1.1.5 | Pertes énergétiques | 38 |
| 2.1.1.6 | Conclusion. | 39 |
| 2.1.2 | Formation des clusters | 40 |

La spectrométrie de masse couplée à une source ionisante laser a pris un essor considérable dans tous les domaines de recherches.

L'un des principaux avantages de cette nouvelle spectrométrie est de pouvoir analyser presque tous les composés dans leur état solide, et en ce qui concerne plus particulièrement la chimie minérale, la caractérisation possible des états d'oxydation des éléments.

Y.A. Bykovskii(63) a étudié, avec un spectromètre de masse à temps de vol pourvu d'un analyseur électrostatique, les molécules solides de la forme $AnBmCp$ (avec par exemple $A=Cs$; $B=Cu$; $C=Cl$) pour des densités de flux supérieures à $2 \cdot 10^9$ W par cm^2 . Il a ainsi déterminé la stoechiométrie des composés irradiés en se basant sur l'intensité des pics ioniques monochargés et ayant une énergie cinétique d'environ 100 ev. Ceci fournit une erreur expérimentale de l'ordre de 8% par rapport à la stoechiométrie du composé théorique annoncée.

De même, G.G. Devyatikh (64) a étudié différents composés binaires (SiO , SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , ...) par la mesure des spectres d'énergie de chaque ion.

R. Gijbels (65)(66) est le premier à avoir utilisé la micro-sonde à impact laser LAMMA pour identifier et caractériser les composés inorganiques en se servant soit de l'empreinte spectrale des composés de référence (fingerprint) soit des valeurs des

intensités relatives des ions pour les oxydes binaires pour identifier leur stoechiométrie. Cette méthodologie a été employée par Bruynseels (67) pour identifier les composés des nitrates, nitrites et des sulfates, sulfites d'origine marine et urbaine respectivement, lorsqu'au niveau particulaire, les espèces en constituent la majeure partie.

2.1 Intéraction laser matière

En 1963 les premiers spectromètres de masse couplés à une source ionisante laser ont fait leur apparition dans le domaine de l'analyse chimique. J.F.Ready (68), R.E.Honig (69)(70) et W.E.Linlor (71) ont les premiers montré l'importance des lasers comme générateurs de source d'ions quelque soit le domaine d'étude des composés à analyser et quelque soit le mode d'ionisation utilisé (désorption, thermique, multiphotonique...).

L'absorption de la radiation laser par la matière se fait surtout par l'intermédiaire des électrons libres, créés par l'élévation de la température au point d'impact du faisceau laser avec la cible, qui sont capables d'absorber la lumière incidente.

Nous allons décrire différents phénomènes relatifs à cette intéraction laser matière afin de déterminer les processus d'ionisation des atomes au sein du plasma formé.

2.1.1 Equilibre thermodynamique local (L.T.E.)

Différents auteurs ont décrit ce phénomène par rapport à l'équilibre thermodynamique total (72)(73)(74). Dans une enceinte en équilibre thermodynamique, il existe une seule température qui fixe toutes les fonctions de distribution (Maxwell, Boltzmann, Saha, Planck) c'est-à-dire $T_e = T_i = T_{\text{rayon}}$. Il y a alors

microréversibilité des processus dûs aux collisions et au rayonnement.

En particulier, la microréversibilité des processus dûs au rayonnement entraîne que tout photon émis est immédiatement réabsorbé; le milieu est dit optiquement épais, le flux sortant d'énergie est nul. La répartition de l'intensité avec la fréquence est continue, le rayonnement dans l'enceinte étant un rayonnement de corps noir (distribution de Planck).

Dans les plasmas créés dans les laboratoires, l'analyse du rayonnement sortant montre que la répartition de l'énergie n'est pas continue mais discontinue, et présente donc des raies d'absorption ou d'émission. Ce rayonnement sortant ne suit pas la loi de Planck (loi du corps noir), le flux d'énergie radiative n'est pas nul dans l'enceinte dans laquelle existent probablement des gradients de températures.

Les physiciens ont donc introduit la notion d'équilibre thermodynamique local (L.T.E.), afin de leur permettre l'étude du rayonnement du plasma.

On remplace le système unique de température du milieu par des sous-systèmes ayant des températures différentes. Chaque sous-système vérifie localement les lois de Boltzmann, Maxwell et de Saha à sa température propre.

Le concept du L.T.E. ne peut être appliqué au plasma que si certains critères de validité sont respectés (73) (75) (98):

- Grande densité électronique (avec une valeur supérieure et inférieure : 10^{17} et 10^{22} cm⁻³).
- La distribution de vitesse des électrons est maxwellienne.

C'est-à-dire que cette loi permet de connaître, pour une température T, le nombre de particules d'une espèce donnée dont la vitesse est comprise entre v et v+dv.

Elle s'exprime mathématiquement sous la forme:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT) \times 4\pi v^2 dv$$

où N est le nombre total de particules de l'espèce considérée, m leur masse, k la constante de Boltzmann, T la température du milieu.

-Le temps de transfert de l'énergie des électrons aux atomes est suffisamment court.

-Les processus d'excitation, ionisation..., induits par collision doivent être plus importants que les processus induits radiativement.

-La fréquence de la radiation laser doit être plus grande que la fréquence d'oscillation du plasma.

Le principal problème pour les études des plasmas générés en laboratoire est la détermination exacte de la température. Comme nous l'avons dit ci-dessus, c'est le paramètre qui gouverne tous les processus existant dans un plasma. Dans ce qui suit, nous allons donc essayer de la déterminer au point d'impact du faisceau laser avec la cible étudiée.

2.1.1.1 Température au point d'impact de la cible.

L'évaluation de la température au point d'impact du faisceau laser avec la cible a été décrite par J.L.Dumas (76), R.E.Kelly (82) et répond à l'équation suivante:

$$\theta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} I (\tau)^{1/2} (1-R)(KC)^{-1/2}$$

où I , τ , R , K , C sont respectivement l'intensité du faisceau laser en watt par centimètre carré, le temps d'impulsion du laser, le pouvoir réflecteur de la surface, la conductivité thermique et la capacité calorifique de l'échantillon.

La principale incertitude se situe au niveau de l'évaluation du coefficient de réflexion R des surfaces solides analysées. Si l'on considère les travaux de N.G. Basov (77) qui étudie le pouvoir réflecteur des surfaces solides, on constate que celui-ci atteint un dixième de sa valeur nominale (relevé à 20°C) pour des flux laser supérieurs à 10^9 W cm⁻². Pour ce faire, on prend en compte la constante de réflexion, pour la plage d'énergie de notre étude, et égale à 0.45 de manière arbitraire. Cette valeur correspond au pouvoir réflecteur de l'aluminium d'après Basov.

Sachant que le pouvoir réflecteur d'une surface est fonction de la longueur d'onde du faisceau incident, on fera une erreur systématique sur le calcul de la température.

Connaissant la limite notre modèle, on va déterminer les températures atteintes à la surface des échantillons analysés pour une énergie laser voisine de 1 μ J et avec les constantes relatives aux différents éléments tirés de (76)(78). Les valeurs sont résumées dans le tableau ci-dessous.

| | Fe | Cu | Al | Pb | unités |
|---|------|------|------|------|-------------------------------------|
| K | 0.75 | 3.88 | 1.7 | 0.34 | W*cm ⁻¹ *K ⁻¹ |
| C | 3.5 | 3.37 | 2.43 | 1.42 | J*cm ⁻³ *K ⁻¹ |
| T | 33 | 9 | 22 | 49 | 10 ³ K |

Les températures calculées à l'aide de notre modèle sont trop importantes par rapport à celles répertoriées dans la bibliographie (79) (80). Celles-ci sont de l'ordre de 5000 à 40000 K. Toutefois, ces écarts de température étaient prévisibles en regard des approximations effectuées par nos calculs.

Une fois la température estimée, le deuxième point est de définir le degré d'ionisation du plasma.

F. Hillenkamp(79), N. Furstenau(80) ont estimé le degré d'ionisation du plasma entre 10^{-3} et 10^{-5} , d'après des résultats expérimentaux obtenus à l'aide de la formule de Saha Eggert:

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \frac{g_e g_i}{g_0} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{(PI - \Phi)}{kT}\right)$$

où

n_e, n_i, n_0 sont les populations électroniques, ioniques, neutres du plasma

g_e, g_i, g_0 sont les poids statistiques électroniques, ioniques, neutres

PI, Φ le potentiel d'ionisation de l'élément analysé, la dépression coulombienne du potentiel d'ionisation

h, k les constantes de Planck et de Boltzmann.

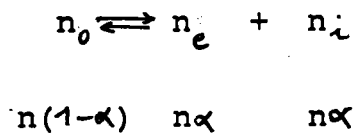
Pour les calculs de la valeur de la dépression coulombienne du potentiel, différentes méthodes peuvent être utilisées en fonction des particules prises en compte (ions, neutres). Celles-ci ont été répertoriées par H.W. Drawin (81). Cette dépression de potentiel peut être négligée lorsque la charge moyenne du plasma est égale à 1 (81).

Pour effectuer les calculs des états d'ionisation du plasma en fonction de la température, l'équation de Saha Eggert peut être

réécrite de la manière suivante (sans tenir compte du potentiel de dépression coulombien):

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = 2.4 \times 10^{15} T^{3/2} 10^{-\frac{5.04 \times 10^3 PI}{T}}$$

Si l'on exprime l'équilibre des populations par analogie avec les équations de la dissociation de la chimie classique, on peut poser(102):



Si l'on prend l'approximation $\alpha \ll 1$, on obtient l'équation équivalente

$$n_e n_i = \frac{n\alpha^2}{1-\alpha} = n\alpha^2$$

et en exprimant la densité de particules comme une fonction de la température et du potentiel d'ionisation de l'élément on a:

$$n\alpha^2 = 2.4 \times 10^{15} T^{3/2} 10^{-\frac{5.04 \times 10^3 PI}{T}}$$

En exprimant le nombre de particules n dans le plasma comme dans un gaz, on peut écrire, d'après J.F. Ready (83), que celui-ci est fonction de la température et de la pression exprimés en kelvin et en millimètres de mercure respectivement:

$$n = 9.656 \frac{P}{T} 10^{18}$$

En prenant comme référence les valeurs définies par F.Hillenkamp pour le taux d'ions générés à chaque impact laser dans le plasma (10^{-3} à 10^{-5}), un rapide calcul effectué à l'aide des équations approchées ci-dessus nous donne les bornes inférieures et supérieures des températures atteintes dans notre plasma.

Celles-ci se situent entre 5000 et 13000 K pour un plasma constitué d'atomes et d'ions fer ($PI = 7.87\text{eV}$). C'est cette plage de températures définie dans notre cas avec des équations très simplifiées qui est généralement prise en considération dans la bibliographie (80) (94) (103) lors des calculs de thermodynamique.

Après avoir essayé de déterminer à l'aide d'un modèle simple l'élévation de la température au point d'impact du laser, nous allons maintenant décrire les principaux phénomènes d'absorption de l'énergie en phase gazeuse.

2.1.1.2 Absorption de l'énergie en phase gazeuse

L'absorption de l'énergie se fait par les électrons libres créés par l'augmentation de la température ($T > 10000^\circ\text{C}$) qui par agitation thermique et choc avec les atomes les ionisent et continuent à élever la température.

Cette température élevée provoque une densité de niveaux excités absorbant les photons. A côté du processus thermique, un processus multiphotonique prend place (83) pour les énergies employées dans notre étude (10^9 W/cm^2).

A ces énergies photoniques, les espèces atomiques ou polyatomiques résultant de l'interaction laser-matière sont monochargées.

Ce processus peut être schématisé de la façon suivante:



Le processus d'ionisation est facilité par l'excitation thermique initiale des particules ainsi que par l'effet Bremstrahlung inverse (75). Les phénomènes d'absorption multiphotoniques ont été étudiés par F. Verdun (84)(85) suivant les mécanismes proposés par G.M. Hurst (86) pour la R.I.S. (resonance ionization spectroscopy), pour le cuivre, le cadmium et le molybdène (processus à deux photons).

Différents processus sont à envisager pour l'absorption de l'énergie lumineuse incidente; nous allons rappeler dans cette thèse deux processus conduisant à l'ionisation des éléments, l'effet Bremstrahlung inverse et l'effet Joule.

2.1.1.3 Effet Bremstrahlung inverse

L'effet Bremstrahlung inverse est caractérisé par l'absorption d'un photon quand l'électron libre traverse le champ d'un ion ou d'un atome (73)(87)(88). Cette énergie est absorbée par l'électron qui en transfère une partie aux particules plus lourdes par collisions élastiques. Ce processus peut entraîner l'ionisation mais il permet aussi de créer des niveaux énergétiques élevés qui facilitent les processus d'absorption directe de photons. Ce phénomène est lié à la densité électronique du plasma.

Les photons incidents ne peuvent pas traverser le plasma si ceux-ci ont une fréquence inférieure à la fréquence d'oscillation du plasma (88). Cette fréquence d'oscillation du plasma maximum est définie par la relation $\nu_p = 8.9 \cdot 10^3 (n_e)^{1/2}$ (75)(88). Il faut en général que la densité électronique (n_e exprimé en cm^{-3})

du plasma soit inférieure à 10^{22} cm⁻³.

Remarque

Pour la fréquence quadruplé de notre laser Yag-Nd, de longueur d'onde $\lambda = 266$ nm, la densité électronique critique est égale à $n_e = 1.6 \cdot 10^{22}$ cm⁻³. Aux densités électroniques supérieures, le plasma réfléchira la radiation laser incidente et aucune absorption de l'énergie ne se produira à l'intérieur du plasma (75).

Sachant que le transfert énergétique des électrons vers les ions ou les atomes est faible de par le grand rapport des masses entre eux, le gain énergétique est d'environ 10^{-4} fois plus petit que pour un électron, et un grand nombre de collisions est nécessaire pour atteindre le potentiel d'ionisation de l'atome.

Avec une vitesse d'expansion du plasma de l'ordre de 10^6 cm s⁻¹ (68)(89) et une section efficace de collision électron atome de l'ordre de 10^{-16} cm² (73), le temps entre deux collisions est donné par la relation

$$t_{col.} = \frac{\sigma^{1/2}}{v} \sim 10^{-14} \text{ s.}$$

et le temps nécessaire pour que l'électron acquière une énergie égale au potentiel d'ionisation est d'environ 10^{-12} s (101).

2.1.1.4 Effet Joule.

Le processus a pour effet d'augmenter le degré d'ionisation du plasma. Les transferts d'énergie onde-électron seront maximum si les fréquences de collisions sont égales à la fréquence de l'onde incidente. L'énergie acquise par les électrons et due aux chocs se transforme en une énergie désordonnée de mouvement,

c'est-à-dire en énergie thermique.

En fonction de la densité de particules au sein du plasma, le chauffage sera différent (73)(80)(102):

-Si la densité électronique au sein du plasma est supérieure à 10^{22} cm⁻³, l'onde incidente est réfléchiée, les électrons ne peuvent pas suivre les oscillations du champ lumineux.

-Si la densité électronique est comprise entre 10^{17} et 10^{22} cm⁻³, les électrons peuvent acquérir une énergie égale au potentiel d'ionisation des éléments en un temps inférieur à la nanoseconde.

-Si la densité électronique est inférieure à 10^{17} cm⁻³, les électrons absorbent peu d'énergie et l'onde lumineuse traverse le plasma, celui-ci est dit transparent.

Pour une énergie photonique donnée, on peut essayer de calculer le temps durant lequel le processus par effet Joule a lieu, en supposant que le matériau à étudier a une densité voisine de $8.5 \cdot 10^{22}$ cm⁻³ (75) et qu'au point d'impact du faisceau laser on a une boule de plasma décrite par la formule d'une sphère $V = \frac{4}{3} \pi R_0^3$, et en connaissant la plage de la densité électronique permettant l'absorption photonique, celle-ci étant de 10^6 cm⁻³. On a la relation suivante qui lie l'absorption photonique à l'expansion du plasma.

$$R \leq 100 R_0$$

où R est le rayon de la sphère de plasma qui n'absorbe pas la radiation laser.

On peut déduire le temps pendant lequel le processus par effet Joule chauffe le plasma. Il est donné par:

$$t = d / v = 100 R_0 / v \simeq 10 \text{ ns}$$

d et v sont respectivement la distance parcourue et la vitesse d'expansion du plasma.

Cette durée correspond approximativement au temps d'émission de notre laser Yag-Nd (t=12 ns).

Après ces 10 ns pendant lesquelles le chauffage par effet Joule persiste, il serait intéressant de calculer la pression au début et à la fin de ce processus. En faisant l'approximation que le plasma se comporte comme un gaz parfait et que la détente s'effectue de façon adiabatique, si l'on prend une vitesse d'expansion du plasma de l'ordre de 10^6 cm.s⁻¹ (83)(89), un nombre de particules d'environ 10^{27} (84) et une température de l'ordre de 15000 K, on a, d'après la relation des gaz parfaits,

$$P = nkT$$

$$P_0 = 10^{27} (1.38 \cdot 10^{-23}) \cdot 1.5 \cdot 10^4 = 2.07 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 1.6 \cdot 10^6 \text{ Torr}$$

A l'aide de la formule de la sphère et du temps pendant lequel le chauffage existe, on peut calculer la nouvelle pression régnant dans le plasma.

Au bout des 10 ns, le rayon de la boule de plasma est égal à:

$$R = 1 \cdot 10^{-6} + 1 \cdot 10^{-4} \times 10 \cdot 10^{-9} = 101 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

La pression au sein du plasma est donc de:

$$\frac{P_0}{P_t} = \frac{V_t}{V_0} \Rightarrow P_t = P_0 \frac{V_0}{V_t} = 1.6 \cdot 10^6 \frac{4.18 \cdot 10^{-18}}{4.31 \cdot 10^{-12}} = 1.5 \text{ Torr}$$

On constate que la pression au sein du plasma a considérablement diminué ($10^6 \rightarrow 1$ Torr), ce qui a pour but de diminuer le nombre de collisions entre les particules. Au delà de 10 ns, les distances interparticules sont grandes et les collisions sont de moins en moins efficaces.

Après avoir décrit deux processus permettant au plasma un gain énergétique par absorption de la radiation laser incidente, nous allons maintenant essayer de définir les mécanismes principaux par lesquels surviennent les pertes énergétiques.

2.1.1.5 Pertes énergétiques

Les pertes énergétiques sont dues en grande partie au rayonnement de freinage des électrons (effet Bremstrahlung), au rayonnement thermique, à l'expansion du plasma.

L'effet Bremstrahlung est caractérisé par l'émission d'un photon, quand un électron libre traverse le champ d'un ion. Cet électron reste libre pendant toute l'interaction (émission free-free) (73). Ce spectre de rayonnement thermique a été décrit par Burgess (90) et est caractérisé par la relation

$$T = 6.2 \cdot 10^3 / \lambda$$

λ est exprimé en angstrom et T en électron volt.

Le domaine spectral couvert par ce rayonnement va de 20 à 6000 Å et son intensité varie avec l'élément étudié.

Les pertes énergétiques dues au rayonnement thermique (loi de Stephan) peuvent être étudiées si l'on considère le plasma comme un corps noir. La loi de Wien $h\nu_{\max} = 2.82 k T$ peut être appliquée pour déterminer la température du plasma qui est obtenue pour ν_{\max} (73).

Le dernier processus de pertes énergétiques, du plasma est dû à son expansion. L'expansion du plasma est expliquée par la transformation de l'énergie interne de celui-ci en énergie cinétique, ce qui entraîne une diminution de la température.

2.1.1.6 Conclusion.

D'après les publications consacrées à l'interaction laser-matière, on peut dire que:

-Les gains énergétiques du plasma s'effectuent par effet Joule et par l'effet Bremstrahlung inverse.

-Les pertes énergétiques sont dues principalement au rayonnement thermique et au rayonnement de freinage des électrons ou effet Bremstrahlung.

De plus, avec notre microsonde à impact laser, on peut dire que l'ionisation s'effectue par effet Joule lorsque l'on regarde le temps durant lequel ce phénomène persiste par rapport à la durée d'émission de notre laser Yag-Nd.

Remarque:

Comme nous l'avons décrit précédemment, le paramètre qui gouverne toutes les propriétés thermodynamiques est la température au sein du plasma. J.F. Eloy (76) et J.S. Rothenberg (82) utilisent des spectromètres travaillant en réflexion leur

permettant de connaître exactement la surface du point d'impact du laser et donc de déterminer le volume de matériau volatilisé. Ils peuvent calculer à l'aide des données thermodynamiques l'énergie nécessaire pour volatiliser celui-ci et en déduire la température au point d'impact du faisceau laser et de la matière.

Il n'en est pas de même pour nous qui utilisons un spectromètre travaillant en transmission. En effet, si le point d'impact du laser est défocalisé par rapport à l'échantillon, la superficie sur laquelle est délivrée l'énergie laser est plus importante d'où un flux laser incident moins important.

En prenant par exemple une tache focale ayant un diamètre de 4 μm , nous obtenons pour le cuivre une élévation de température de 15000 K au lieu de 18000 K décrit précédemment, obtenue avec un point d'impact de 2 μm de diamètre.

On constate, par ce simple calcul, que la détermination d'une température standard est aléatoire et est fonction de l'utilisateur (focalisation du faisceau laser lorsque celui-ci travaille sur des microparticules).

Après ces quelques rappels thermodynamiques, nous allons décrire les principaux travaux consacrés à la formation des ions clusters.

2.1.2 Formation des clusters

Avec les énergies laser disponibles avec notre appareil (10^8 à 10^{10} W cm^{-2}), les spectres de masse LAMMA ne devraient comporter que des éléments ioniques simples. En fait, à côté de ceux-ci, tant en spectres d'ions positifs que négatifs des ions polyatomiques de haute masse monochargés existent.

Des mécanismes d'obtention de ces ions ont été décrits dans

la bibliographie, mais aucune théorie n'est à ce jour disponible pour comprendre ces phénomènes physiques. Cependant, différents auteurs ont essayé d'interpréter ces résultats.

B.E. Knox (91) (92), en étudiant les composés de l'arsenic a émis l'hypothèse que ces ions seraient l'image directe des agrégats ioniques dans le solide.

F. Hillenkamp (80) explique la présence de ces ions polyatomiques comme une interaction entre la phase solide et gazeuse. Celui-ci base son raisonnement sur l'observation de l'énergie cinétique élevée des ions carbone (15 eV) qui selon lui est impossible en phase gazeuse. Cette hypothèse est contredite par G.S. Antonov (93) qui affirme que des énergies de cet ordre de grandeur sont tout à fait possibles en phase gazeuse.

J.E. Rothenberg et al. (97) ont étudié à l'aide d'un laser excimère ($\lambda=248$ nm) l'émission spectrale des molécules de CuCl. Ils constatent qu'aux fortes énergies ($I=7.5 \cdot 10^7$ W cm⁻²) les ions se recombinent pour redonner des molécules neutres excitées et donnent un spectre d'émission caractéristique attribué aux molécules CuCl.

De notre côté, les travaux que nous avons effectués sur les différents oxydes et sels minéraux montrent que les ions clusters formés sont fonction de l'énergie laser utilisée. En particulier, les ions clusters de haute masse sont obtenus lors de l'utilisation de relativement fortes énergies de travail ($I=2 \cdot 10^9$ W/cm²). Par conséquent, nos résultats contredisent ceux publiés par H. Musselman (99) qui au contraire indique que ces ions clusters sont favorisés par l'emploi de faibles énergies.

De tous les travaux déjà cités sur la formation des ions clusters au sein du plasma, les plus récents sont ceux de F.Adams et al. (94) (95) (96). En effet, ceux-ci ont fait des mesures d'énergie cinétique des ions générés lors de l'interaction

laser-matière dans la microsonde LAMMA.

Pour réaliser une telle expérience, ils se sont servis du réflecteur d'ions comme filtre de fin de course (cut off) pour mesurer l'énergie cinétique des ions. En faisant varier le potentiel du réflecteur d'ions, ils ont défini une énergie moyenne de chaque ion.

Chaque courbe de distribution énergétique est obtenue avec des séries de dix spectres avec des valeurs différentes du potentiel de réflexion. Ils trouvent une fluctuation de l'énergie cinétique des ions, bien que ceux-ci aient subi la même accélération ($U_{acc}=3000V$). Cette variation est d'environ 20eV; elle est plus prononcée pour les ions de haute masse.

Ce déficit énergétique des ions de haute masse pourrait être expliqué par un retard à l'ionisation de ceux-ci, qui subiraient donc une accélération inférieure à 3000V.

Les auteurs expliquent ce phénomène d'ionisation tardif comme pouvant être attribué aux collisions dans le plasma, aux effets de charge-espace, aux écrans de champ formés par le plasma, ou à une formation des ions dans la phase d'expansion du plasma vers le TOF.

De tous les phénomènes décrits ci-dessus capables d'expliquer le déficit énergétique des ions de haute masse, seul le dernier processus de la liste suivante sera détaillé :

- collision ions-ions, ions-atomes neutres, neutres-neutres
- réaction ions-molécules
- molécules polyatomiques présentes à l'état solide et hautement excitées dans l'état gazeux

Parmi ces processus, les deux premiers ne devraient pas être sensibles aux conditions opératoires définies dans notre étude.

Lors des essais à la longueur d'onde de résonance ($\lambda=357.9\text{nm}$), les distributions des ions clusters tant en spectres d'ions négatifs que positifs devraient être identiques à celles obtenues lors des analyses des longueurs d'onde non résonantes (266 ou 286.5nm) (cf page 95, chapitre III).

Par contre, le dernier processus est plus plausible si l'on se réfère aux travaux de F.Adams. Selon lui, l'écart d'énergie observé entre les différents ions et notamment les ions polyatomiques s'expliquerait par un retard à l'ionisation de ces agrégats polyatomiques.

L'ionisation pourrait s'effectuer de deux façons:

-Soit par autoionisation $A \text{ ----> } A^{+-} + e^-$

-Soit par absorption de photons $A + nh\nu \text{ ----> } A^{+-}$

et ces deux processus prendraient place lors de l'expansion du plasma.

F.Adams a calculé que cette ionisation se produit jusqu'à plus de 20 μm de l'échantillon solide.

Ces deux réactions sont très fortement probables, car aux énergies laser utilisées, la densité de molécules excitées est très grande et les processus d'absorption multiphotonique à 4 ou 5 photons peuvent survenir en regard du temps d'éclairement de notre laser Yag-Nd (104).

La présence de ces ions polyatomiques s'expliquerait comme étant l'image des ions préformés à l'état solide selon l'hypothèse émise par B.Knox et al. (91) (92). On ne peut cependant pas exclure les deux autres processus.

En effet, les modèles théoriques proposés à ce jour ne permettent pas encore d'élaborer une théorie totalement satisfaisante pour expliquer la formation de ces clusters ionisés.

Après ces rappels thermodynamiques sur l'interaction laser-matière, les travaux effectués à l'aide de la microsonde à impact laser LAMMA dans notre laboratoire sont exposés dans le prochain chapitre.

| | | |
|---------|--|----|
| 3 | CARACTERISATION DES ETATS D'OXYDATION III ET VI DU CHROME PAR MICROSONDE A IMPACT LASER LAMMA | 45 |
| 3.1 | La microsonde à impact laser LAMMA | 46 |
| 3.2 | Mode d'échantillonnage | 51 |
| 3.3 | Influence de l'énergie laser | 52 |
| 3.4 | Rappel bibliographique sur les ions clusters | 58 |
| 3.4.1 | Définition | 58 |
| 3.4.2 | Stabilité des ions clusters | 59 |
| 3.4.3 | Modèle de valence | 60 |
| 3.4.4 | Analyse des sels et oxydes de chrome de référence | 61 |
| 3.4.5 | Préparation des composés du chrome sur matrice | 61 |
| 3.5 | Méthodologie | 63 |
| 3.6 | Résultats expérimentaux | 64 |
| 3.6.1 | Empreinte spectrale. | 64 |
| 3.6.1.1 | Oxyde de chrome. | 64 |
| 3.6.1.2 | Sels de chrome VI. | 66 |
| 3.6.1.3 | Sels de chrome III hydratés. | 68 |
| 3.6.1.4 | Sels de chrome trois type spinelle | 70 |
| 3.6.1.5 | Conclusion | 73 |
| 3.6.2 | Intensités relatives. | 74 |
| 3.6.2.1 | Modèle de valence | 80 |
| 3.6.2.2 | Résultats des composés du chrome sur matrice | 87 |
| 3.7 | Ionisation résonante | 93 |
| 3.7.1 | Résultats | 93 |
| 3.7.2 | Conclusion | 96 |

| | | |
|---|---------------------------------------|------------|
| + | -----+ | -----+ |
| | | |
| | CARACTERISATION DES ETATS D'OXYDATION | CHAPITRE 3 |
| | III ET VI DU CHROME PAR MICRODONDE | |
| | A IMPACT LASER LAMMA | |
| | | |
| + | -----+ | -----+ |

Ce chapitre va être consacré à la détermination d'une méthodologie analytique nous permettant de caractériser les états d'oxydation III et VI du chrome in situ.

Toutes les techniques décrites dans la bibliographie permettant de différencier les composés inorganiques par spectrométrie de masse LAMMA se sont toujours appliquées à des composés purs ou peu perturbés par leur environnement.

Ces techniques d'identification s'appuient sur l'image spectrale des composés de référence (67), sur les intensités relatives des ions émis (65) ou sur un modèle empirique défini en SIMS pour interpréter les intensités ioniques (66).

De notre côté, la méthodologie d'identification que nous allons développer à l'aide de composés purs, puis inclus dans des matrices sera appliquée à l'analyse des composés d'origine sidérurgique.

Le chrome, dans ces composés d'origine industrielle, est en faible quantité vis-à-vis du fer dont celui-ci constitue le principal composé de la matrice.

Il nous a donc fallu trouver un compromis entre toutes les méthodologies proposées dans la bibliographie, pour en dégager une permettant la caractérisation du chrome à divers états d'oxydation, et plus particulièrement ses états III et VI dans des

produits de l'environnement sidérurgique.

3.1 La microsonde à impact laser LAMMA (105) (106) (107)

Laser Microprobe Mass Analyser

Les ions générés par un flash laser puissant sont analysés par un spectromètre de masse à temps de vol (TOF).

Quatre parties essentielles le composent :

- Le laser ionisant.
- Le spectromètre de masse.
- Le microscope optique.
- Une électronique rapide.

Le laser ionisant utilisé est un YAG-Nd déclenché (Q Switched), de longueur d'onde fondamentale 1064 nm (IR) et de largeur de pulse à mi-hauteur de 12 ns. Pour obtenir un rendement d'ionisation plus important, la longueur d'onde fondamentale est soit quadruplée à l'aide de deux doubleurs de fréquence en KDP, soit triplée par un tripleur pour obtenir des longueurs d'onde ionisante de 266 nm ou 355 nm (U.V.) respectivement.

La focalisation sur l'échantillon du laser de puissance s'effectue à l'aide d'un laser He-Ne de faible puissance ($E=2$ mW) et de longueur d'onde égale à 632 nm (visible) rendu colinéaire au laser de puissance par un jeu de miroirs et de prismes.

La focalisation du faisceau laser est obtenue à l'aide d'un microscope optique à immersion transparent aux radiations U.V.. La zone irradiée est d'environ $2 \mu\text{m}^2$. Le pouvoir de résolution spatial est de $0.5 \mu\text{m}$ pour le grossissement 320.

Le spectromètre de masse à temps de vol de très haut coefficient d'extraction permet d'obtenir un spectre couvrant une plage

de masse élevée en une seule impulsion laser. De plus, le système d'amplification du courant ionique réalisé au moyen d'un multiplicateur d'électrons (17 dynodes Cu-Be) lui donne une très grande sensibilité. Condition sine qua non pour pouvoir détecter 10^{-12} gr. de matière sachant que le taux d'ions générés pendant l'interaction est faible (10^{-3} à 10^{-5}).

Le courant ionique émis par chaque rafale d'ions est amplifié puis stocké dans un enregistreur transitoire rapide à mémoire (100 MHz) Biomation 8100 avant d'être éventuellement transféré sur un ordinateur HP 1000 pour divers traitements informatiques (137). La résolution du spectromètre de masse est comprise entre 600 et 800 grâce à un réflecteur d'ions qui permet de s'affranchir de la distribution énergétique des ions (au 1er ordre).

Ceci permet d'observer tous les isotopes stables des éléments du tableau périodique.

Remarque :

L'appareil, dans sa conception d'origine décrite ci-dessus, a été considérablement amélioré :

- Par L. Van Vaeck (109) dont le système de traitement des signaux avec une unité de stockage plus importante (32 K) en parallèle avec le Biomation 8100 permet de couvrir des plages de 800 uma pour un temps d'échantillonnage de 20 ns par canal. De plus ce système évite les trop nombreux phénomènes de saturation connus avec le Biomation 8100 qui code les signaux sur 8 bits (256 intensités possibles pour chaque signal).

- Dans notre laboratoire, l'ajout d'un laser à colorant (108) permet de diminuer les seuils de détection de tous les éléments ayant des bandes d'absorption (ou d'émission) fortes entre 220 et 532 nm.

Le principe du spectromètre de masse à temps de vol (TOF) est donné par les lois élémentaires de la physique. Un ion de masse m de charge e^- , d'énergie potentielle V , acquiert une énergie cinétique T après avoir subi une accélération.

D'après le principe de conservation de l'énergie on a :

$$\begin{array}{cccc} T & + & V & = & T & + & V \\ t_0 & & t_0 & & t & & t \end{array}$$

qui s'écrit en tenant compte des conditions de départ et d'arrivée,

$$0 + eU = 0.5 mv^2 + 0 \quad v = \left(\frac{2eU}{m} \right)^{1/2}$$

Le temps de parcours de l'ion dans le spectromètre qui est une cage de Faraday est donné par :

$$t = L/v = L \left(\frac{m}{2eU} \right)^{1/2} = K \left(\frac{m}{e} \right)^{1/2}$$

La valeur de chaque ion exprimée en dalton est identifiée au moyen d'une règle en racine carrée de la masse.

La constante K doit être recalculée à chaque fois que l'un des paramètres suivant est modifié : la tension d'accélération V_{acc} , le potentiel de la lentille électrostatique U_{lens} , le potentiel d'accélération, le potentiel du réflecteur d'ion. Le schéma de principe de l'appareil est donné par la figure 2.

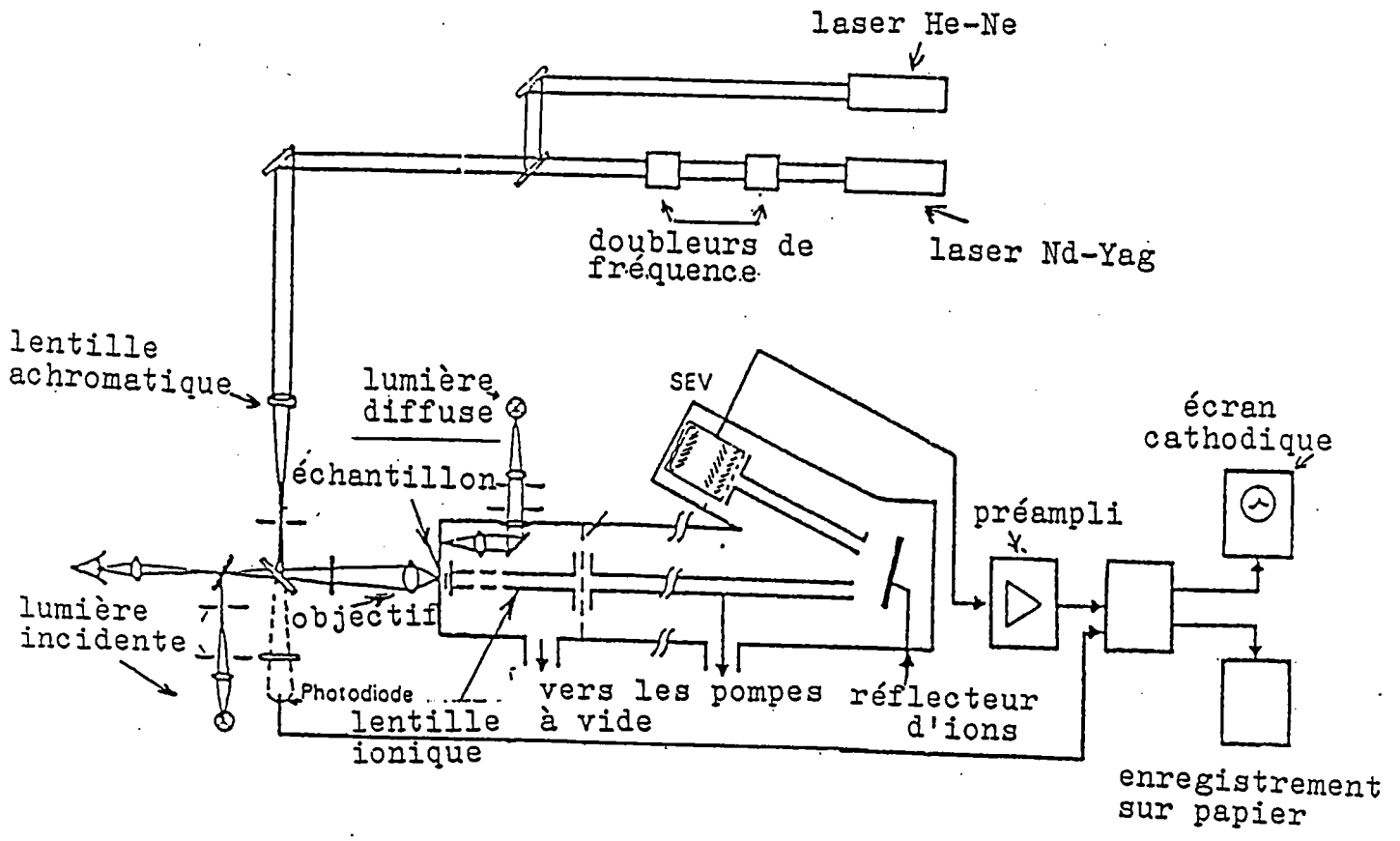


FIGURE 2 : Schéma de principe de la microsonde à impact laser LAMMA 500

Les divers paramètres cités ci-dessus ont une influence considérable sur la distribution ionique des spectres de masse LAMMA.

A titre d'exemple, nous allons rappeler les récents travaux de F. Adams et al. (95)(96) qui ont démontré l'importance du potentiel de réflexion sur les intensités des ions émis.

Les travaux effectués sur les oxydes de titane et principalement en ions positifs montrent les variations des espèces atomiques Ti^+ et O^+ en fonction du potentiel de réflexion appliqué.

En effet, lorsque ceux-ci travaillent à un potentiel de réflexion inférieur à 100 V, ils trouvent une distribution des intensités ioniques suivante $I(TiO^+) > I(Ti^+)$; pour une plage de potentiel allant de 450 à 600 V, ils ont $I(TiO^+) = I(Ti^+)$, alors que pour un potentiel supérieur à 900 V ils obtiennent la distribution ionique $I(TiO^+) < I(Ti^+)$.

Ces différentes distributions ioniques sont représentées par le schéma ci-dessous.

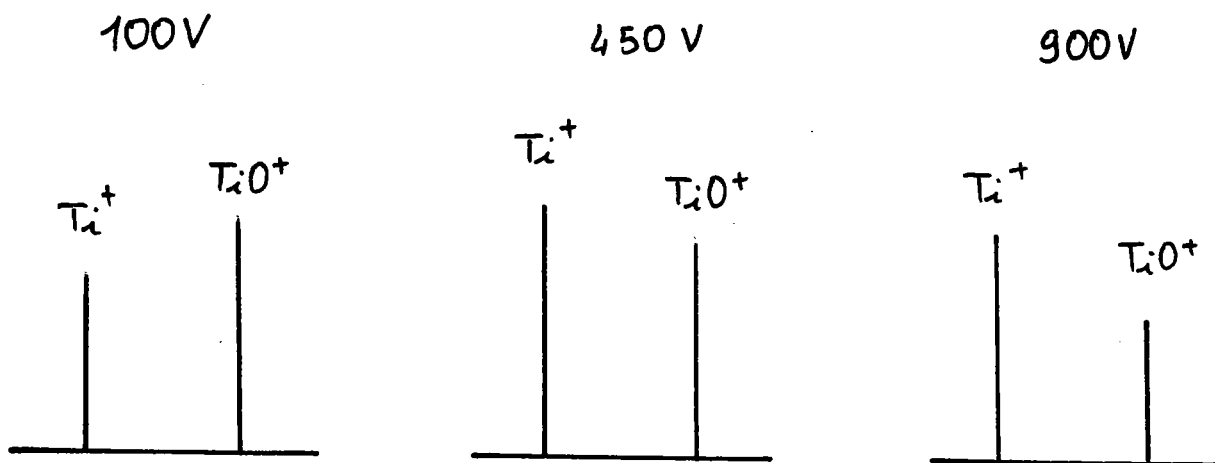


Schéma effectué d'après les travaux de F. Adams et al.

Une étude similaire fut menée dans notre laboratoire lors de l'analyse de Cr_2O_3 en ions négatifs. Aucune inversion des intensités ioniques ne fut observée dans une plage de potentiel allant de 400 à 900 V.

Nous allons maintenant décrire le mode d'échantillonnage intervenant dans notre microsonde.

3.2 Mode d'échantillonnage

La chambre d'échantillonnage LAMMA 500 est prévue pour l'analyse de sections minces, montées sur des grilles de 3mm de diamètre telles que celles que l'on emploie en microscopie électronique. Cependant, on peut y analyser d'autres types d'échantillons:

-Des particules de diamètres compris entre 0.2 et 20 μm peuvent être fixées à une mince pellicule de polymère recouvrant une grille. Ce polymère est généralement du formvar.

-On peut aussi faire adhérer des grains d'une poudre directement à une grille nue en amenant simplement celle-ci en contact avec la poudre. Quelques particules adhèrent toujours à l'intérieur du réseau maillé de la grille.

-Des particules d'une taille comprise entre 0.1 et 1 mm peuvent être insérées dans une "grille sandwich". Pour les analyser, on dirige le faisceau laser sous incidence rasante sur un bord visible de l'échantillon.

-Les échantillons de quelques millimètres peuvent être fixés avec une bande collante sur l'arrière du porte-échantillon. Ces échantillons ne peuvent être analysés que sous incidence rasante.

Des quatre techniques analytiques décrites ci-dessus, seule la première sera utilisée dans cette thèse. Tous les composés analysés seront broyés dans un mortier en agate afin de leur rendre une taille homogène inférieure à 5 μm .

Ceci permet ainsi de rendre les analyses effectuées sur les produits de référence analogues à celles qui seront faites sur les poussières d'origine sidérurgique (par exemple), sachant que la distribution granulométrique de ces composés est d'environ 2 μm .

3.3 Influence de l'énergie laser

C'est elle qui détermine le mode d'analyse employée.

Pour les faibles irradiances ($10^6 < I < 10^8$ W/cm²), ce mode d'ionisation est appelé désorption laser. Ce mode d'analyse est surtout employé lors des études des composés organiques. Celui-ci permet généralement de limiter le nombre de fragments séquentiels ionisés dans les spectres et d'obtenir le pic moléculaire ionique (M⁺ ou M⁻) ou quasi-moléculaire (M+H ou M-H par exemple) pour les molécules organiques de masse moléculaire inférieure à 800 uma.

Le deuxième mode d'ionisation s'effectue en employant de fortes irradiances laser ($I > 10^9$ W/cm²). C'est le régime d'ionisation généralement utilisé pour les analyses des composés minéraux.

L'emploi de ces irradiances provoque la formation d'un micro-plasma dont les températures sont généralement comprises entre 4000 et 13000 K (cf. chapitre II). A ces températures, le micro plasma est relativement riche en ions atomiques et polyatomiques.

Nous allons maintenant décrire l'influence de l'énergie laser sur l'obtention des spectres de masse d'ions positifs ou négatifs. Pour illustrer ce phénomène, nous utiliserons les résultats de l'analyse d'un dichromate de sodium Na₂Cr₂O₇ en ions positifs et négatifs. La figure 3 montre les spectres obtenus avec différentes énergies laser.

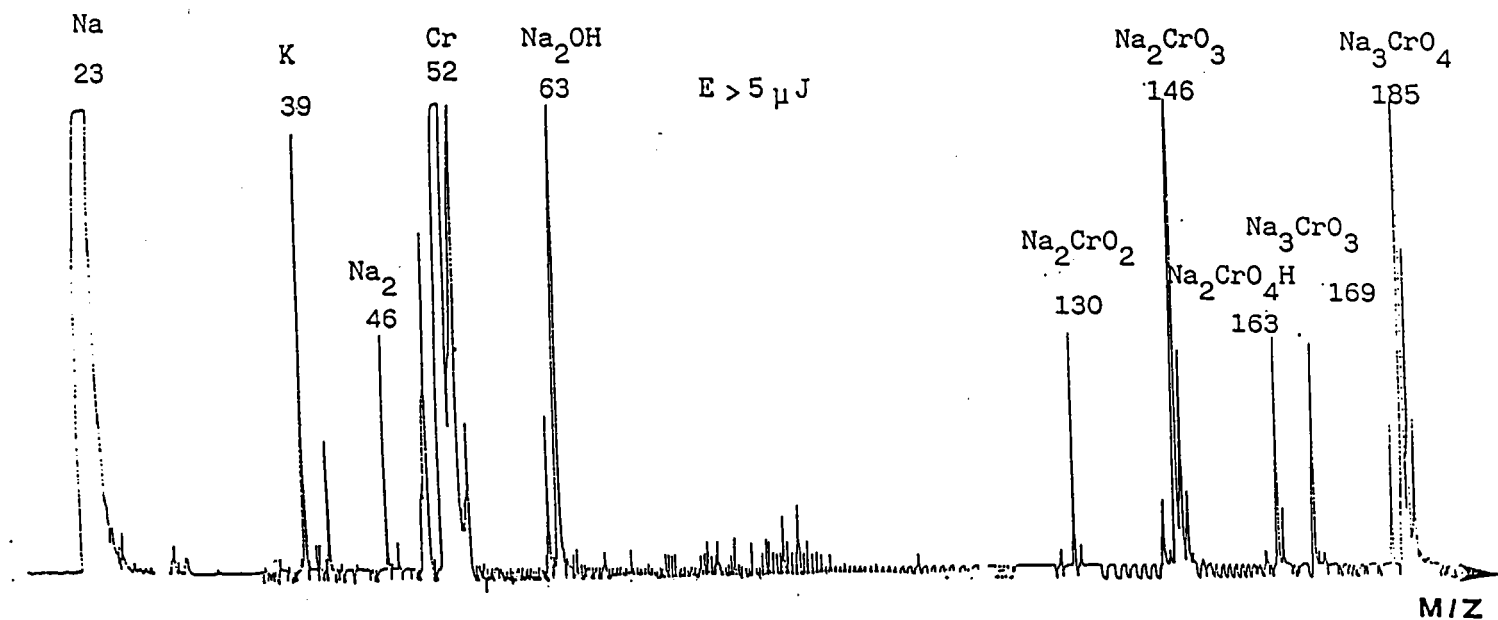
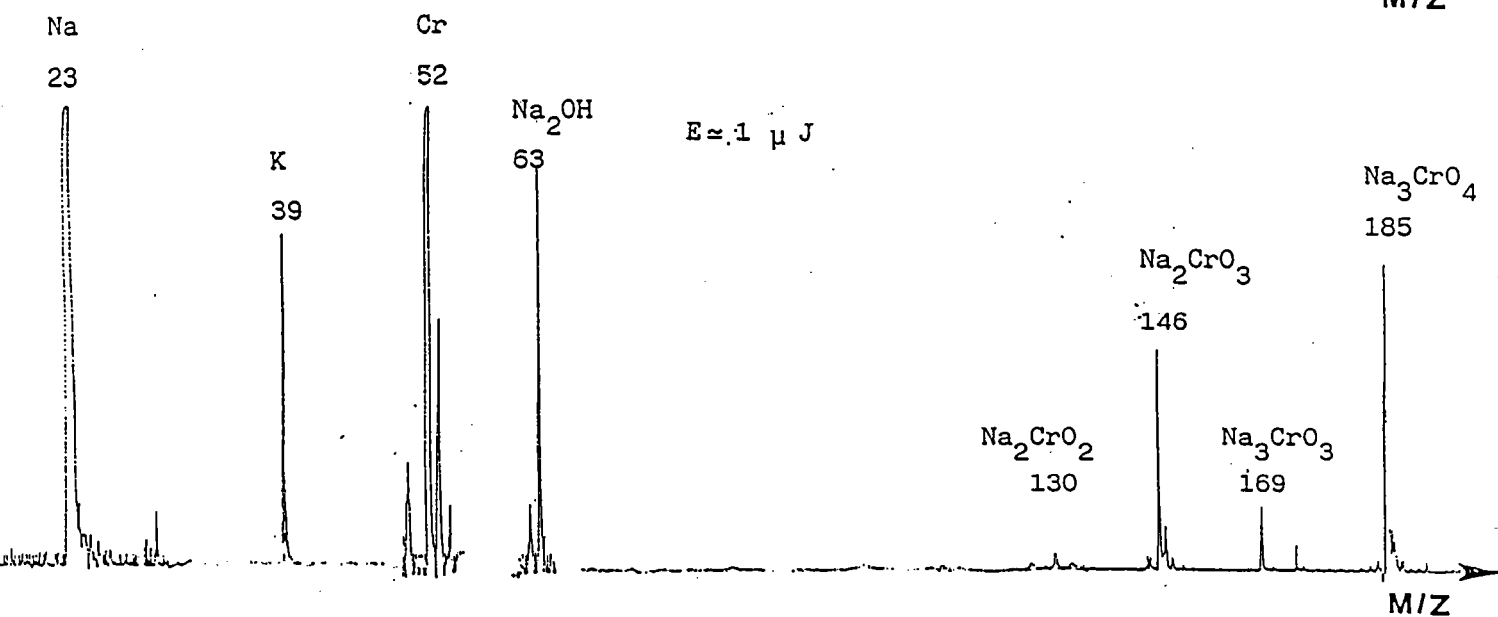
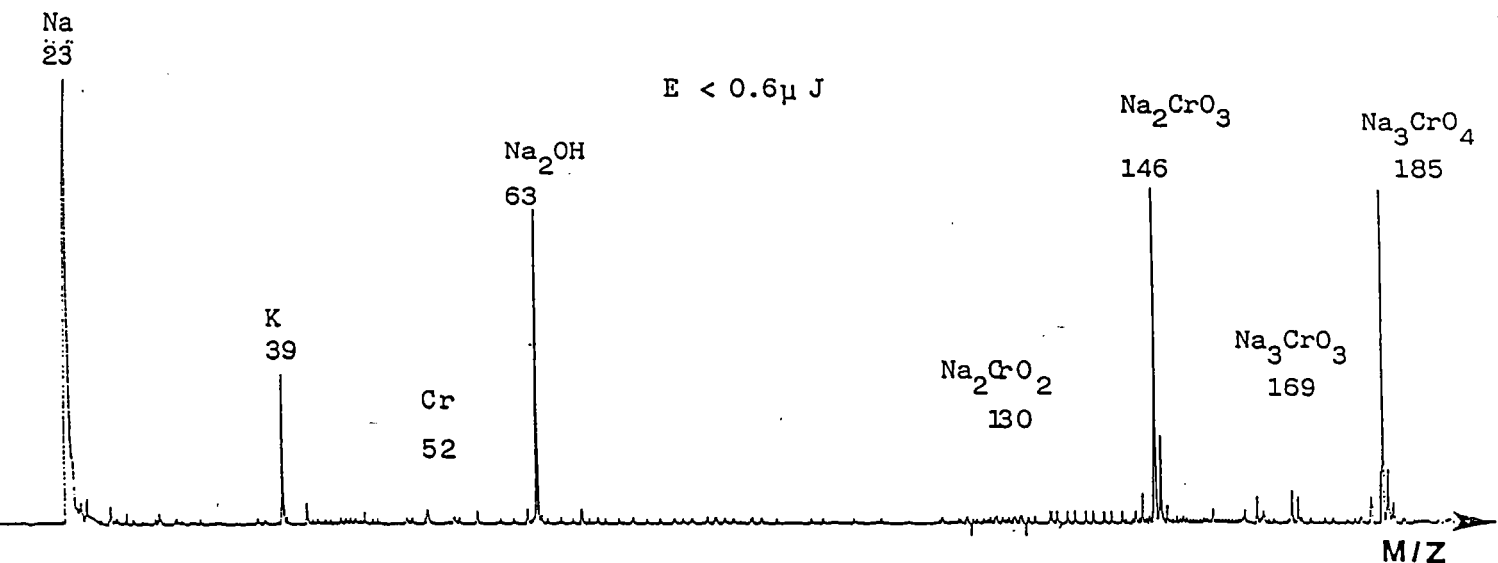


FIGURE 3 : Influence de l'énergie laser sur la formation des ions atomiques et polyatomiques positifs.

En spectres d'ions positifs on peut voir que:

-A une faible énergie ($I < 0.6 \mu\text{J}$) seuls les éléments alcalins sont ionisés. Ceci s'explique en partie par leurs faibles potentiels d'ionisation ($PI = 5\text{eV}$), ainsi que des ions polyatomiques formés avec l'élément majoritaire ionisé c'est-à-dire le sodium.

-Pour une énergie de travail d'environ $1 \mu\text{J}$, en plus des ions alcalins obtenus précédemment, l'ion Cr^+ est présent dans le spectre, et il est déjà faiblement saturé.

-A une énergie supérieure à $5 \mu\text{J}$, on a en plus les ions Na^{2+} (46) et $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{H}^+$ (163). A cette énergie, on peut remarquer qu'intervient une perte dans la résolution du spectre en plus du phénomène de saturation de la totalité des ions atomiques et polyatomiques ($\text{Na}_2\text{CrO}_3^+$ et $\text{Na}_3\text{CrO}_4^+$).

Les spectres d'ions négatifs ne présentent par contre que des ions clusters de la forme Cr_mO_n^- , montrés dans la figure 4.

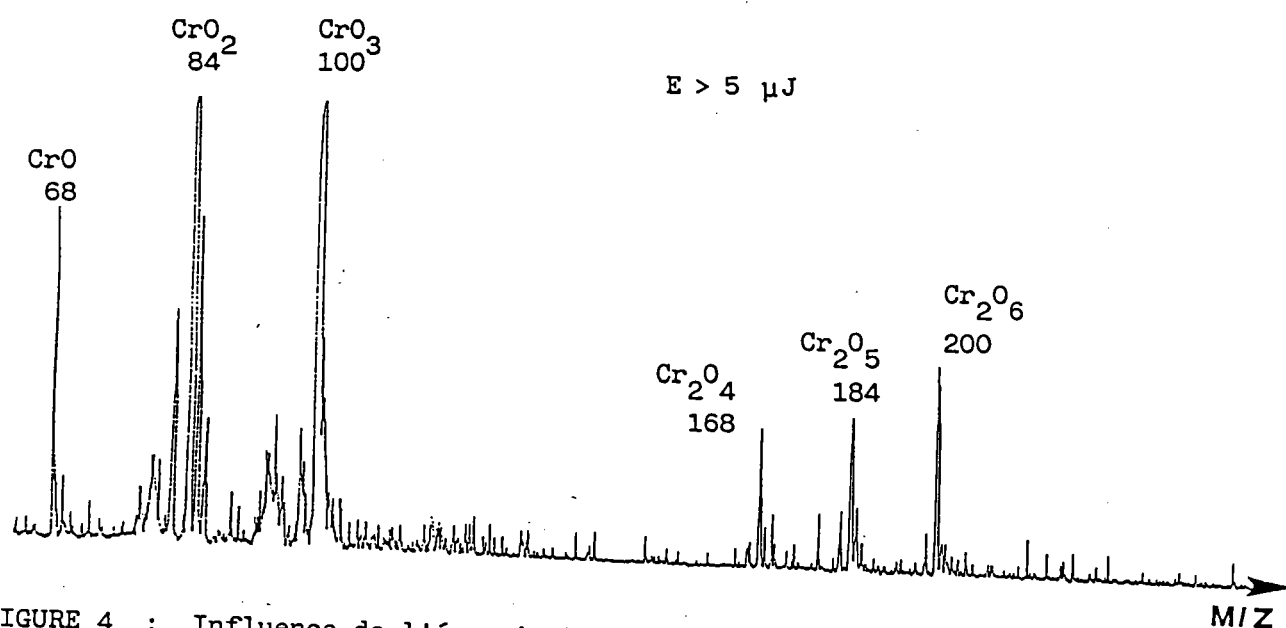
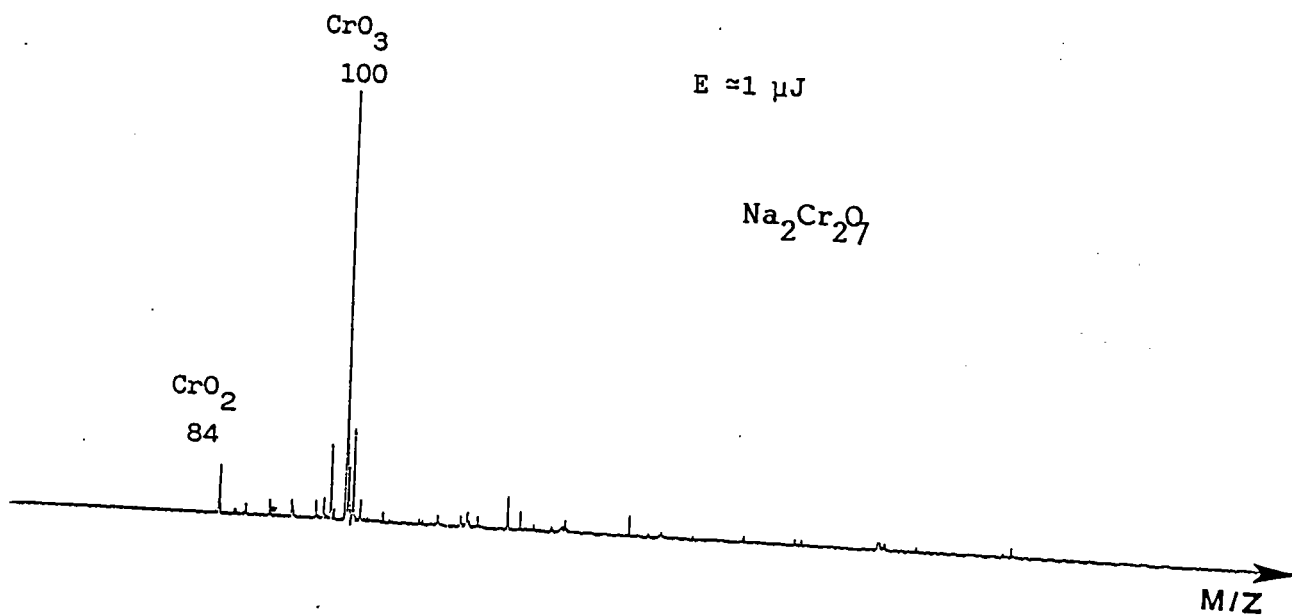


FIGURE 4 : Influence de l'énergie laser sur la formation des ions atomiques ou polyatomiques négatifs.

-Pour une énergie laser d'environ 0.6 μJ, les ions clusters sont identiques à ceux obtenus à une énergie de 1 μJ.

-A une énergie de l'ordre de 1μJ, et en évitant le phénomène de saturation de l'ion CrO₃⁻, seules deux séries d'ions clusters sont présentes (CrO₂⁻ et CrO₃⁻).

-Pour une énergie de l'ordre de 5 μJ , deux séries d'ions clusters sont présentes, mais là encore, comme pour les spectres d'ions positifs, on a un phénomène de saturation des ions polyatomiques et une perte de résolution de ceux-ci.

Dans un premier temps, nous avons recherché le seuil énergétique minimal pour une reproductibilité de 100% de l'image spectrale des différents oxydes et sels de chrome. Le tableau 4 donne sous forme d'histogrammes les résultats obtenus avec deux valeurs extrêmes d'énergie (0.7 et 6.5 μJ) pour des spectres d'ions négatifs.

A une énergie de 0.7 μJ , on constate que l'effet de matrice joue un rôle important pour $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et qu'il ne permet pas de recueillir l'empreinte spectrale du composé pur Cr_2O_3 .

Par contre, à une énergie de 1 μJ , les composés inclus dans une matrice présentent la même image spectrale que pour leurs composés purs respectifs.

De même, à une énergie de 6.5 μJ , l'image spectrale de tous les composés est conservée, bien que des ions clusters apparaissent pour CrO_3 , Cr_2O_3 et CrO_3/C .

Cependant, afin d'éviter les trop nombreux phénomènes de saturation des pics ioniques dûs aux utilisations de fortes énergies laser ($E > 2 \mu\text{J}$), la valeur de l'énergie laser de travail a été fixée arbitrairement à 1 μJ pour toute l'étude, sachant qu'à cette valeur d'énergie, tous les composés, même inclus dans des matrices, fournissaient l'image spectrale des composés purs respectifs (composés de référence).

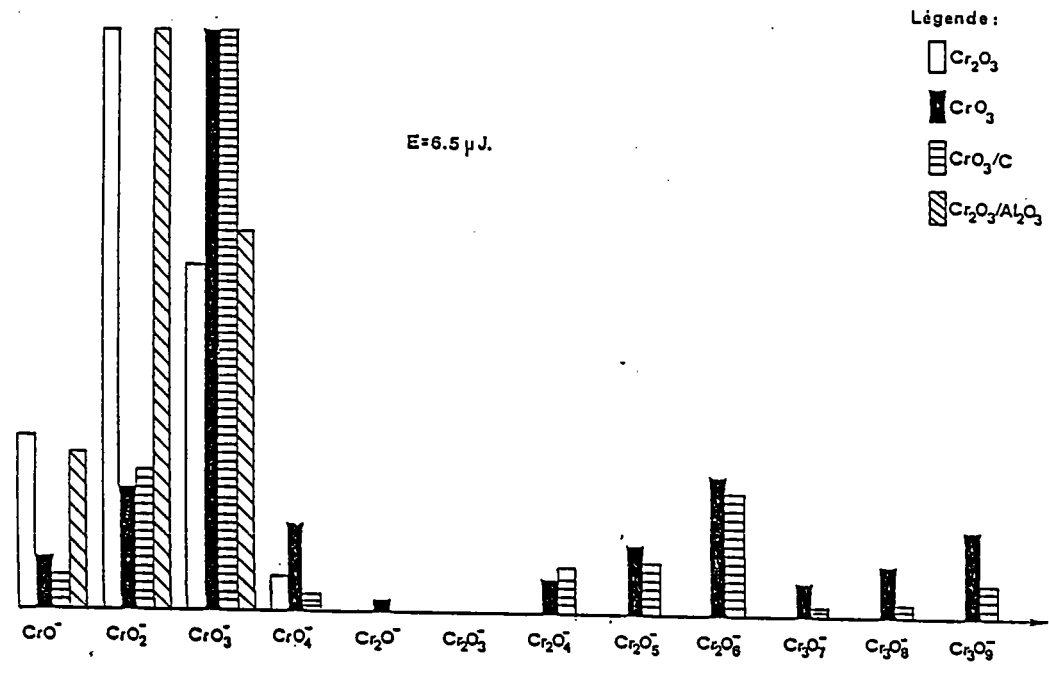
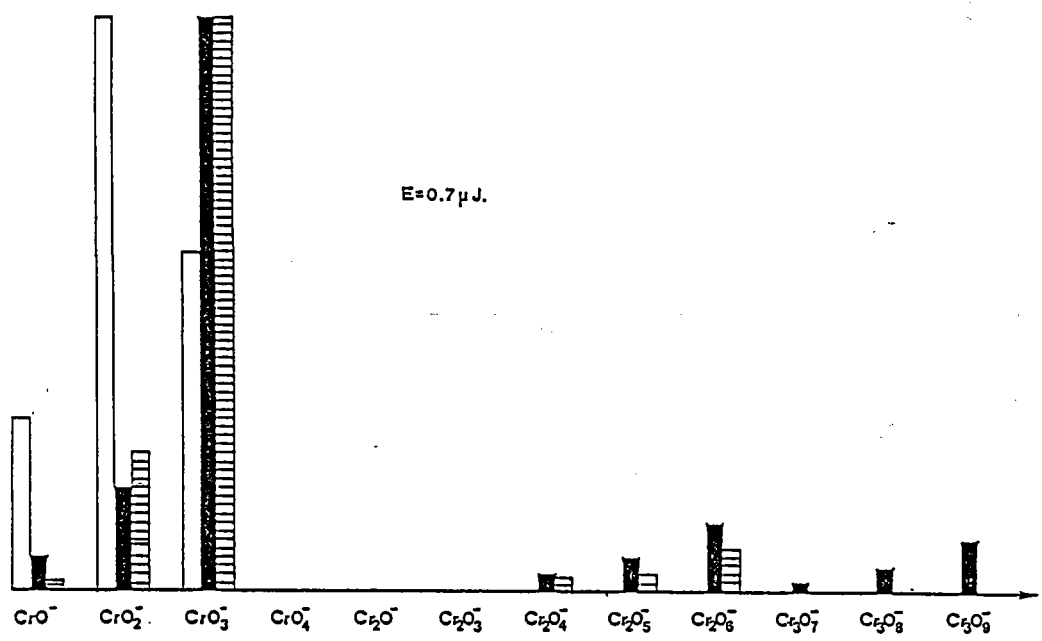


TABLEAU 4 : Influence de l'énergie laser sur la formation des ions atomiques ou polyatomiques négatifs.

Au cours de cette étude, nous avons remarqué que les ions clusters de haute masse étaient liés en intensité et en nombre à l'énergie laser sur l'échantillon, tandis que H. Musselman et al. (99), lors d'une étude sur des composés du nickel, ont obtenu des ions de masse élevée pour de faibles énergies laser irradiantes.

Les conditions opératoires pendant toutes les analyses sur les différents composés ont été les suivantes:

Tous les spectres de masse tant positifs que négatifs ont été enregistrés avec un temps d'échantillonnage de 20 ns par canal et une énergie laser sur l'échantillon égale à 1 μ J pour une longueur d'onde d'irradiation de 266 nm.

Comme nous avons pu le constater avec l'étude ci-dessus, la formation des ions clusters est liée à l'énergie laser employée. On va décrire maintenant les travaux bibliographiques consacrés à la stabilité de ceux-ci.

3.4 Rappel bibliographique sur les ions clusters

Nous allons, dans un premier temps, rappeler la définition de ce terme, puis en second lieu nous rapporterons les principaux travaux consacrés à la stabilité des ions clusters. Enfin nous décrirons un modèle empirique établi par G. Plog et al. (110) pour caractériser les ions secondaires obtenus par la spectrométrie de masse SIMS.

3.4.1 Définition

Lors de l'emploi de fortes irradiances laser, les ions atomiques et polyatomiques séquentiels ionisés de type C_n^+ , C_nH^+ , $C_nH_2^+$

(pour l'analyse des composés carbonés) (79)(80) où n varie de 2 à 20 sont appelés ions clusters, bien que ce terme soit spécifiquement réservé à un ion élémentaire solvaté par un nombre variable de motifs structuraux neutres.

Quoique le mode d'obtention de ces ions ne soit pas encore connu parfaitement, quelques auteurs se sont attachés à essayer de donner une signification aux alternances des intensités des ions contenus dans les spectres.

3.4.2 Stabilité des ions clusters

Les premiers qui ont essayé d'interpréter ces phénomènes furent P. Joyes et al. (115), M. Leleyter (116) pour différents composés tels le carbone (graphite) et la silice. Ils ont montré, à l'aide de la théorie de Huckel adaptée aux orbitales hybridées, et par des calculs effectués par la méthode CNDO, que l'émission secondaire (par SIMS) d'un spécimen d'amas ioniques est plus intense pour une plus forte stabilité de ce dernier.

De même, F. Hillenkamp (79)(80) a observé des intensités séquentielles des ions émis lors de l'analyse d'échantillons graphite par spectrométrie de masse LAMMA.

Mais le résultat le plus marquant dans ce domaine a été celui de G. Plog et al. (110) qui, à l'aide d'un modèle empirique, a interprété les intensités des ions secondaires obtenus par SIMS émis depuis les surfaces de métaux oxydés ou des sels de métaux binaires. Ce modèle a été appliqué au LAMMA par E. Michiels et al. (65)(66)(138) afin de décrire les intensités des ions polyatomiques des composés binaires oxygénés.

Nous allons maintenant décrire ce modèle défini par G.Plog, car une partie des travaux de cette thèse y sont consacrés.

3.4.3 Modèle de valence

Plog et al.(110) ont décrit un modèle empirique pour interpréter les intensités des ions secondaires émis depuis les surfaces de métaux oxydés ou de sels de métaux binaires par SIMS.

Ce modèle contient plusieurs paramètres empiriques dont le plus important est la valence chimique de l'atome dans l'ion cluster émis dans le plasma.

La courbe d'intensité relative par rapport à la valence du fragment correspond à la formule empirique suivante:

$$I^{\pm}(K) = I_{\max}^{\pm} \exp\left(-\frac{(K - G^{\pm})^2}{2\gamma^2}\right)$$

Pour un ion cluster émis de la forme M_nO_m q^{\pm} , K est défini par la relation $K=(q+2n)/m$, où q est égal à ± 1 en accord avec la polarité de l'ion, n est le nombre d'atomes d'oxygène dans l'ion cluster pour m fixé. La valence chimique de l'oxygène est toujours prise égale à -2 .

Les autres paramètres intervenant dans cette équation sont :

I^{\pm} : intensité maximale de la courbe.

G^{\pm} : valeur correspondant à I^{\pm} -max.

γ : variance de la courbe.

De plus, G^{\pm} , qui est la valence moyenne des ions clusters émis, doit refléter l'état de valence du métal dans le composé de départ à l'état solide.

Lorsque le composé analysé présente plusieurs séries d'ions clusters (pour m différent), on calcule la valence moyenne correspondant à toutes les séries d'ions avec la relation suivante:

$$G^{\circ} = \sum_n G_n^+ / n \quad \text{ou} \quad G^{\circ} = \sum_n G_n^- / n$$

Ce modèle sera appliqué à différents composés du chrome et notamment aux oxydes (ions négatifs) (112) et sels de chrome III (ions négatifs et positifs).

3.4.4 Analyse des sels et oxydes de chrome de référence

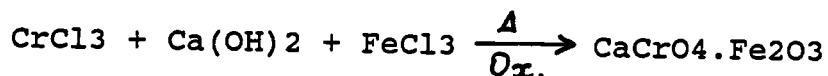
Les déchets d'origine sidérurgique ont une probabilité de contenir des oxydes ou des sels de chrome (15) (16) (17). Nous avons donc analysé ces derniers dans divers états d'oxydation (produits commerciaux) ainsi que des composés inclus dans des matrices. Ces derniers produits ont été préparés à partir de sels de chrome III (chlorure de chrome) en présence de différentes matrices (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3).

La préparation de ces composés est définie de manière qualitative ci-après.

3.4.5 Préparation des composés du chrome sur matrice

C'est dans le but d'étudier le problème lié à l'effet de matrice qu'on a synthétisé un chromate de calcium en présence d'un oxyde servant de matrice. Ces oxydes sont dans notre cas Fe_2O_3 , SiO_2 et Al_2O_3 .

L'équation globale permettant l'obtention d'un chromate en présence d'une matrice est donnée par les réactions de la chimie analytique classique.



Le choix d'un chrome pour un chlorure de fer (ou de silice ou d'aluminium) s'explique par le fait, que l'on veut réaliser le chromate et l'oxyde servant de matrice en même temps (diffusion des espèces réactives) et non obtenir un chromate absorbé sur une matrice servant de support.

Il est à remarquer que la réaction de synthèse utilisée est décrite dans la littérature (114). Elle s'effectue en présence d'oxygène à 900°C (air soufflé sur l'échantillon). Dans les conditions décrites ci-dessus, mais sans air soufflé sur l'échantillon (oxygène de l'air du four), le composé obtenu est l'oxyde de chrome III (Cr₂O₃) dans différentes matrices et en aucun cas un chromate.

L'oxydation de l'hydroxyde de chrome III est alors réalisée en présence d'un oxydant (nitrate de calcium) ajouté avant le chauffage du complexe précipité par l'hydroxyde de calcium. L'oxydant utilisé est un nitrate de calcium dihydraté qui lors du chauffage se transforme en nitrite volatile et ne reste donc pas présent (en principe) après l'étape d'oxydation.

L'identification des chromates et des oxydes de chrome III synthétisés sur matrices est réalisée au moyen d'un cliché de diffraction des R.X. (cliché) sur poudre obtenu à l'aide d'un spectromètre de Seeman Bohlin (cliché de diffraction en transmission). Une fois la mesure des plans de diffraction effectuée, l'utilisation des tables de A.J.Rose (117) ou des fiches ASTM de référence permet la caractérisation des composés synthétisés.

Remarque:

On constate que lors de l'identification des composés en présence de l'oxyde de silice, ce dernier n'apparaît pas dans le cliché de diffraction X. Ceci peut être expliqué par le fait que la silice cristallise mal dans les conditions opératoires employées dans notre synthèse et reste donc dans une phase amorphe ou dans un état intermédiaire non défini (vraisemblablement plus ou moins vitreux).

La préparation détaillée des composés synthétisés est donnée en annexe C.

Nous allons maintenant décrire les précautions à mettre en oeuvre afin d'obtenir une image spectrale reproductible et fiable d'un composé à l'autre.

3.5 Méthodologie

Tous les composés purs ou de synthèse sont broyés dans un mortier en agate, sauf pour CrO₃. En effet, ce composé étant déliquescent, il doit être préparé sur la grille porte-échantillon très rapidement afin d'éviter les phénomènes d'hydratation qui rendraient les résultats des analyses aléatoires.

Les conditions opératoires pendant toutes les analyses sur les différents composés du chrome ont été les suivantes: tous les spectres de masse tant en ions positifs que négatifs ont été enregistrés avec un temps d'échantillonnage de 20 ns par canal, une énergie laser sur l'échantillon égale à 1 μ J (10^9 W/cm²) et une longueur d'onde d'irradiation de 266 nm.

Après ces rappels sur la méthodologie employée, nous allons maintenant décrire les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de la microsonde à impact laser LAMMA

3.6 Résultats expérimentaux (113)

De tous les composés analysés, seuls quelques spectres de masse d'ions positifs et négatifs seront exposés. Ceux-ci sont représentatifs des diverses classes de composés: ce sont les oxydes et les sels à différents états d'oxydation.

Les différents composés seront tout d'abord définis par leur empreinte spectrale, puis les intensités relatives seront calculées sur les spectres d'ions négatifs. En dernier lieu, le modèle de Plog sera appliqué à différents composés pour caractériser leur distribution ionique.

3.6.1 Empreinte spectrale.

3.6.1.1 Oxyde de chrome.

Spectres de masse d'ions positifs: figure 5.

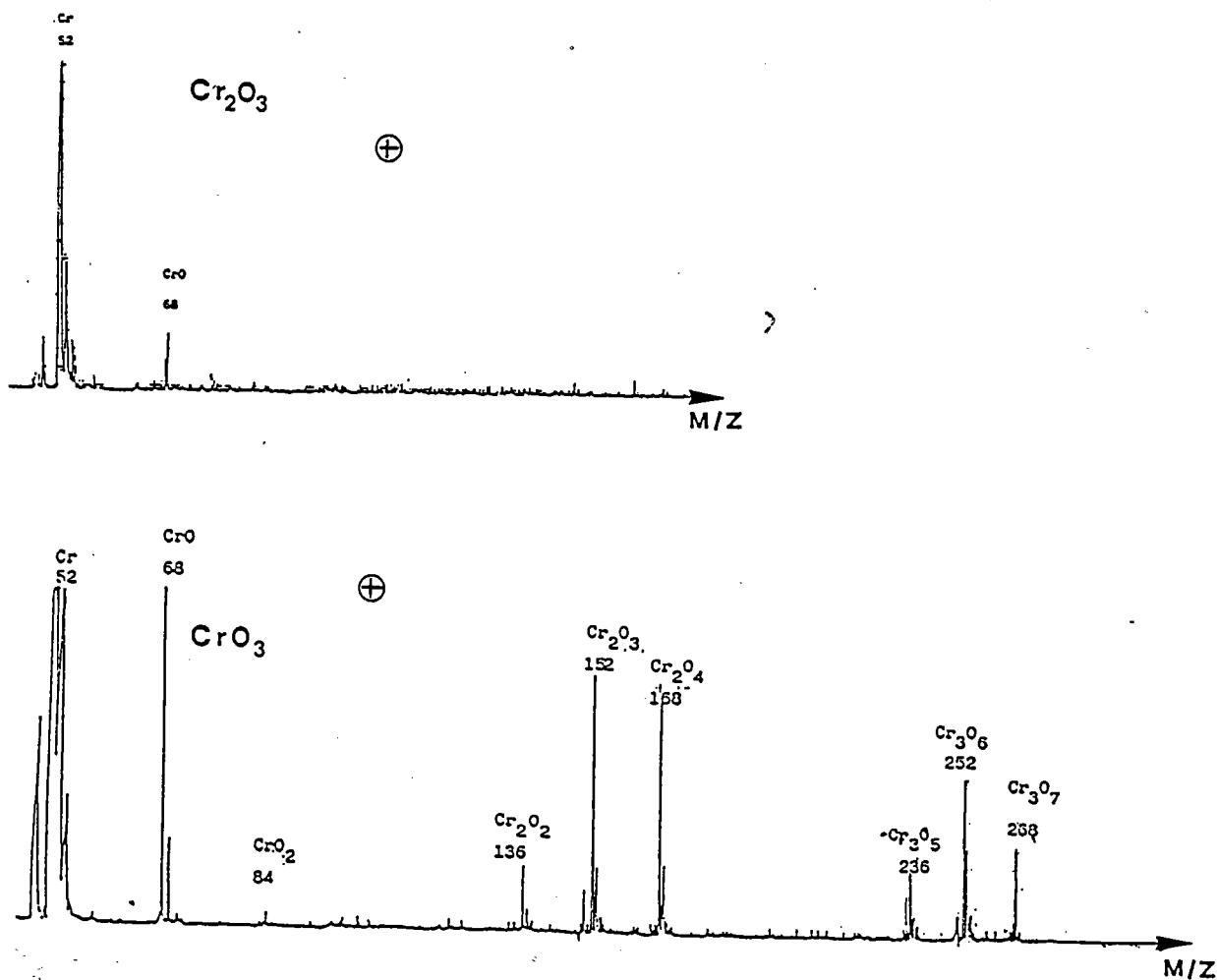


FIGURE 5 : Spectre d'ions positifs de Cr_2O_3 et CrO_3 obtenus avec une énergie laser d'environ $1 \mu\text{J}$, un temps d'échantillonnage de 20 ns par canal, longueur d'onde ionisante $\lambda = 266 \text{ nm}$.

L'oxyde de chrome III présente un seul pic ionique CrO^+ outre le pic élémentaire du chrome.

L'oxyde de chrome VI met en évidence trois séries de clusters de formule générale Cr_mO_n^+ avec $1 \leq m \leq 3$ et $0 \leq n \leq 7$.

Spectres de masse d'ions négatifs: figure 6.

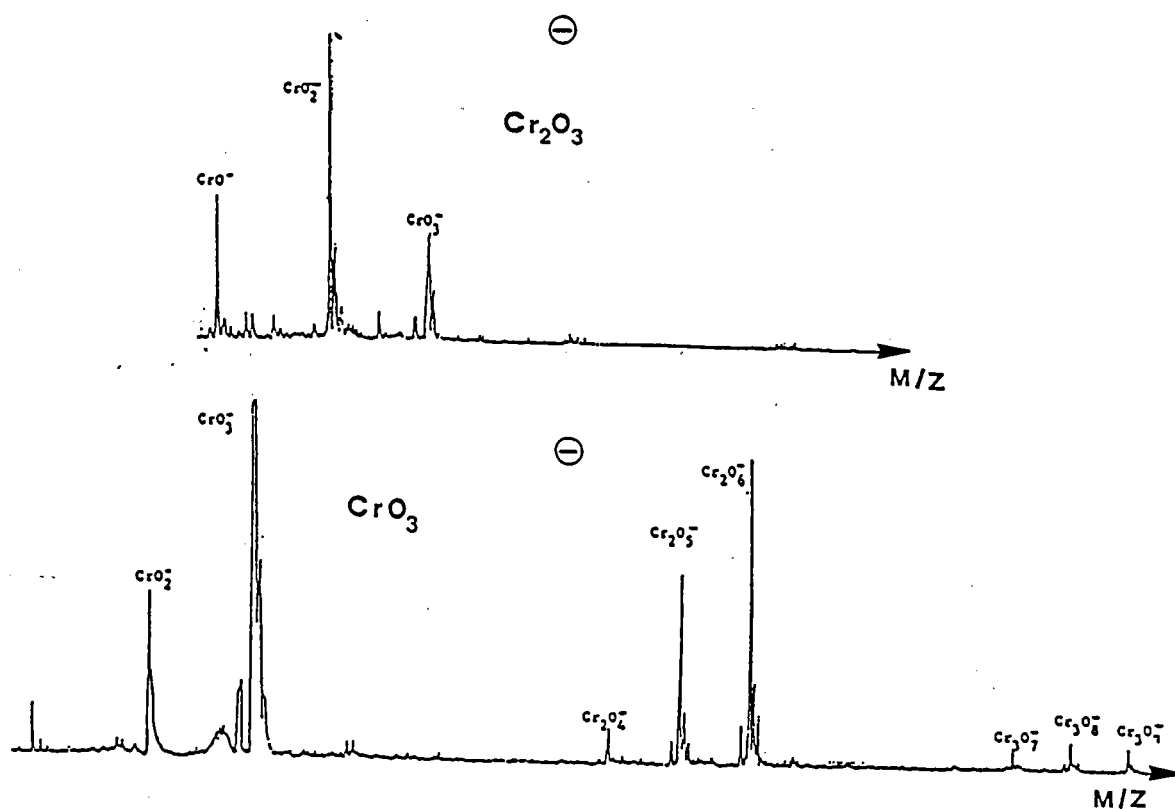


FIGURE 6 : Spectre d'ions négatifs pour Cr_2O_3 et CrO_3 obtenus avec une énergie laser de $1 \mu\text{J}$ et un temps d'échantillonnage de 20 ns par canal, longueur d'onde ionisante $\lambda = 266 \text{ nm}$.

L'oxyde de chrome III présente une seule série d'ions clusters oxygénés CrOn avec $1 \leq n \leq 3$.

L'oxyde de chrome VI montre trois séries d'ions clusters répondant à la formule générique Cr_mO_n^- avec $1 \leq m \leq 3$ et $1 \leq n \leq 9$.

3.6.1.2 Sels de chrome VI.

Spectres de masse d'ions positifs: figure 7.

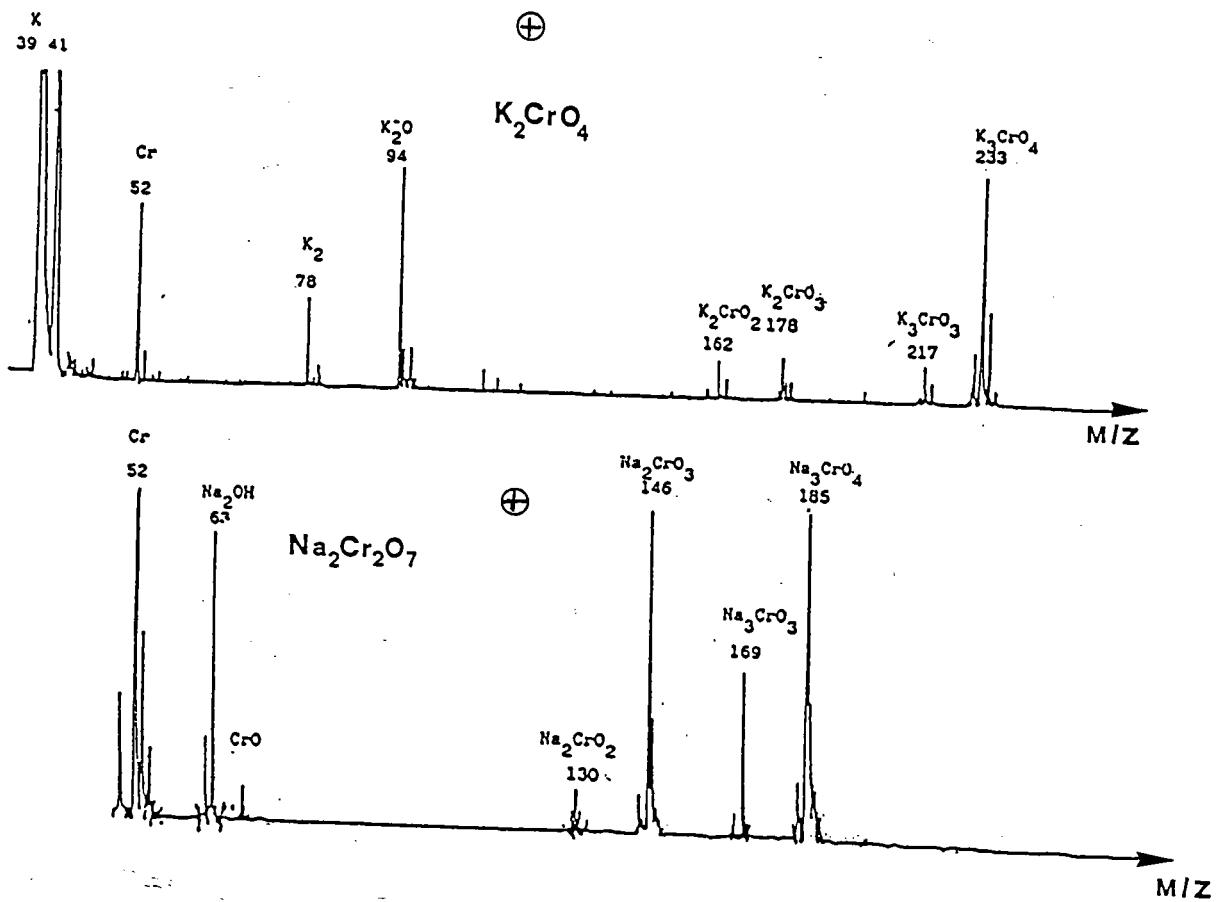


FIGURE 7 : Spectre d'ions positifs d'un chromate et dichromate de potassium réalisé avec une énergie laser de $1 \mu\text{J}$ et un temps d'échantillonnage de 20 ns par canal, longueur d'onde ionisante $\lambda = 266 \text{ nm}$.

Les sels de chrome VI K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, Na_2CrO_4 , $Na_2Cr_2O_7$ présentent en plus des ions élémentaires Na^+ , K^+ , Cr^+ quatre ions clusters $YrCrOm^+$ où $Y=K$ ou Na , $r=2$ ou 3 et $n=3$ ou 4 . Dans chaque cas l'ion cluster le plus oxygéné est supérieur en intensité à l'ion le moins oxygéné pour un même nombre d'atome alcalin fixé.

Pour $PbCrO_4$, $CaCrO_4$, $(NH_4)_2CrO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ on n'obtient pas d'ions clusters autres que CrO^+ en plus des ions élémentaires tels Pb^+ , Ca^+ , Cr^+ et NH_4^+ .

Spectres de masse d'ions négatifs: figure 8.

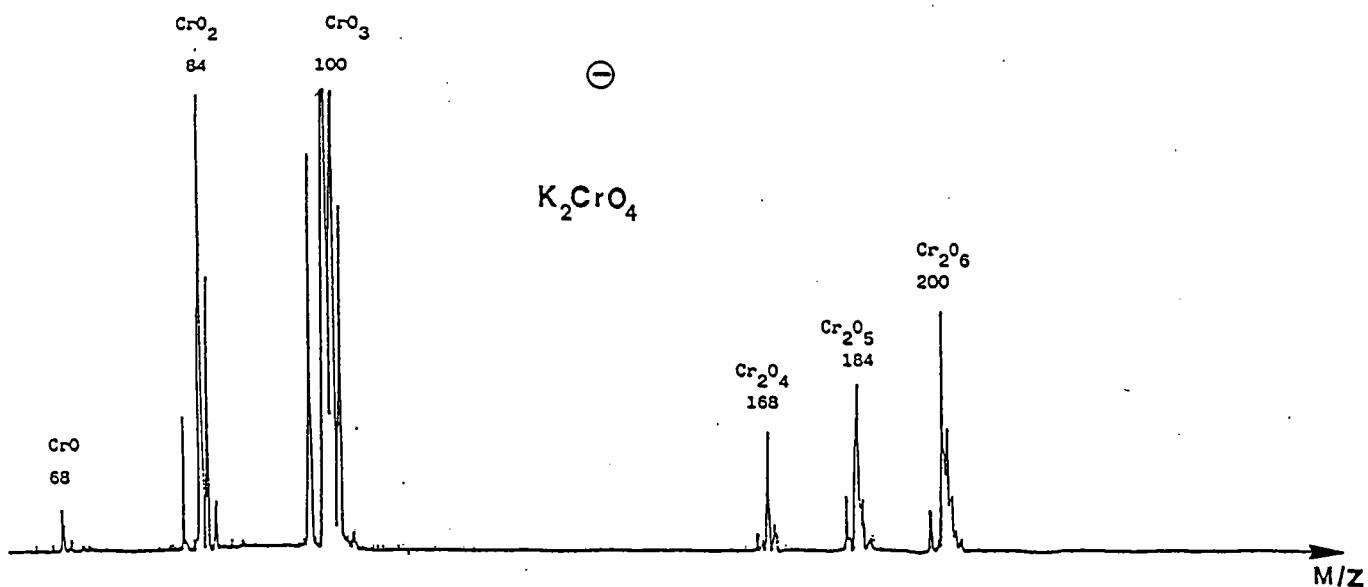


FIGURE 8 : Spectre d'ions négatifs de K_2CrO_4 réalisé avec une énergie de $1 \mu J$ et un temps d'échantillonnage de 20 ns par canal, longueur d'onde ionisante $\lambda = 266$ nm.

S'il existe une différence entre Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 et PbCrO_4 (par exemple), en ce qui concerne les ions clusters prenant en compte le cation associé, celle-ci n'apparaît pas dans les spectres de masse d'ions négatifs.

On trouve pour ceux-ci uniquement des ions clusters oxygénés de la forme Cr_mO_n avec $1 \leq n \leq 2$ et $1 \leq m \leq 6$. Ceci correspond à deux séries d'ions clusters au lieu de trois dans l'oxyde de chrome pur CrO_3 .

3.6.1.3 Sels de chrome III hydratés.

Spectres de masse d'ions positifs: figure 9.

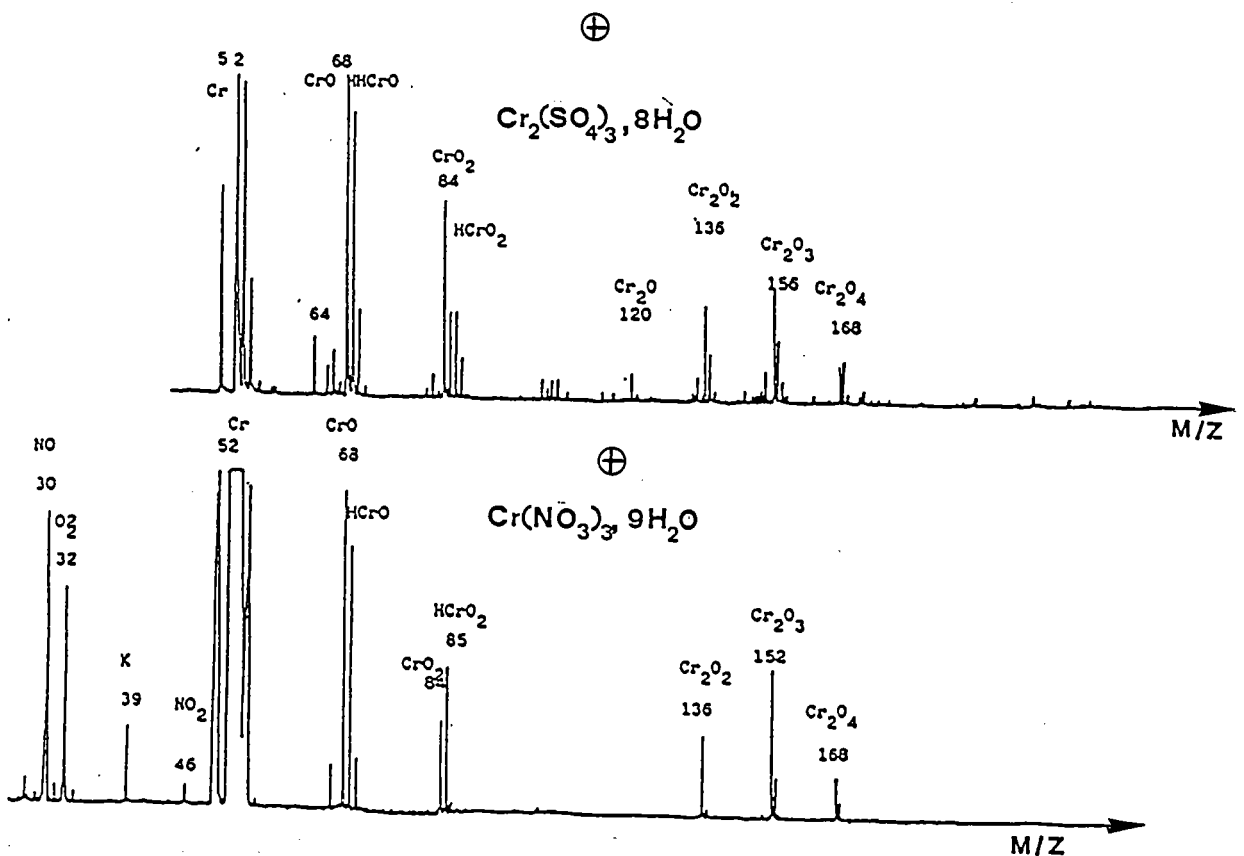


FIGURE 9 : Spectre d'ions positifs de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ obtenus avec une énergie laser de 1 μJ , 20 ns par canal et une longueur d'onde ionisante $\lambda = 266 \text{ nm}$

Là encore, l'empreinte spectrale de ces composés est très différente de celle de l'oxyde de chrome III. Si, pour ce dernier on a une seule série d'ions clusters, on obtient, en plus des ions clusters SO_n^- ($n=1$ à 4) et NO_3^- ($n=1$ à 3), caractéristiques des groupements sulfates et nitrates, deux séries d'ions clusters pour le sulfate et l'alun, et trois pour le nitrate de chrome. Ici encore des ions clusters hydrogénés HCrO_4^- sont présents dans tous les spectres.

3.6.1.4 Sels de chrome trois type spinelle

En ce qui concerne les ions clusters CrO^+ et CrO_m^- , les spectres de masse d'ions et positifs et négatifs sont identiques à ceux obtenus avec l'oxyde pur Cr_2O_3 .

Remarque :

Le nitrure de chrome CrN , le sulfure de chrome Cr_2S_3 et le carbure de chrome CrC ne donnent aucun ion polyatomique tant en spectre d'ions positifs que négatifs, quelque soit l'énergie laser utilisée (0.7 à $6.5 \mu\text{J}$).

Si l'un de ces composés est présent lors de l'analyse d'un produit inconnu, l'état d'oxydation du chrome sera attribué à zéro, c'est-à-dire compté comme chrome métallique.

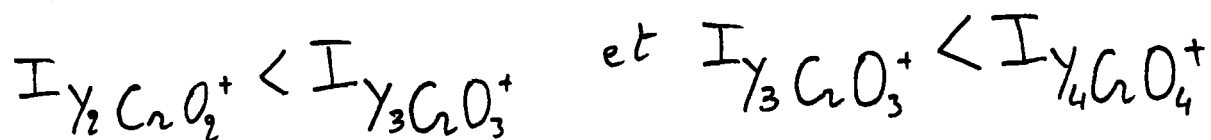
Après avoir défini les différents spectres relatifs à chaque série de composés tant en spectres d'ions positifs que négatifs, on peut remarquer que

Pour les spectres d'ions positifs :

- les images spectrales (support déduit) des composés $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et CrO_3/C sont identiques à celles des composés purs de référence c'est-à-dire Cr_2O_3 et CrO_3 .

- si, lors de l'analyse des oxydes à différents états d'oxydation, chaque série de clusters était conforme aux oxydes purs analysés, il n'en est plus de même pour les sels de chrome VI. En effet, en fonction du cation associé, l'image spectrale du composé étudié est différente.

- lorsque l'on analyse un chromate ou un dichromate ayant comme contre-ion (cation) un atome d'alcalin, nous obtenons des ions clusters de la forme $Y_u Cr O_m$ avec $u=1$ à 2 et $m=3$ à 4 . Les intensités de ceux-ci sont différentes selon le nombre d'atomes d'alcalins et le nombre d'atomes d'oxygène inclus dans ces ions clusters, c'est-à-dire que l'on a la distribution suivante des intensités ioniques



- Ce phénomène d'attachement d'un atome alcalin peut être attribué à la grande affinité de ceux-ci vis-à-vis des groupements ioniques oxygénés. Ces phénomènes peuvent être expliqués comme étant formés à l'état solide (118), par analogie avec la cationisation des composés aminés pour l'étude des dérivés organiques ou en phase gazeuse lors de diverses réactions au sein du plasma (118), mais là encore ces processus ne sont pas encore totalement expliqués à ce jour.

- pour un sel contenant un contre-ion autre qu'un atome d'alcalin, par exemple le plomb ou l'ion ammonium, aucune association n'est observée dans les spectres d'ions positifs avec le contre-ion.

- en ce qui concerne les sels de chrome III hydratés, ceux-ci peuvent être classés en deux catégories: ceux comportant un

élément alcalin associé (alun) et ceux n'ayant que des molécules d'eau d'hydratation. Pour ceux appartenant à la deuxième catégorie, c'est-à-dire le sulfate et le nitrate de chrome, les spectres d'ions positifs montrent un comportement différent par rapport au composé ayant le même état d'oxydation, mais anhydre (Cr_2O_3). On a en effet des ions clusters Cr_mO_n^+ avec $m=1$ à 2 et $n > 0$, semblables aux ions positifs de l'oxyde de chrome VI pour les deux premières séries de clusters.

En plus, des ions clusters hydrogénés sont présents (HCrO^+ et HCrO_2^+).

Pour ceux comportant un élément alcalin associé, les spectres d'ions positifs présentent des ions clusters caractéristiques des chromates ou dichromates alcalins.

Pour les spectres d'ions négatifs:

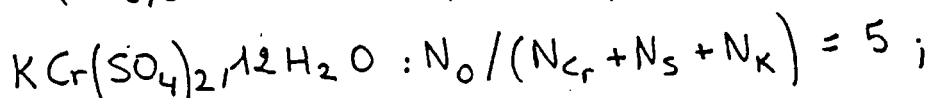
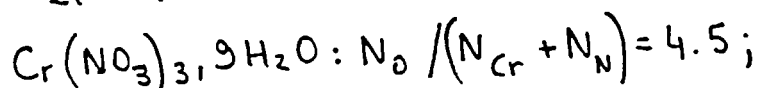
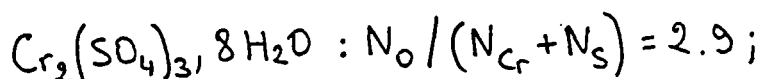
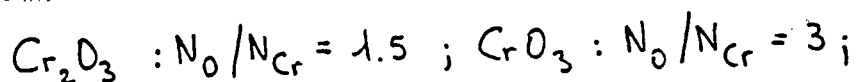
- les deux oxydes inclus dans une matrice $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et CrO_3/C ont la même image spectrale que leurs composés purs de référence (cf tableau 4).

- par contre, tous les sels de chrome VI, quelque soit le cation associé, alcalin ou non, tous les ions polyatomiques émis dans les spectres d'ions négatifs, présentent deux séries de clusters oxygénés de la forme Cr_mO_n^- , avec $m = 1$ à 2 , $n = 1$ à 6 .

Les spectres d'ions négatifs comportent des séries d'ions clusters oxygénés similaires à ceux obtenus lors de l'analyse de composés dont le chrome se trouve dans l'état d'oxydation six.

Ces séries d'ions clusters qui sont obtenus lors des analyses peuvent être attribuées à l'environnement chimique du chrome. En effet, chaque atome de chrome, bien qu'étant dans l'état

d'oxydation trois, est en présence d'un nombre d'atomes d'oxygène supérieur à celui qui devrait correspondre si le composé était anhydre. On a par exemple, pour :



On remarquera aussi que pour ces composés, on obtient un ion cluster hydrogéné dont le plus caractéristique est HCrO_4^- .

3.6.1.5 Conclusion

L'étude que nous avons menée avait pour but de différencier les composés de chrome III et de chrome VI à l'aide de leur empreinte spectrale. Or il s'est avéré, au cours de notre travail, que certains composés de stoechiométrie différente présentaient des empreintes spectrales identiques pour les spectres d'ions positifs et négatifs en ce qui concerne les ions clusters du chrome. Par conséquent, il n'est pas toujours possible de différencier les états d'oxydation III et VI du chrome par leur empreinte spectrale si les composés ne sont pas purs.

Par conséquent, il n'est pas possible de différencier les états d'oxydation III et VI du chrome par leur empreinte spectrale si ceux-ci ne sont pas purs.

En effet, si on analyse deux composés purs comme un chromate de potassium ou un alun de potassium, les empreintes spectrales des ions clusters du chrome seront identiques, mais les spectres de l'alun comporteront des ions clusters caractéristiques du groupement sulfate en sus.

Dans le but que nous nous sommes fixés, c'est-à-dire l'identification in situ des composés du chrome, la différenciation de deux composés à l'aide du groupement sulfate ne peut pas être prise en considération (la présence de sulfate est évidente dans des composés provenant de l'environnement).

De même, on retrouve une analogie spectrale entre les sels de chrome VI et les sels hydratés de chrome III dans les spectres d'ions négatifs.

La différenciation des états d'oxydation III et VI du chrome par leur empreinte spectrale s'étant avérée délicate, nous avons essayé de trouver un autre moyen de caractériser ceux-ci. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés aux intensités relatives des ions clusters négatifs de différents composés du chrome.

3.6.2 Intensités relatives.

E. Michiels et al. (66) ont été les premiers à utiliser les intensités relatives des ions clusters pour distinguer des composés de stoechiométrie différente. En étudiant les spectres d'ions positifs, ils ont montré qu'il est possible de distinguer les composés de stoechiométrie différente pour des oxydes binaires lorsque ceux-ci ont des rapports oxygène-métal supérieur à deux, d'un produit à l'autre. Ceci est vrai par exemple pour les oxydes de titane TiO et TiO_2 , alors qu'une ambiguïté subsiste pour Ti_2O_3 .

De notre côté nous avons plus particulièrement étudié les informations contenues dans les spectres de masse d'ions négatifs.

En effet, comme les phénomènes de saturation des ions clusters sont moindres qu'en ions positifs (notamment avec l'ion CrO^+) et qu'il existe une série d'ions clusters de la forme CrO_n^- , dans tous les spectres d'ions négatifs et pour tous les composés étudiés, il nous est apparu plus judicieux d'essayer de

différencier les états d'oxydation du chrome sur les spectres d'ions négatifs.

Les calculs des intensités relatives du premier groupe d'ions clusters CrO_n^- nous ont permis de mettre en évidence une relation entre la stoechiométrie du composé étudié et les rapports d'intensités des ions. Tous les calculs sont effectués par rapport à l'ion CrO_3^- .

Pour les oxydes de chrome III, les ions clusters pris en considération sont CrO^- , CrO_2^- ; pour les sels de chrome III hydratés, ce sont CrO_2^- , CrO_4^- et HCrO_4^- , tandis que seul l'ion CrO_2^- intervient pour les oxydes et sels de chrome VI.

Remarque:

Lorsque l'ion CrO_3^- est saturé, l'ion CrO^- apparaît toujours dans les spectres d'ions négatifs. Quand ce n'est pas le cas, c'est-à-dire sur les spectres permettant un calcul, sa présence est aléatoire.

Ceci se traduit par le schéma ci-dessous. Pour l'oxyde de chrome III (a), le phénomène de saturation de l'un des ions est rare. Ce n'est pas le cas pour l'ion CrO_3^- obtenu dans les spectres des composés fortement hydratés ou de degré d'oxydation VI (b). Ceci fournit donc les cas de figure suivants :



On remarque que seuls les spectres non saturés (c) pourront servir aux calculs. L'ion CrO_2^- sera le seul pris en compte, car l'ion CrO^- disparaît en même temps que la saturation (l'ion CrO_3^- , employé comme référence pour le calcul n'intervient évidemment pas car $I(\text{CrO}_3^-)/I(\text{CrO}_3^-) = 1$ dans toutes les séries de spectres)

Le tableau 5 récapitule les différentes valeurs des intensités relatives pour tous les composés étudiés. Les calculs ont été effectués sur des séries de dix spectres d'ions négatifs. Malgré un écart type important (20%), une tendance se dégage pour les différents composés étudiés.

| composés | A | B | C | D |
|------------------|------|------|------|------|
| Cr2O3 | 0.3 | 1.62 | / | / |
| Cr2O3/Al2O3 | 0.4 | 1.76 | / | / |
| Cr2O3.FeO | 0.5 | 2.0 | / | / |
| Cr(OH)3 | 0.34 | 1.8 | / | / |
| Cr2(SO4)3,8H2O | / | 0.21 | 0.27 | 0.27 |
| Cr(NO3)3,9H2O | / | 0.17 | 0.38 | 0.36 |
| KCr2(SO4)2,12H2O | / | 0.11 | 0.14 | 0.23 |
| CrO3 | / | 0.2 | / | / |
| CrO3/C | / | 0.24 | / | / |
| K2CrO4 | / | 0.13 | / | / |
| Na2CrO4 | / | 0.11 | / | / |
| PbCrO4 | / | 0.15 | / | / |
| CaCrO4,2H2O | / | 0.15 | / | / |
| K2Cr2O7 | / | 0.10 | / | / |
| Na2Cr2O7 | / | 0.09 | / | / |
| (NH4)2Cr2O7 | / | 0.12 | / | / |

Tableau 5: Valeurs des différentes intensités relatives pour les composés du chrome, où A=CrO²⁺/CrO³⁺,

B=CrO²⁺/CrO³⁺,

C=CrO⁴⁺/CrO³⁺ et

D=HCrO⁴⁺/CrO³⁺.

On remarque que seule l'analyse de CrO_4^{--} et HCrO_4^{--} permet de différencier l'oxyde de chrome VI d'un sel de chrome III hydraté.

Si l'on représente graphiquement les rapports d'intensité des oxydes de chrome III et d'un sel de chrome VI par une gaussienne de formule générale:

$$A = \frac{1}{E \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(X-S)^2}{2E^2}\right)$$

où E = écart type des mesures.

X = valeur moyenne des mesures.

S = valeur réelle des mesures.

On obtient les courbes de la figure 11.

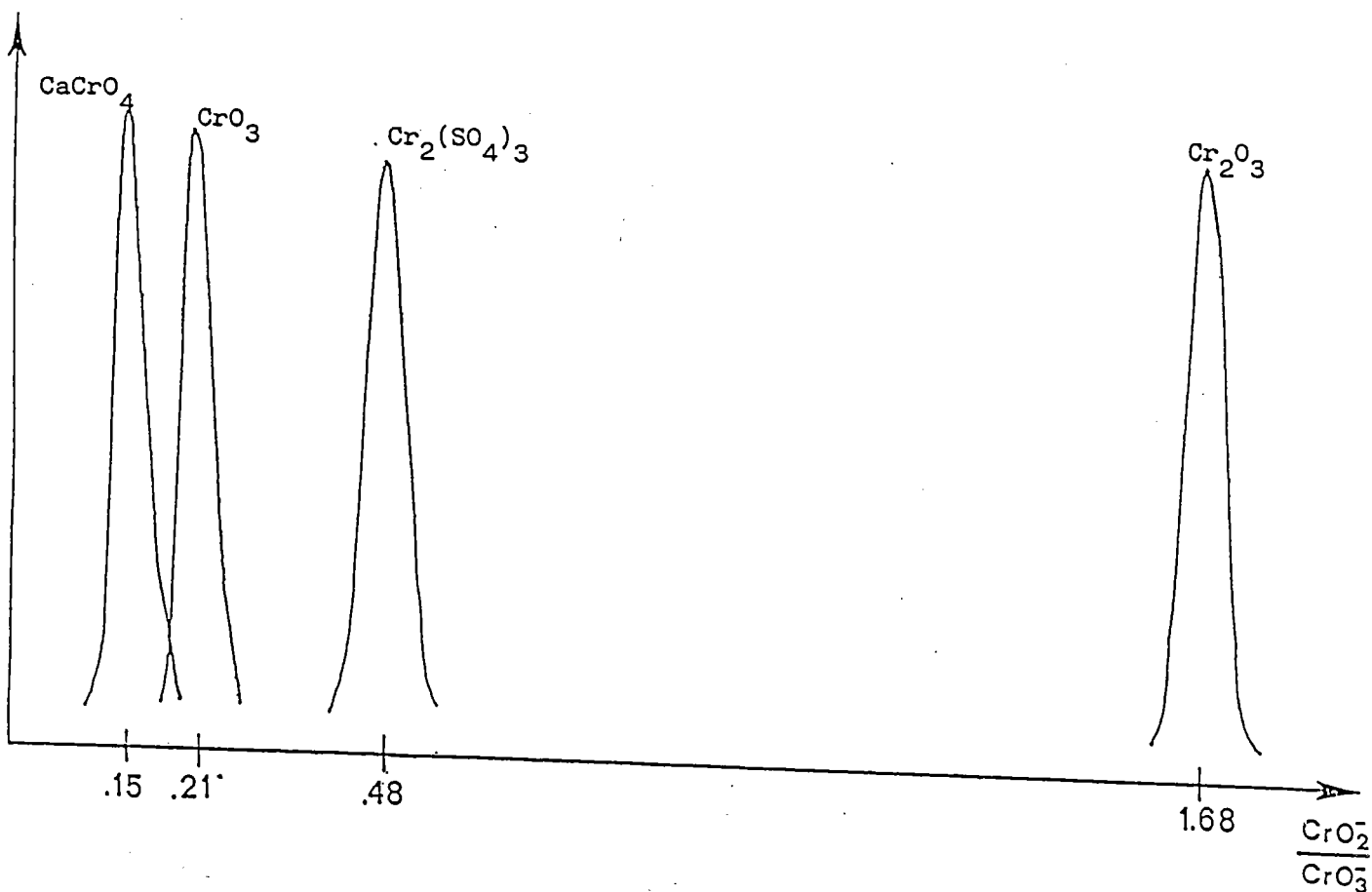
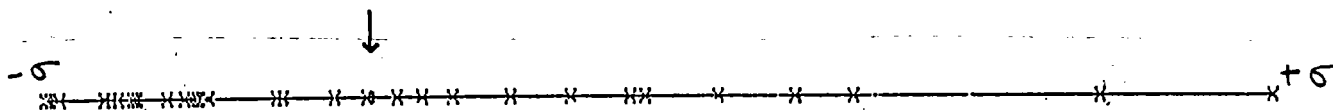


FIGURE 11 : Courbes montrant la dispersion des mesures des intensités ioniques $\text{CrO}_2^- / \text{CrO}_3^-$ pour CrO_3 , CaCrO_4 et Cr_2O_3 et $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (déshydratés).

Si l'on trace linéairement la dispersion des mesures, on a la droite suivante sachant que 160 mm correspondent à l'écart type des mesures et que l'intervalle de confiance utilisé ici est défini par le rapport du nombre de valeurs compris dans l'écart type sur le nombre total des valeurs.



Répartition des intensités relatives $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$ pour le composé CaCrO_4 comprises dans l'écart type. L'intervalle de confiance est de 90% .

Le programme des représentations graphiques et du calcul de l'intervalle de confiance est donné en annexe 1.

On constate que la différenciation des états d'oxydation trois et six entre les deux oxydes respectifs est sans ambiguïté lorsque l'on regarde les valeurs des intensités relatives du rapport $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$ qui sont égales à 1.7 et 0.2 pour Cr_2O_3 et CrO_3 respectivement.

Il n'en est pas de même lorsque nous essayons de différencier un chromate (ou dichromate) d'un sel de chrome hydraté. En effet, les valeurs des intensités relatives nous permettent de distinguer ces composés et d'étudier des ions clusters CrO_4^- et HCrO_4^- qui ne sont présents que pour des composés fortement hydratés.

De plus, le calcul de l'intervalle de confiance montre que même avec un écart type important inhérent à la méthode analytique employée, la distribution des intensités relatives peut être représentée par une gaussienne.

Conclusion.

D'après nos résultats nous avons pu distinguer les états d'oxydation III et VI du chrome par le calcul des intensités relatives des ions clusters négatifs. Cependant nous n'avons pu les identifier, c'est-à-dire que l'on ne peut pas attribuer le cation associé (il n'apparaît pas dans les spectres d'ions négatifs) au composé. Cette identification ne peut se faire que par l'étude des spectres d'ions positifs.

De même, la distinction d'un chromate et d'un dichromate est impossible du fait de l'écart type important sur les mesures d'intensités relatives.

Après ces calculs effectués sur les intensités des ions négatifs (premier groupe d'ions clusters), nous allons tenter d'appliquer à nos résultats le modèle de G.Plog (110) défini pour la spectrométrie SIMS et appliqué à la spectrométrie LAMMA par E.Michiels et al. (65) (66) (138).

3.6.2.1 Modèle de valence

Ici, pour les spectres d'ions positifs, dont les intensités ioniques peuvent être représentés par une courbe gaussienne, tous les calculs seront effectués par rapport à l'ion CrO^+ et non par rapport à l'ion Cr^+ qui est toujours saturé. En ce qui concerne les spectres d'ions négatifs, tous les calculs seront faits par rapport à l'ion CrO^- pour les oxydes de chrome III et par rapport à CrO_2^- pour les sels de chrome III hydratés.

La figure 12 représente les courbes des intensités relatives de Cr_2O_3 et CrO_3 obtenues par application du modèle de Plog.

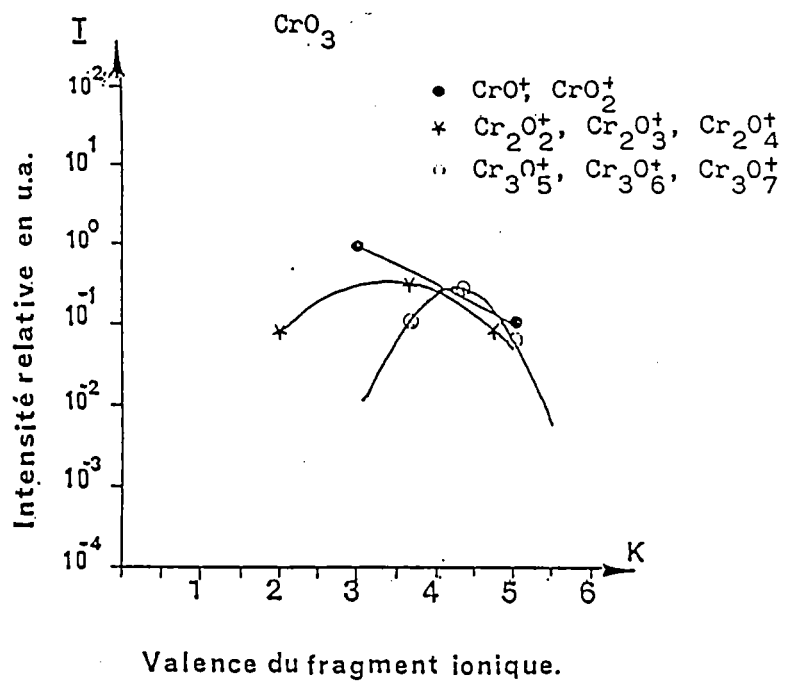
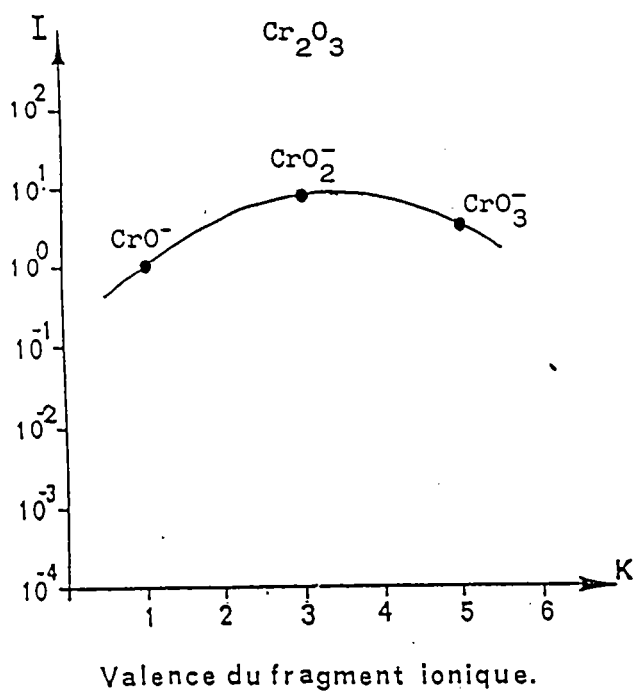


FIGURE 1 : Courbe d'intensité relative d'après le modèle de Plog pour les ions clusters Cr_2O_3 et CrO_3

Le tableau 6 donne les différentes valeurs calculées à l'aide du modèle de Plog pour les composés purs ou sur matrice.

| composés | G- | I-max | Y- | CrOn |
|-----------------|------|-------|------|---------|
| Cr2O3 | 3.66 | 8.41 | 1.28 | n=1 à 3 |
| Cr2O3/Al2O3 | 3.48 | 8.18 | 1.20 | n=1 à 3 |
| Cr2O3.FeO | 3.55 | 9.6 | 1.23 | n=1 à 3 |
| Cr(OH)3 | 3.59 | 6.73 | 1.32 | n=1 à 3 |
| Cr2(SO4)3,8H2O | 5.21 | 6.54 | 2.17 | n=2 à 4 |
| Cr(NO3)3,9H2O | 5.29 | 6.91 | 2.18 | n=2 à 4 |
| KCr(SO4)2,12H2O | 4.75 | 6.22 | 1.96 | n=2 à 4 |

Tableau 6.A : calculs effectués sur les spectres d'ions négatifs.

| composés | G+ | I+max | y+ | Cr _m O _n |
|--|------|-------|------|--------------------------------|
| CrO ₃ | 3.77 | 0.54 | 1.10 | m=2, n=2 à 4 |
| CrO ₃ | 4.27 | 0.22 | 0.73 | m=3, n=5 à 7 |
| CrO ₃ /C | 3.44 | 0.47 | 0.95 | m=2, n=2 à 4 |
| CrO ₃ /C | 4.33 | 0.18 | 0.6 | m=3, n=5 à 7 |
| Cr(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O | 3.57 | 0.46 | 1.00 | m=1, n=2 à 4 |
| Cr ₂ (SO ₄) ₃ ,8H ₂ O | 3.58 | 0.18 | 0.77 | m=1, n=2 à 4 |

Tableau 6.B : calculs effectués sur les spectres d'ions positifs.

Spectres d'ions négatifs :

Pour les oxydes de chrome III purs et inclus dans une matrice (Al_2O_3), la valence moyenne des groupes d'ions clusters négatifs est de l'ordre de $3.5 + 0.09$, alors que la valence du métal à l'état solide dans le composé de départ est de trois. La valeur trouvée expérimentalement est assez proche de la valence théorique et elle peut être considérée comme reflétant l'état d'oxydation du métal.

Pour les sels de chrome trois hydratés, la valence trouvée expérimentalement est beaucoup trop grande par rapport à l'état d'oxydation du métal dans le composé de départ. Ces valeurs sont de l'ordre de 5.8 pour le nitrate et le sulfate de chrome et de 4.7 pour l'alun de chrome, alors que théoriquement elles devraient être de trois. Ce phénomène est peut-être dû à l'environnement chimique du chrome et plus particulièrement au nombre d'atomes d'oxygène présents sous forme de molécules d'eau d'hydratation du composé.

Spectres d'ions positifs :

En ce qui concerne les spectres d'ions positifs, les composés permettant l'application du modèle de Plog sont le nitrate et le sulfate de chrome III hydratés et l'oxyde de chrome VI pur et sur matrice.

Pour le nitrate et le sulfate de chrome, les valeurs de la valence des ions clusters positifs émis sont égales à 3.57 et 3.58 pour les deux composés étudiés. Celles-ci sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de l'analyse des oxydes de chrome III.

Par contre, les valences moyennes pour l'oxyde de chrome VI pur CrO_3 ($G^+=4$) et pour CrO_3/C ($G^+=3.9$) sont largement plus basses que la valence attendue, sachant que le composé de départ a

un état d'oxydation égal à 6.

De même, on constate que les intensités maximales des courbes varient sans que l'on puisse connaître les causes de ces fluctuations. On peut interpréter les écarts faibles des variances des différentes courbes de la façon suivante: les paramètres régissant ces courbes sont sans doute identiques et ces dernières ne se distinguent que par leur intensité maximale.

L'intensité des ions clusters négatifs pour CrO_3 ne peut être représentée à l'aide du modèle défini ci-dessus (répartition des intensités non gaussienne). Pour cette raison, on a tracé sur la figure 13 l'intensité des ions clusters en fonction de la valence du fragment ionique.

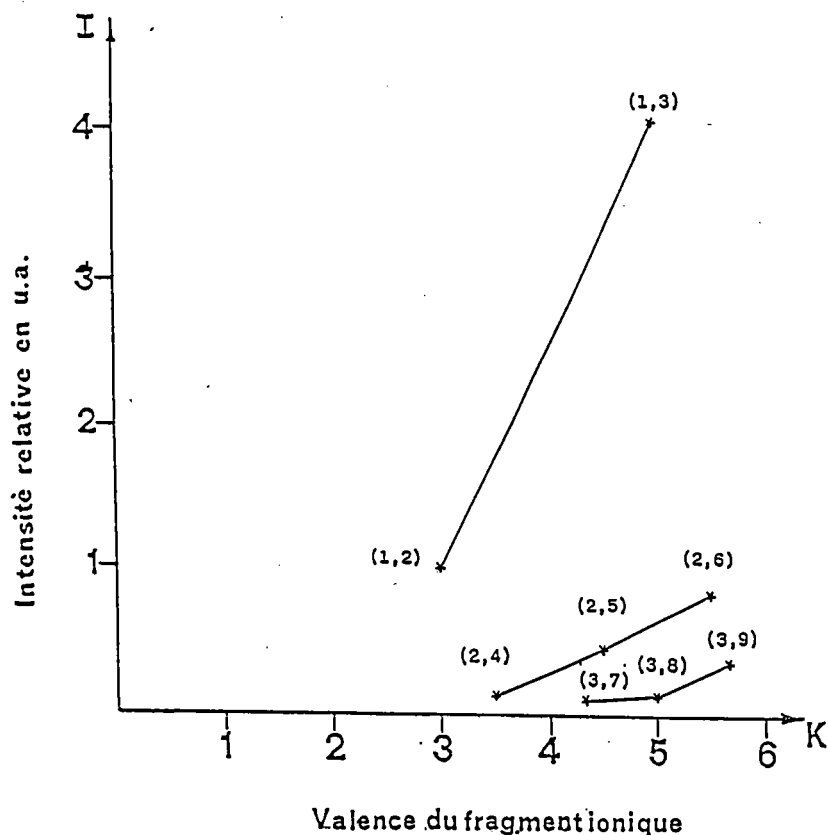


FIGURE 13 : Représentation des intensités ioniques en fonction de la valence du fragment ionique pour le composé pur CrO_3 .

Conclusion.

L'application du modèle de valence permet d'identifier l'état d'oxydation du chrome III quelque soit le support, avec les spectres de masse négatifs. On peut également distinguer les états d'oxydation du sulfate et du nitrate de chrome grâce aux spectres de masse d'ions positifs.

La valeur moyenne G^- de l'état d'oxydation des ions clusters de même rang (m fixé) est de 3.5, et la valeur moyenne de G^+ est égale à 3.57 pour les sels de chrome III hydratés, alors que la valence théorique des composés de départ est de 3.

Par conséquent, l'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale de la valence est d'environ 12%, ce qui est une bonne approximation avec ce mode d'analyse.

Par contre pour l'oxyde de chrome VI, les valeurs de G^+ dans les différentes séries de clusters de même rang ne reflètent pas la stoechiométrie des composés de départ. En effet la valeur expérimentale de G^+ est de 4.5 alors qu'en théorie elle est de 6.

Ce phénomène avait déjà été observé par E. Michiels et al. (66) pour différents oxydes binaires, dont le vanadium III (V_2O_3) et le vanadium V (V_2O_5).

En outre, nous avons constaté que le support dans lequel étaient inclus les différents oxydes ne perturbait pas la position de la valence dans les différentes courbes, même en utilisant une matrice oxygénée (Al_2O_3 pour Cr_2O_3).

A ce stade de l'étude, nous ne pouvions pas transposer directement les résultats obtenus lors de l'analyse des oxydes et sels de chrome purs aux poussières d'origine sidérurgique pour différencier dans celle-ci les états d'oxydation III et VI du chrome.

Nous allons donc analyser ces différents composés synthétisés dans différentes matrices, afin de déterminer si la matrice dans lesquels ceux-ci sont inclus joue un rôle sur les intensités des ions clusters émis.

3.6.2.2 Résultats des composés du chrome sur matrice

Les résultats LAMMA obtenus lors de l'analyse des différents oxydes de chrome III et des sels de chrome VI sont répertoriés dans le tableau 7 ci-dessous.

| composés | A | B | C | D |
|-----------------|------|------|---|---|
| Cr(OH)3 | 0.34 | 1.8 | / | / |
| Cr(OH)3.Fe(OH)3 | 0.26 | 1.61 | / | / |
| Cr(OH)3.Al(OH)3 | 0.26 | 1.55 | / | / |
| Cr(OH)3.Si(OH)3 | 0.33 | 2.54 | / | / |
| Cr2O3.Fe2O3 | 0.4 | 1.9 | / | / |
| Cr2O3.Al2O3 | 0.27 | 1.44 | / | / |
| Cr2O3.SiO2 | 0.62 | 2.2 | / | / |
| CaCrO4 | / | 0.15 | / | / |
| CaCrO4.Fe2O3 | / | 0.18 | / | / |
| CaCrO4.Al2O3 | / | 0.16 | / | / |
| CaCrO4.SiO2 | / | 0.13 | / | / |

Tableau 7: Intensités relatives des clusters ioniques par rapport à l'ion CrO_3^- , où $A = \text{CrO}^-/\text{CrO}_3^-$,

$$B = \text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$$

$$C = \text{CrO}_4^-/\text{CrO}_3^-$$

$$\text{et } D = \text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_3^-.$$

Les résultats des analyses des composés inclus dans des matrices sont conformes à ceux obtenus avec les différents oxydes purs. La fluctuation moyenne lors du calcul des rapports d'intensité varie à l'intérieur de l'écart type défini par les

analyses des oxydes et sels de chrome purs (cf page ... chapitre III).

Nonobstant, l'hydroxyde et l'oxyde de chrome III en présence d'oxyde de silice montrent pour CrO/CrO_3 et $\text{CrO}_2/\text{CrO}_3$ des intensités relatives supérieures à celles obtenues pour les autres composés. Par contre, ce phénomène n'est pas observé pour le chromate de calcium dans cette même matrice (cf tableau 7).

De même, les résultats obtenus par l'application du modèle de valence aux ions clusters des oxydes et hydroxydes sont similaires à ceux obtenus lors de l'analyse des composés purs.

Ces résultats sont répertoriés dans le tableau 8. Comme cela a été dit pour les oxydes de chrome VI purs et pour les chromates, le modèle de valence ne peut être appliqué aux chromates synthétisés dans diverses matrices. En effet, les intensités des ions émis ne peuvent pas être représentées par une courbe gaussienne.

| composés | G- | I-max | y- |
|-----------------|------|-------|------|
| Cr(OH)3 | 3.59 | 6.73 | 1.32 |
| Cr(OH)3.Al(OH)3 | 3.73 | 8.25 | 1.33 |
| Cr(OH)3.Fe(OH)3 | 3.80 | 7.70 | 1.38 |
| Cr(OH)3.Si(OH)2 | 3.47 | 9.17 | 1.17 |
| Cr2O3.Al2O3 | 3.75 | 8.18 | 1.34 |
| Cr2O3.Fe2O3 | 3.80 | 7.70 | 1.38 |
| Cr2O3.SiO2 | 3.38 | 5.80 | 1.24 |

Tableau 8: Intensité relative des ions clusters négatifs de type CrO_n^- pour les composés inclus dans une matrice.

Là encore, on peut remarquer que l'intensité maximale de la courbe calculée pour l'oxyde de chrome III dans l'oxyde de silice est inférieure à la moyenne des autres intensités. Par contre, les valeurs de la variance de la distribution de chaque courbe sont semblables, ce qui nous autorise à dire que les paramètres régissant les intensités des ions clusters sont identiques tant pour les oxydes purs que pour les composés inclus dans des matrices.

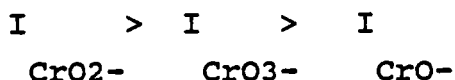
Conclusion.

Les résultats de l'analyse des divers oxydes, hydroxydes et du chromate de calcium dans différentes matrices montrent que le support ne joue aucun rôle sur les intensités relatives des ions clusters émis.

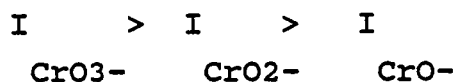
Ce fait autorise donc l'application du modèle défini pour les oxydes purs dans le but d'identifier les états d'oxydation du chrome dans des déchets et poussières d'origine sidérurgique. La visualisation d'un spectre permet d'avoir immédiatement une idée intuitive sur l'état d'oxydation du chrome en présence, par l'examen des allures des intensités relatives du premier groupe d'ions clusters.

On a ainsi:

Pour le chrome III :



Pour le chrome VI :



Si le composé est fortement hydraté(sels de chrome III), l'étude des ions CrO_4^- ou HCrO_4^- est indispensable pour différencier ces composés de ceux du chrome VI.

Les résultats obtenus pour l'analyse des différents composés décrits ci-dessus vont nous permettre de caractériser les états d'oxydation du chrome in situ.

Dans notre méthodologie, nous avons utilisé une longueur d'onde de 266 nm, longueur d'onde de base de notre microsonde LAMMA.

Dans notre laboratoire, grâce à l'ajout d'un laser à colorant à la microsonde (108), on peut balayer une plage de longueur d'onde allant de 220 à 532 nm (avec les colorants appropriés). On a donc voulu regarder l'influence de la longueur ionisante sur la

formation des ions clusters.

Nous avons en premier lieu analysé tous les composés décrits dans cette thèse à une longueur d'onde de 286.5 nm (longueur d'onde non résonante du chrome). Tous les résultats obtenus sont identiques à ceux trouvés à la longueur d'onde ionisante de 266 nm.

Le but de l'étude était de connaître l'influence de la longueur d'onde d'irradiation lorsque celle-ci correspond à une raie d'émission ou d'absorption forte du chrome.

En effet, si avec une longueur d'onde de résonance, on peut différencier les divers états d'oxydation des composés purs, on pourra alors d'une part abaisser le seuil de détection lors de la recherche du chrome quand celui-ci est en faible concentration et d'autre part établir une méthodologie sélective d'ionisation des divers oxydes et sels de chrome dans des composés provenant de l'environnement.

Cette ionisation sélective causerait une exaltation des ions clusters du chrome et diminuerait du même coup les effets de matrice dûs aux éléments ou composés de l'échantillon analysé.

Pour réaliser cette étude, nous nous sommes donc placés sur une raie d'émission (réversible) forte du chrome. Cette raie a comme longueur d'onde $\lambda = 357.9$ nm et comme intensité $I = 19000$ (78). La transition quantique intervenant à cette longueur d'onde est $7S3 \rightarrow 7P4$. A cette longueur d'onde d'irradiation, les mécanismes d'ionisation se font par absorption de deux photons (86).

3.7 Ionisation résonante

Comme l'a montré F. Verdun et al. (84) (85), les mécanismes d'ionisation sélective définis par G.S. Hurst et al. (86)(100) en phase gazeuse sont applicables au LAMMA. Par l'emploi de ceux-ci, les seuils de détection de certains éléments tels le cuivre, le cadmium, le molybdène ou l'erbium ont pu être abaissés de manière notable.

De notre côté, nous avons regardé l'influence de la longueur d'onde sur la formation des ions clusters de l'oxyde de chrome III et de l'oxyde de chrome VI sur graphite.

3.7.1 Résultats

Les ions observés dans les spectres de masse de l'oxyde de chrome III (Cr_2O_3) sont identiques tant en nombre qu'en intensité pour les ions positifs et négatifs à ceux obtenus lors des analyses effectuées à la longueur d'onde de 266 nm figure 14.

Par contre, en ce qui concerne l'oxyde de chrome VI sur graphite, les ions clusters de la forme Cr_mO_n^+ ne sont constants ni en nombre ni en intensité.

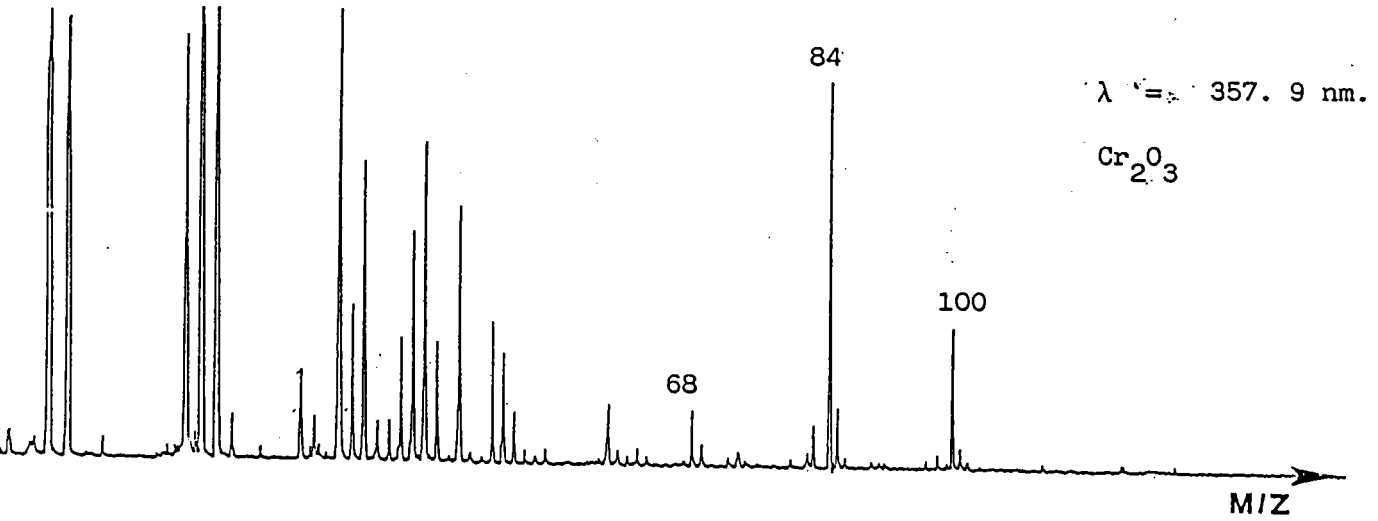
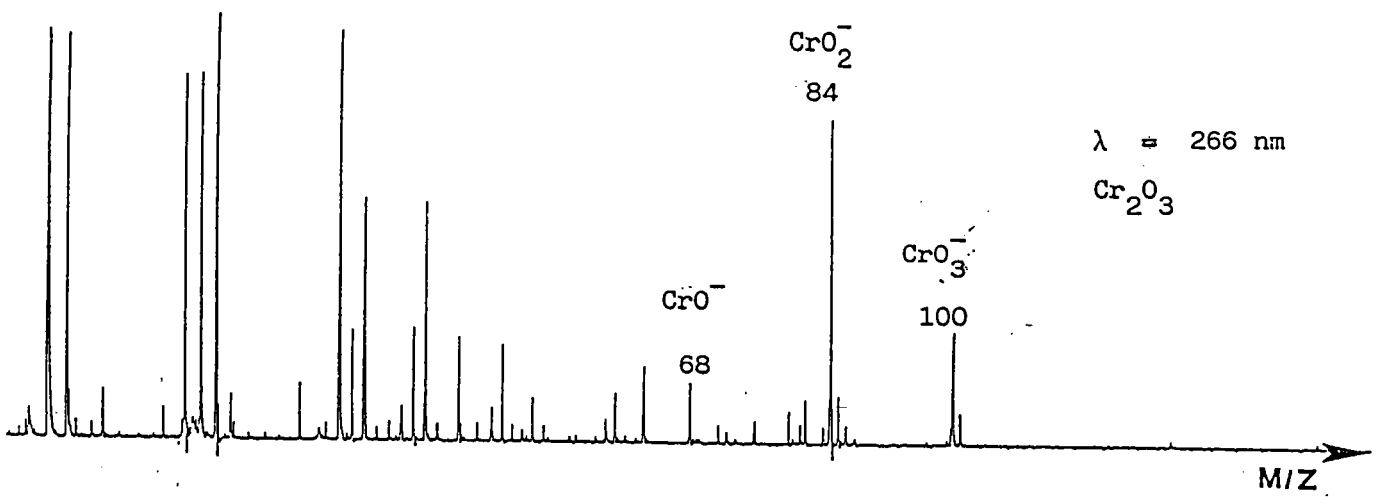
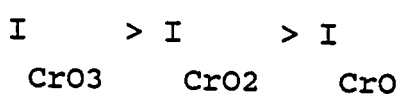


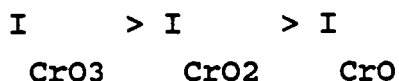
FIGURE 14 : Spectre de masse d'ions négatifs de Cr_2O_3 obtenus avec des longueurs d'onde ionisantes $\lambda = 266 \text{ nm}$ et $\lambda = 357.9 \text{ nm}$. Energie laser 1uJ, temps d'échantillonnage 20 ns par canal.

Pour les spectres d'ions négatifs, un phénomène aléatoire les caractérise là encore. En effet, si à la longueur d'onde de 266 nm, on avait une distribution ionique constante, pour CrO_3/C , et plus particulièrement pour le premier groupe d'ions clusters, c'est-à-dire:

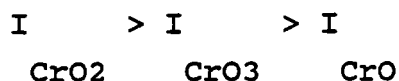


il n'en est plus de même à la longueur d'onde de résonance. On

obtient soit



soit



cette dernière distribution étant caractéristique d'un oxyde de chrome III.

On constate qu'à la longueur d'onde de résonance une ambiguïté existe lors de la différenciation des états d'oxydation du chrome.

Après avoir regardé l'influence de la longueur d'onde sur les intensités des ions clusters, nous avons recherché le seuil de détection minimal du chrome.

Pour ce genre de recherche, la méthodologie classique consiste à doper des polymères (spurr, araldite, albumine) avec des quantités connues de l'élément à doser et ainsi de pouvoir déterminer les seuils minima de détection dans chaque polymère (celui-ci servant de matrice).

Les analyses de ces polymères sont effectuées sur des coupes très fines (0.3 μm) réalisées à l'aide d'un microtome, puis déposées sur une grille de microscope électronique afin de pouvoir les analyser par la microsonde LAMMA.

Malheureusement, ces analyses furent inexploitable à cause

des fragments séquentiels ionisés présents dans la plage de masse caractéristique de l'élément étudié ($m/z = 50, 52, 53, 54$).

Nous avons donc analysé un acier standard (4.08/1) contenant 200 ppm de chrome afin de montrer le phénomène d'exaltation de l'ion Cr^+ .

A une longueur d'onde de 266 nm, aucun pic n'est détecté, tandis qu'à la longueur d'onde de résonance $\lambda = 357.9$ nm, l'ion Cr^+ est parfaitement identifié dans le spectre de la figure 15.

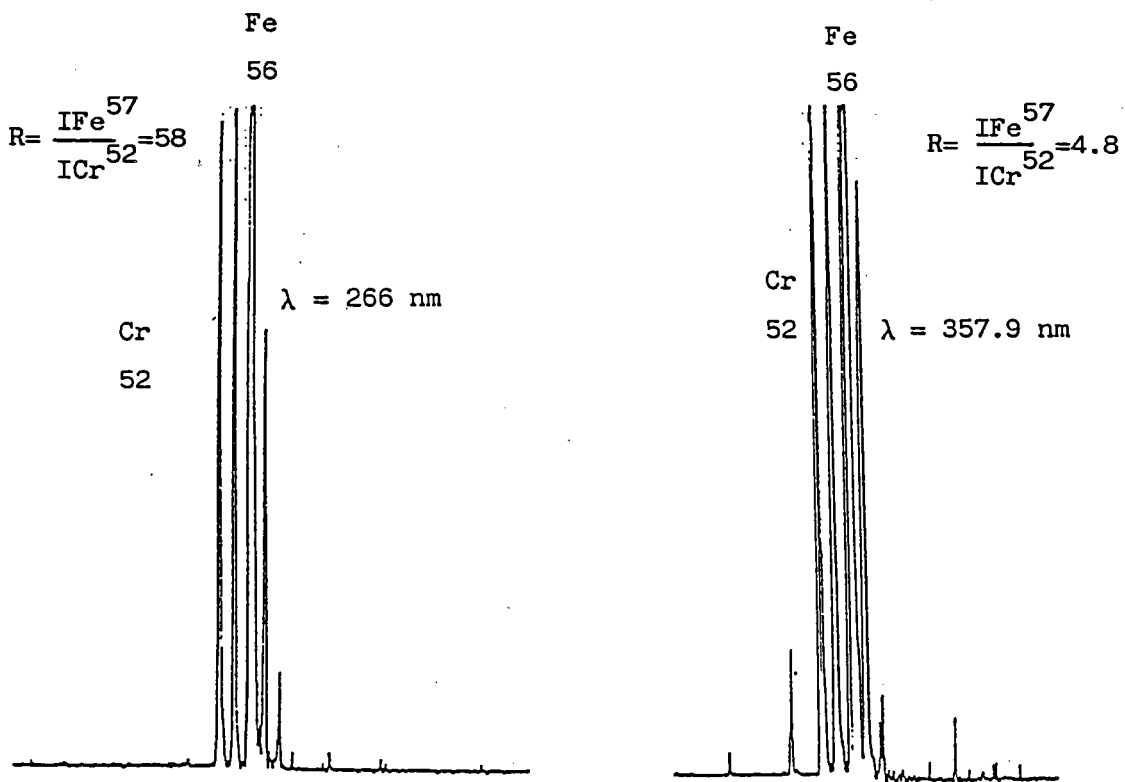


FIGURE 15 : Spectre de masse d'ions positifs réalisés sur un acier (200ppm de chrome) avec des longueurs d'onde de 266 nm et 357.9 nm, $E \approx 1 \mu J$, 20 ns par canal.

3.7.2 Conclusion

Si, pour l'oxyde de chrome III, les distributions ioniques sont préservées, il n'en est plus de même avec l'oxyde de chrome

VI quelque soit le mode d'ions étudiés (positifs ou négatifs).

Pour ces raisons, il ne serait pas judicieux de se placer à la longueur d'onde de résonance lors d'un essai de détermination des états d'oxydation du chrome.

Toutefois, comme le montrent les résultats obtenus à 266 et 286.5 nm, la caractérisation des états d'oxydation du chrome peut se faire en utilisant des longueurs d'onde ionisante non résonantes.

Par contre, lors d'une recherche du chrome en faible concentration (traces), l'emploi de la longueur d'onde résonante est obligatoire.

Nous avons donc défini une méthodologie permettant l'identification des états d'oxydation du chrome à partir de composés purs ou dans des matrices telles que les oxydes de fer, d'aluminium ou de silice. Cette méthodologie va maintenant être appliquée à des déchets d'origine sidérurgique pour essayer de déterminer les états d'oxydation du chrome dans ceux-ci.

| | | |
|-------|---|-----|
| 4 | CARACTERISATION DES COMPOSES D'ORIGINE SIDERURGIQUE . . . | 98 |
| 4.1 | Echantillon de référence | 99 |
| 4.2 | Diffusion Raman | 99 |
| 4.2.1 | Résultats | 100 |
| 4.2.2 | Conclusion | 102 |
| 4.3 | Diffraction des rayons X | 102 |
| 4.3.1 | Résultats | 105 |
| 4.3.2 | Remarque | 107 |
| 4.3.3 | Conclusion | 107 |
| 4.4 | Infra-Rouge à Transformée de Fourier I.R.T.F. . . . | 108 |
| 4.4.1 | Origine des bandes de vibrations | 108 |
| 4.4.2 | Principe de l'appareil | 115 |
| 4.4.3 | Résultats expérimentaux. | 117 |
| 4.4.4 | Conclusion | 124 |
| 4.5 | Spectroscopie photo-électronique ou E.S.C.A. | 125 |
| 4.5.1 | Résultats | 127 |
| 4.5.2 | Conclusion | 130 |
| 4.6 | Analyse des composés d'origine sidérurgique par LAMMA | 131 |
| 4.6.1 | Résultats | 132 |
| 4.6.2 | Identification des états d'oxydation III et VI du chrome | 135 |
| 4.6.3 | Conclusion | 144 |
| 4.7 | Conclusion relative aux techniques analytiques . . . | 145 |

| | |
|--|------------|
| | |
| CARACTERISATION DES COMPOSES D'ORIGINE SIDERURGIQUE | CHAPITRE 4 |
| | |

La caractérisation de ces composés s'est effectuée avec différentes techniques analytiques physico-chimiques.

Celles décrites dans la bibliographie sont : la diffusion Raman, l'infra-rouge à transformée de Fourier, la diffraction des rayons X, la spectroscopie photoélectronique et la microsonde à impact laser LAMMA

Ces différentes techniques ont été employées pour essayer d'identifier les états d'oxydation III et VI du chrome dans des poussières et laitiers sidérurgiques.

Ces poussières et ces laitiers sont obtenus lors de l'élaboration d'aciers inox et alliés. L'identification de ces composés s'est effectuée tout d'abord à l'aide des techniques permettant la reconnaissance des éléments ou composés majeurs. Ce sont la diffraction des rayons X, la diffusion Raman et l'infra-rouge à transformée de Fourier.

La spectroscopie photoélectronique et la microsonde LAMMA seront principalement employées pour identifier les états d'oxydation du chrome. Néanmoins, ces deux techniques donnent aussi les compositions élémentaires des échantillons.

Dans cette étude sur l'identification des états d'oxydation du chrome, ce sont les résultats de l'E.S.C.A. qui serviront de référence pour confirmer ou infirmer ceux obtenus par LAMMA.

4.1 Echantillon de référence

Pour toutes les techniques, les analyses se sont effectuées en deux étapes:

-Analyse de composés purs de référence. Ce sont ceux utilisés pour élaborer la méthodologie permettant la différenciation des états d'oxydation III et VI du chrome (chapitre III).

-Analyse des poussières et laitiers d'origine sidérurgique.

Toutes les caractéristiques techniques relatives à toutes les techniques (sauf pour le LAMMA) sont regroupées en annexe sous le titre partie expérimentale.

4.2 Diffusion Raman (42)(43)

La microsonde Raman M.O.L.E. (Molecular Optical Laser Excitation) (62) permet l'étude des échantillons solides grâce à un faisceau de lumière monochromatique fournie par un laser à argon ionisé. Ces échantillons, déposés sur la platine d'un microscope optique, sont irradiés ponctuellement ($\sim 1 \mu\text{m}^2$) et réémettent en plus de la fréquence d'excitation (raie Rayleigh) de la lumière diffusée (effet Stokes) caractéristique du composé étudié (si la polarisabilité de la liaison est non nulle).

L'étude des raies contenues dans les spectres sert à identifier le groupement anionique subissant la vibration. Par l'intermédiaire de celui-ci, on peut obtenir une indication sur l'état d'oxydation du métal au sein du groupement anionique.

Cette technique d'analyse est en principe non destructive, si les particules à analyser n'absorbent pas la radiation laser

incidente. Les raies Stokes (et a fortiori anti-Stokes) sont difficilement détectées si l'échantillon présente une forte fluorescence. De plus, le temps d'analyse est très long (2 à 3 heures).

4.2.1 Résultats

Un seul spectre d'un composé de référence est présenté figure 16. Ce composé est le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). Comme on peut le voir sur la figure 16, ce composé comporte deux raies caractéristiques situées à 847 et 907 cm^{-1} .

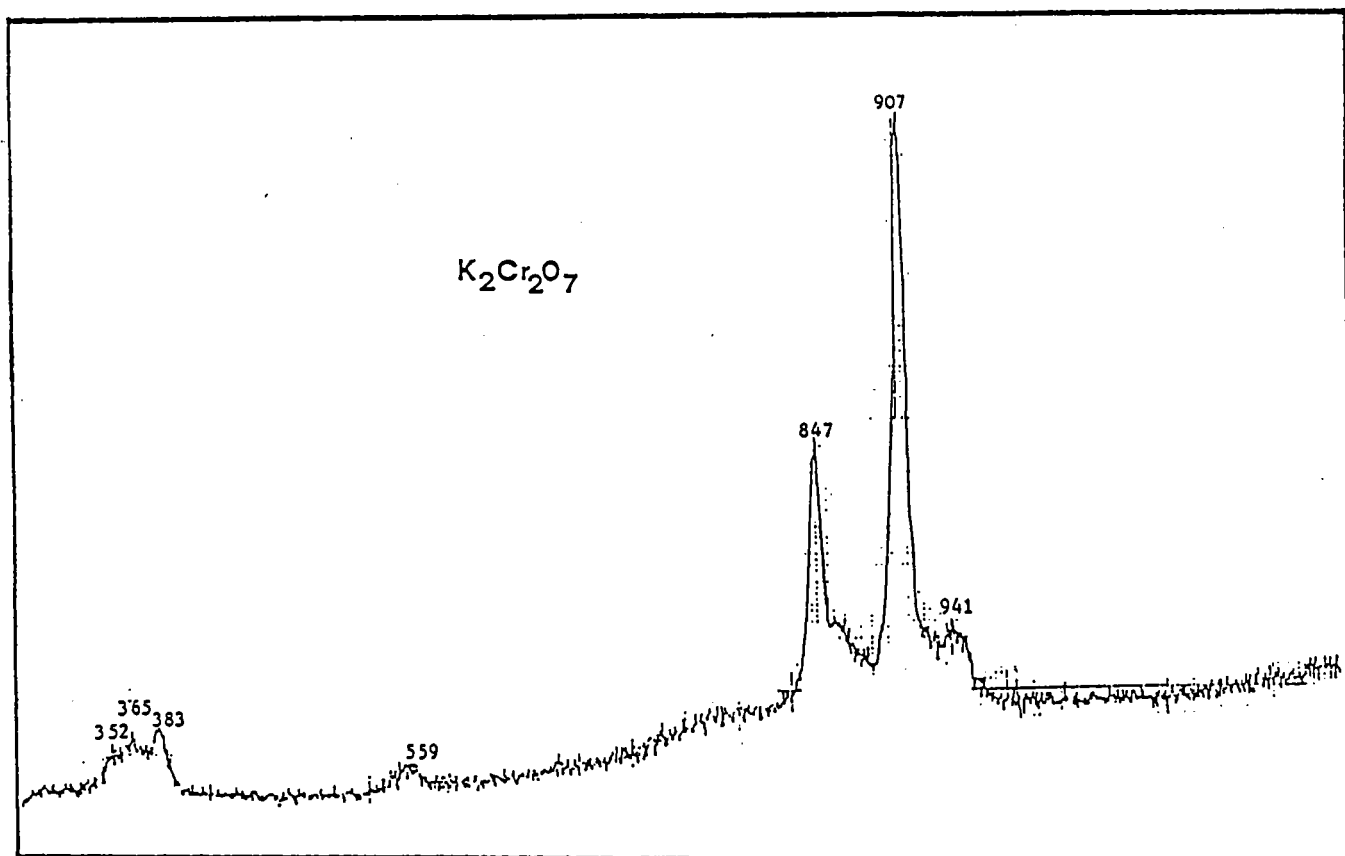


FIGURE 16 : Spectre RAMAN du dichromate de potassium cristallisé, effectué entre 300 et 1 100 cm^{-1} . Energie laser 0.3 W, vitesse de balayage 50 cm^{-1} , résolution spectrale 0,5 cm^{-1} .

L'identification de ce composé, s'il est présent dans les poussières ou laitiers d'origine sidérurgique se fera principalement par l'intermédiaire de ces deux raies.

Malheureusement, les résultats des composés d'origine sidérurgique sont inexploitable. Les causes principales en sont:

-La fluorescence des composés étudiés (figure 17) se traduit par la dérive de la ligne de base et le manque de résolution de celle-ci

-La dégradation thermique des composés due à l'absorption de la radiation laser incidente. Ceci explique le fait que le spectre est simplement montré entre 800 et 1050 cm^{-1} . Le spectre présenté ici est celui d'un grain de poussière d'acier allié.

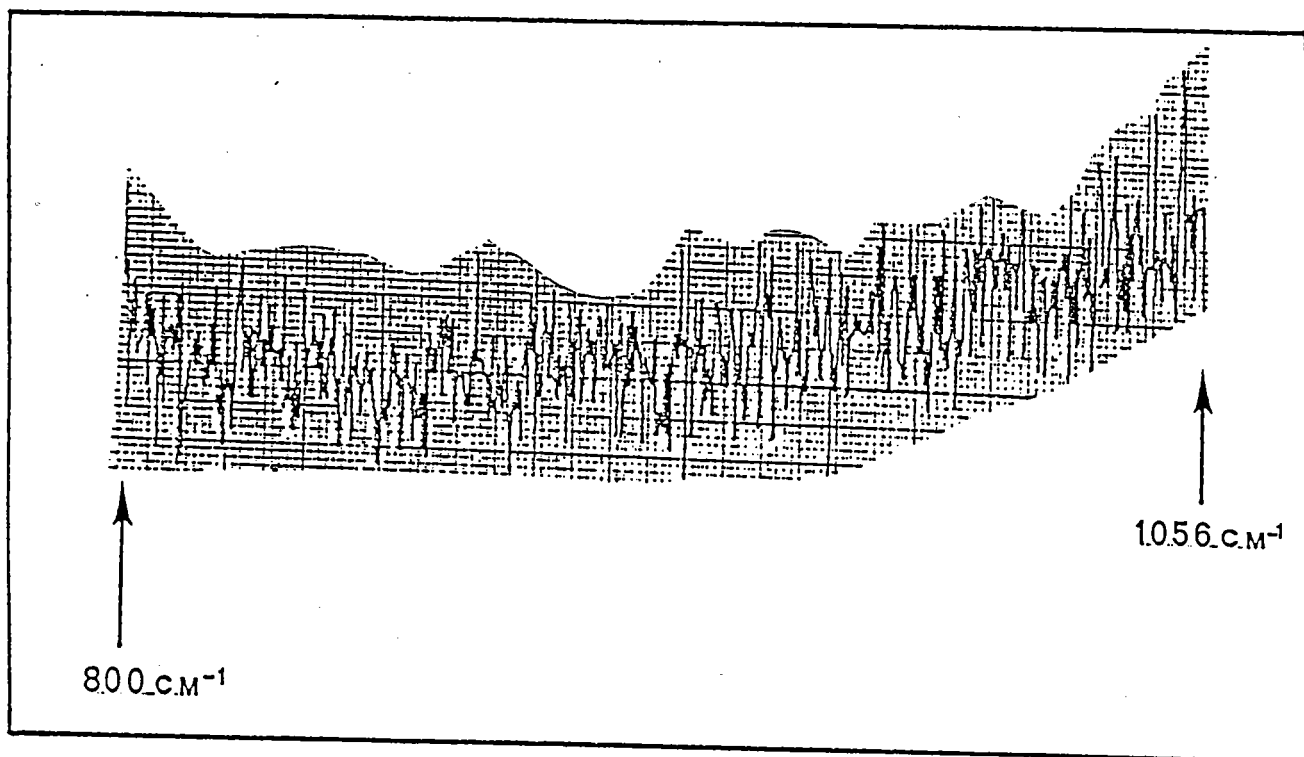


FIGURE 17 : Spectre RAMAN d'une poussière d'acier allié réalisé entre 800 et 1 050 cm^{-1} . Energie laser 0.3 W, vitesse de balayage 50 cm^{-1} , résolution spectrale 0.5 cm^{-1} .

4.2.2 Conclusion

Cette technique, très performante pour identifier les composés ayant des faibles effets de matrices, s'est avérée totalement inefficace lors des analyses de nos produits. L'échec de nos investigations est dû principalement aux phénomènes de fluorescence et à la dégradation thermique du microvolume étudié par l'absorption de l'énergie laser incidente.

4.3 Diffraction des rayons X (10) (11) (53)

Cette technique permet de connaître la structure des composés par l'étude des rayons X diffractés lorsqu'ils sont soumis à un faisceau de rayons X primaires issus d'une anticathode. Bien que simple d'emploi cette technique est quelque peu délaissée pour caractériser les échantillons comportant un grand nombre de composés.

Cependant, R.Stern (10) (11) a utilisé la diffraction des rayons X sur poudre pour identifier le chrome dans des poussières de fumées de soudage.

La condition d'existence du rayon diffracté, sous l'incidence d'un rayon de longueur d'onde λ rencontrant des plans réticulaires d'intervalle d , sous l'angle θ est déterminée par la loi de Bragg.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad n \text{ entier}$$

où θ est l'angle de réflexion, égal à la moitié de l'angle de diffraction.

On va rappeler à l'aide d'un tableau les principales caracté-

ristiques des composés susceptibles d'être présents dans les composés d'origine sidérurgique. Le tableau 9 donne les raies intenses de chaque composé, issues des fiches ASTM de référence.

| composés | source R.X. | raies caractéristiques | | | | syst.cristallin | |
|------------------------------|-------------|------------------------|------|------|------|-----------------|--------------------|
| Fe2O3 | Co Ka 1 | d | 2.46 | 1.52 | 1.47 | 6.45 | cubique |
| | | I/I0 | 100 | 100 | 100 | 20 | |
| Fe3O4 | Cu Ka 1 | d | 2.53 | 1.49 | 2.97 | 4.85 | cubique |
| | | I/I0 | 100 | 40 | 30 | 8 | |
| Cr2O3 | Cu Ka | d | 2.67 | 2.48 | 1.67 | 3.63 | hexagonal |
| | | I/I0 | 100 | 96 | 90 | 44 | |
| MgCr2O4 | Cu Ka 1 | d | 2.51 | 4.81 | 2.08 | 4.81 | cubique |
| | | I/I0 | 100 | 65 | 55 | 65 | |
| CaCrO4 | Cu Ka 1 | d | 3.62 | 2.68 | 1.83 | 4.75 | tetragonal |
| | | I/I0 | 100 | 54 | 45 | 10 | |
| PbCrO4 | Cu Ka 1 | d | 3.62 | 2.68 | 1.85 | 4.40 | orthorhombique |
| | | I/I0 | 100 | 70 | 70 | 40 | |
| MoO3 | Cu Ka 1 | d | 3.45 | 9.12 | 3.04 | 9.12 | cubique |
| | | I/I0 | 100 | 80 | 40 | 80 | |
| FeMoO4 | Cu Ka 1 | d | 2.89 | 2.98 | 2.95 | 5.69 | triclinique |
| | | I/I0 | 100 | 90 | 80 | 5 | |
| silicate d'alumi- nium | Cu Ka | d | 3.16 | 7.07 | 4.08 | 7.07 | pseudo- cubique |
| | | I/I0 | 100 | 80 | 80 | 80 | |
| FeO (CrAl)2 A3 | Ma Ka | d | 2.52 | 1.60 | 1.46 | 4.82 | cubique |
| | | I/I0 | 100 | 100 | 90 | 50 | |

Tableau 9: Principales raies de diffraction X de quelques composés susceptibles d'être présents dans les déchets sidérurgiques.

Les intensités des raies de diffraction annoncées dans le tableau 9 ne sont pas toujours retrouvées dans les spectres lors des analyses. Il faut en effet que les cristaux de la préparation soient très petits et orientés de façon aléatoire sur le support.

Le principal inconvénient de cette technique est son manque de sensibilité. Elle ne peut donc être employée que pour la recherche des composés majoritaires.

L'annexe A donne les caractéristiques de l'appareil utilisé.

4.3.1 Résultats

Une première série d'échantillons de référence est analysée tout d'abord. Ce sont par exemple $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$ et $PbCrO_4$ dont une partie seulement des spectres de diffraction est donnée par la figure 18.

On a pu ainsi constater que les écarts observés sur les plans de diffraction ne dépassaient pas 1%. Si l'on prend la distance inter-réticulaire correspondant à l'angle $30^\circ 40'$ trouvé lors de l'analyse de $PbCrO_4$, on obtient une distance égale à 3.41 Å, alors que les fiches ASTM de référence donnent une valeur de 3.42 Å.

Cependant, pour quelques plans diffractants, par exemple pour ceux correspondant aux angles $31^\circ 40'$ et $36^\circ 70'$, les intensités spectrales devraient être inversées.

Ce phénomène est dû à la répartition aléatoire des plans cristallins diffractants au sein de la poudre étudiée.

Les poussières d'acier allié et inox figure 18 montrent des spectres de diffraction semblables dont les principales raies caractérisent les oxydes de fer III et les oxydes de chrome III. Elles correspondent aux distances des plans réticulaires $d = 2.53$ et 2.98 Å pour Fe_3O_4 et $d = 2.49$ et 2.62 Å pour Cr_2O_3 .

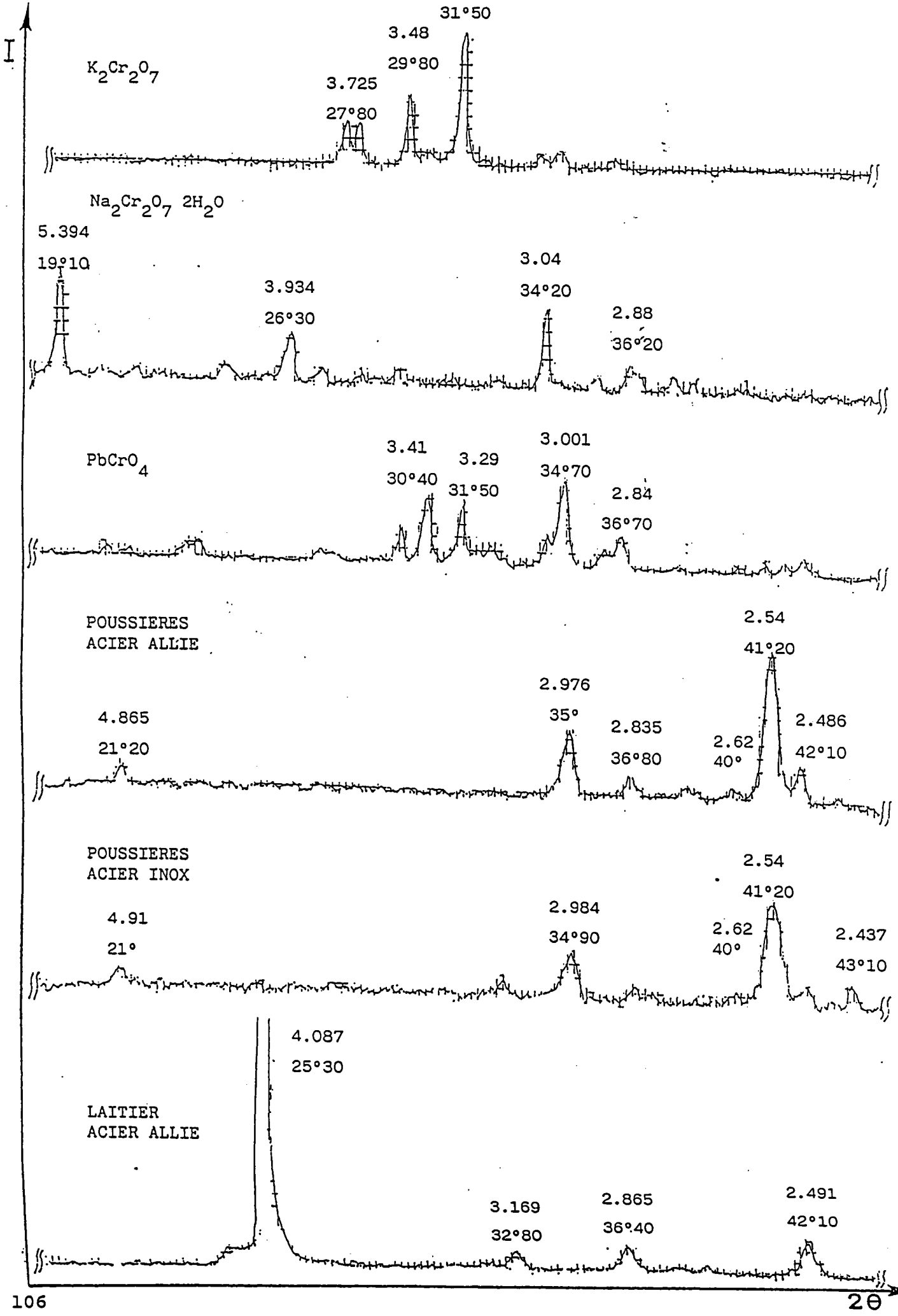


FIGURE 18 : Spectres de diffraction de quelques composés de référence et des poussières et des laitiers sidérurgiques.

Pour les laitiers, seul l'acier allié présente un spectre de diffraction exploitable, car celui de l'acier inox ne donne aucune raie de diffraction. Ceci peut s'expliquer par le manque de cristallinité de ce produit.

Quant au laitier d'acier allié, son spectre contient quatre raies attribuables à un alumino silicate de sodium ($d = 4.09, 3.16$ et 2.49\AA). Nonobstant, l'identification de ce composé est incertaine en raison de la forte inversion de l'intensité spectrale pour les raies de $d = 4.09$ et 3.16\AA (en théorie pour $d = 2.09$ $I = 80\%$, pour $d = 3.16$ $I = 100\%$). Elles auraient dû être à peu près de même intensité.

4.3.2 Remarque

Dans les spectres de diffraction du laitier d'acier allié, la raie ayant pour distance réticulaire $d = 2.49\text{\AA}$ pourrait être attribuée à un oxyde de chrome (Cr_2O_3). Mais, aucune autre raie caractéristique de ce composé n'est présente; on ne peut pas affirmer que ce composé se trouve dans le laitier.

On constate que les spectres de diffraction des produits sidérurgiques ne mettent en évidence aucune raie caractéristique d'un chromate (ou dichromate). Ceci peut être expliqué par le manque de sensibilité de la technique employée.

4.3.3 Conclusion

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique analytique qui rend possible l'identification rapide des composés majoritaires d'un échantillon. Il en résulte que l'identification des oxydes de fer s'effectue aisément (dans les poussières) alors que les produits minoritaires (tels les composés du molybdène) sont absents dans les spectres de diffraction.

4.4 Infra-Rouge à Transformée de Fourier I.R.T.F.

La technique d'analyse par infra-rouge (I.R.), longtemps utilisée en chimie organique, a vu son champ d'investigation étendu à la chimie organique avec l'arrivée sur le marché de calculateurs rapides permettant une interprétation quasi immédiate des informations obtenues à l'aide des techniques interférométriques. La spectrométrie infra-rouge a donc pu être utilisée pour la caractérisation des composés minéraux.

La spectroscopie I.R. est divisée en plusieurs domaines d'analyse spectrale. Parmi ceux-ci, les plus communément employés sont l'I.R. moyen ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) et l'I.R. lointain ($400-100\text{ cm}^{-1}$): chaque plage spectrale fournit des informations différentes sur le composé analysé mais seule la plage $4000-400\text{ cm}^{-1}$ est utilisée dans cette étude. Dans cette plage de nombre d'onde, les informations obtenues permettent de caractériser les groupes ioniques absorbant la radiation I.R. (groupe ionique présentant un certain caractère covalent), tandis que la zone allant de 400 à 100 cm^{-1} donne préférentiellement une information sur le métal et sur son état d'oxydation et principalement pour les modes de liaison métal-oxygène (120)(121)(122).

4.4.1 Origine des bandes de vibrations

L'absorption de l'irradiation I.R. par les groupements présentant un certain caractère covalent se traduit dans le spectre I.R. par des bandes d'absorption dont le nombre est défini par la théorie. Certains auteurs ont recherché à décrire et attribuer les bandes de vibrations de divers composés. F.A. Miller et al. (126) ont étudié et publié les fréquences caractéristiques de quelques anions inorganiques entre 700 et 300 cm^{-1} . Celles-ci sont répertoriées dans le tableau 10.

| anions | fréquences en cm |
|---|-------------------|
| CO ₃ ²⁻ carbonate | 680-720 |
| HCO ₃ ⁻ bicarbonate | 655-665 , 690-710 |
| SCN ⁻ thiocyanate | 425-485 |
| SiO ₃ ²⁻ métasilicate | 460-470 |
| PO ₄ ³⁻ phosphate | 540-580 |
| SO ₃ ²⁻ sulfite | 615-660 |
| SO ₄ ²⁻ sulfate | 580-670 |
| HSO ₄ ⁻ bisulfate | 570-600 |
| S ₂ O ₃ ²⁻ thiosulfate | 530-550 , 660-690 |
| Fe(CN) ₆ ⁴⁻ ferrocyanide | 580-600 |
| NH ₄ ⁺ ammonium | / |
| NO ₂ ⁻ nitrite | / |
| NO ₃ ⁻ nitrate | / |
| ClO ₃ ⁻ chlorate | 430-600 , 615 |
| ClO ₄ ⁻ perchlorate | 620-630 |
| BrO ₃ ⁻ bromate | 360-370 , 400-450 |
| IO ₃ ⁻ iodate | 310-420 |
| CrO ₄ ²⁻ chromate | 370-420 |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ dichromate | 350-380 |
| MoO ₄ ²⁻ molybdate | 320-340 |
| MnO ₄ ⁻ permanganate | 300-400 |

Tableau 10: Principales bandes d'absorption des anions inorganiques entre 700 et 300 cm⁻¹ d'après Miller et al.

De leur côté, W.D. White et al. (127) ont présenté des travaux relatifs à toute une série de spinelles normaux ou inverses pour lesquels les bandes d'absorption caractéristiques se retrouvent dans le tableau 11.

La théorie prévoit quatre bandes d'absorption en I.R. pour un spinelle de formule générale AB_2O_4 , où A est un cation divalent et B un cation trivalent.

Ces composés appartiennent au groupe de symétrie tétraédrique (Td) pour les spinelles normaux et au groupe de symétrie octaédrique (Oh) pour les spinelles inverses.

Les lettres A, B, C, D du tableau 11 indiquent les groupes ponctuels de l'édifice en fonction des cations associés dans les interstices du système cristallin.

D'autres, tels W.Scheurmann et al.(129), H.Stammreich et al. (130), M.S.Mathur et al. (131), R.Mattes et al. (132) et D.W.J.Cruikshank et al. (133) se sont intéressés à différents chromates et ont attribué aux différentes bandes d'absorption leurs vibrations correspondantes. Trois composés différents ($(NH_4)_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$) sont décrits dans le tableau 12.

Ils sont tous trois du groupe ponctuel de symétrie C_{2v} dans la notation de Schoenfliss.

Pour le dichromate de potassium, la théorie prévoit 18 bandes actives en I.R.; les lettres A_1 , B_1 , A_2 , B_2 indiquent que les vibrations mises en jeu sont non dégénérées.

| composés | ordre | A | B | C | D |
|----------------------------------|-------|-----|---------|---------|-----|
| Ni ₂ SiO ₄ | N | / | / | 380 | / |
| Al ₂ CoO ₄ | N | 680 | 562 | / | / |
| Al ₂ MgO ₄ | N | 690 | 538 | / | / |
| Al ₂ ZnO ₄ | N | 667 | 562 | 510 | / |
| Al ₂ FeO ₄ | N | 671 | 562 | 510 | / |
| Al ₂ MnO ₄ | N | 649 | 529 | 485-465 | / |
| Cr ₂ MgO ₄ | N | 645 | 535-508 | 429 | / |
| Cr ₂ NiO ₄ | N | 617 | 500 | / | / |
| Cr ₂ CoO ₄ | N | 627 | 536 | / | / |
| Cr ₂ ZnO ₄ | N | 625 | 532 | / | / |
| Cr ₂ FeO ₄ | N | 617 | 523 | / | / |
| Cr ₂ CuO ₄ | N | 602 | 521 | / | / |
| V ₂ MgO ₄ | N | 629 | 483 | / | / |
| Ga ₂ MgO ₄ | I | 617 | 469 | / | / |
| Fe ₂ CoO ₄ | I | 575 | 374 | 320 | 181 |
| Fe ₂ FeO ₄ | I | 570 | 375 | / | / |
| Fe ₂ MgO ₄ | I | 565 | 406 | / | / |
| Fe ₂ MnO ₄ | I | 550 | 392 | / | / |
| Fe ₂ NiO ₄ | I | 587 | 396 | / | 196 |
| Fe ₂ ZnO ₄ | N | 555 | 393 | 325 | 169 |
| Na ₂ MoO ₄ | N | 838 | 325 | / | / |
| Na ₂ WO ₄ | N | 835 | 320 | / | / |

Tableau 11: Principales bandes d'absorption de quelques spinelles d'après W.B. White.

| composés | | | groupe ponctuel C2v | origines des vibrations |
|--|--|--|---------------------------|-------------------------------|
| (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ | Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O | K ₂ Cr ₂ O ₇ | | |
| 567 w | 557 w sh 566 w | 556 w 566 w | A1 | vs(CrOCr) |
| 762 s 795 w sh | 771 s 799 m | 764 vs 796 ms | B1 | vas(CrOCr) |
| 884 ms | 885 ms 890 sh | 885 s 891 ms | B1 | vs(CrO ₃) |
| 906 ms | 903 ms 906 sh | 902 s 908 m | A1 | vs(CrO ₃) |
| 937 vs 955 vs | 925 s 935 vs sh 939 vs 947 vs sh 950 vs 956 vs 966 s | 924 s 934 vs 940 vs 946 vs 950 vs 956 vs 966 s | A1 ; A2 B1 ; B2 | vas(CrO ₃) |

Tableau 12: Origine des bandes de vibrations pour trois dichromates d'espèces de symétrie C2v.

légende: 0 : vibration de rotation.

v s : vibration symétrique.

v as : vibration antisymétrique.

w : faible; m : moyen; s : fort; v : très;

sh: épaulement.

L.C. Afremov et al. (133) ont présenté une compilation de spectres de composés inorganiques (pigments de peinture) dans l'I.R. moyen (1500-400). Cette compilation est présentée sous forme d'un tableau 13 permettant de visualiser les bandes d'absorption de chacun des composés et de connaître leurs recouvrements spectraux possibles.

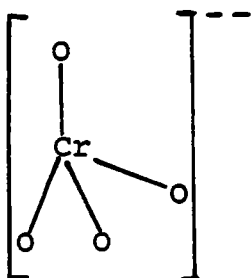
| COMPOSES | NOMBRE D'ONDE EN CM ⁻¹ | | | | | | |
|---|-----------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1100 | 1000 | 900 | 800 | 700 | 600 | 500 |
| ZnO | | | | | | | |
| TiO ₂ a | | | | | | | |
| TiO ₂ r | | | | | | | |
| BaSO ₄ | | | | | | | |
| CaSO ₄ | | | | | | | |
| CaSO ₄ .2H ₂ O | | | | | | | |
| SiO ₂ cr | | | | | | | |
| SiO ₂ am | | | | | | | |
| CaCO ₃ | | | | | | | |
| PbO | | | | | | | |
| Pb ₄ O ₅ | | | | | | | |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ .SiO ₃ | | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ .CaSO ₄ | | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ .H ₂ O | | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ .H ₂ O | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | | | | | | | |
| CrPO ₄ .H ₂ O | | | | | | | |
| PbGrO ₄ | | | | | | | |
| BaCrO ₄ | | | | | | | |
| CaCrO ₄ | | | | | | | |
| PbMoO ₄ | | | | | | | |
| SrMoO ₄ | | | | | | | |

TABLEAU 13 : Bandes d'absorption de différents composés inorganiques entre 400 et 1 500 cm⁻¹, d'après L.C. AFREMOV et al. (133).

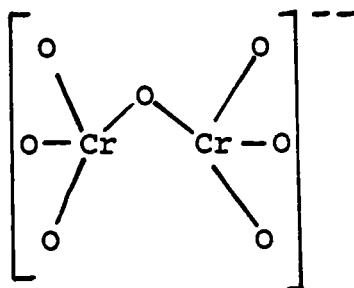
Malheureusement, ce genre de représentation des résultats des bandes ne donne ni les formes ni les intensités des bandes d'absorption caractérisant chaque composé.

De leur côté, T.R. Acciani et al. (134) ont publié une série de composés analysés par I.R.T.F. dans la gamme de nombre d'onde allant de 1500 à 100 cm^{-1} avec un appareil possédant un pouvoir de résolution de 0.25 cm^{-1} . Cette série est donnée en annexe β .

On observe que, pour un élément ayant le même état d'oxydation, plusieurs systèmes structuraux sont possibles. En effet, pour un chromate de sodium dont l'ion chromate possède une structure tétraédrique



si pour l'ion dichromate on considère la structure comme étant tétraédrique avec une liaison oxygène



Nous pouvons constater que cette différence de cristallinité entraîne des bandes supplémentaires de vibration. Les nombres d'onde d'absorbance caractéristiques pour le pont Cr-O-Cr des dichromates sont situés à 750 et 550 cm^{-1} .

Cet exemple illustre bien que le moyen I.R. donne plus d'information au sujet du groupement structural subissant la vibration

que sur l'état d'oxydation du métal. Dans l'I.R. lointain, les spectres des chromates et des dichromates sont assez similaires dans le nombre et la forme des bandes d'absorption, mais leurs localisations sont différentes (134); elles ont lieu à:

Pour les dichromates 475, 415, 360 et 200 cm^{-1} .

Pour les chromates 475, 370, 350 et 190 cm^{-1} .

Conclusion.

Cette étude bibliographique montre que la plupart des composés inorganiques absorbent dans l'I.R. moyen et lointain. Toutefois, des interférences spectrales existent entre divers composés. On va tenter d'identifier ceux-ci à l'aide de la spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier. Cette technique peut permettre de résoudre ces problèmes d'interférences spectrales grâce à l'emploi de logiciels de soustraction ou de reconstitution de spectres.

4.4.2 Principe de l'appareil (125)

Le principe de l'appareil est donné en annexe A, mais l'on peut dire que la spectrométrie I.R.T.F. utilise un interféromètre de Michelson à la place d'un monochromateur classique (réseau ou prisme) pour la spectrométrie I.R. dispersive conventionnelle.

Dans la plupart des interféromètres utilisés actuellement, le miroir mobile se déplace à grande vitesse. Ce type de système permet d'accumuler rapidement un grand nombre d'interférogrammes. Pour synchroniser l'acquisition, on emploie généralement un petit interféromètre éclairé par une lumière blanche. Le déplacement de son miroir est couplé à celui de l'interféromètre principal. Le signal correspondant au maximum de cet interférogramme sert à déclencher l'acquisition.

Les principaux avantages de l'I.R.T.F. par rapport à la technique I.R. dispersive sont abondamment décrits dans la littérature (122) (123) (124); ce sont:

- Pas de référence externe de calibrage.
- Rapidité d'analyse.
- Possibilité d'accumulation des spectres.
- Augmentation du rapport signal sur bruit.
- Très bonne résolution sur tout le domaine spectral étudié.

Ce dernier avantage permet la soustraction de spectres ou la comparaison avec des spectres contenus en mémoire lors de la recherche pour l'identification d'un composé inconnu ou présent dans une matrice (échantillon provenant de l'environnement) (135) (136).

L'obtention d'un spectre I.R. s'effectue en deux étapes: On stocke dans un premier fichier un spectre de référence ou spectre source et dans un deuxième fichier, les spectres de la source et de l'échantillon. Ceci permet de mettre en rapport les deux spectres contenus dans les fichiers pour obtenir le spectre de l'échantillon en transmission ou en absorption.

Après ces rappels sur la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, on va maintenant décrire les résultats qu'on a obtenus avec celle-ci.

4.4.3 Résultats expérimentaux.

Les résultats des différents composés de référence tels que Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, CrO_3/C , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$, et CrO_3 (présentés entre 2000 et 400 cm^{-1}) sont catalogués dans les planches 1, 2, 3. Les principales bandes d'absorption pour ces composés sont répertoriées ci-dessous.

Cr₂O₃ : 583-646 cm⁻¹

Fe₂O₃ : 463-552 cm⁻¹

Cr₂O₃/Al₂O₃ : 555-626 cm⁻¹

CrO₃ : 742-911-942-1600 cm⁻¹

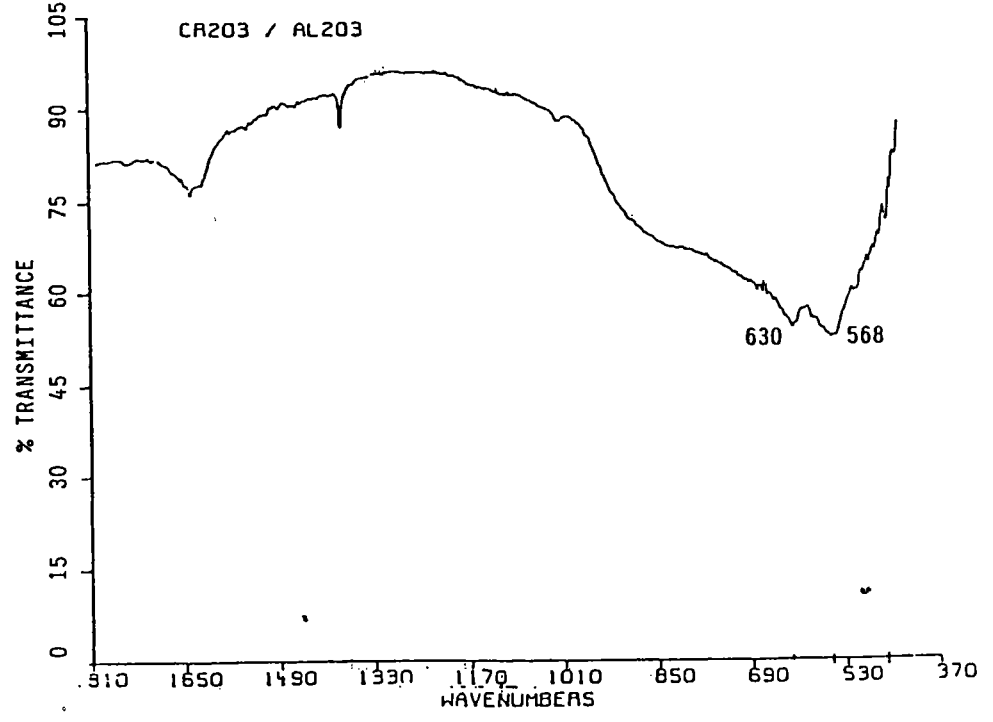
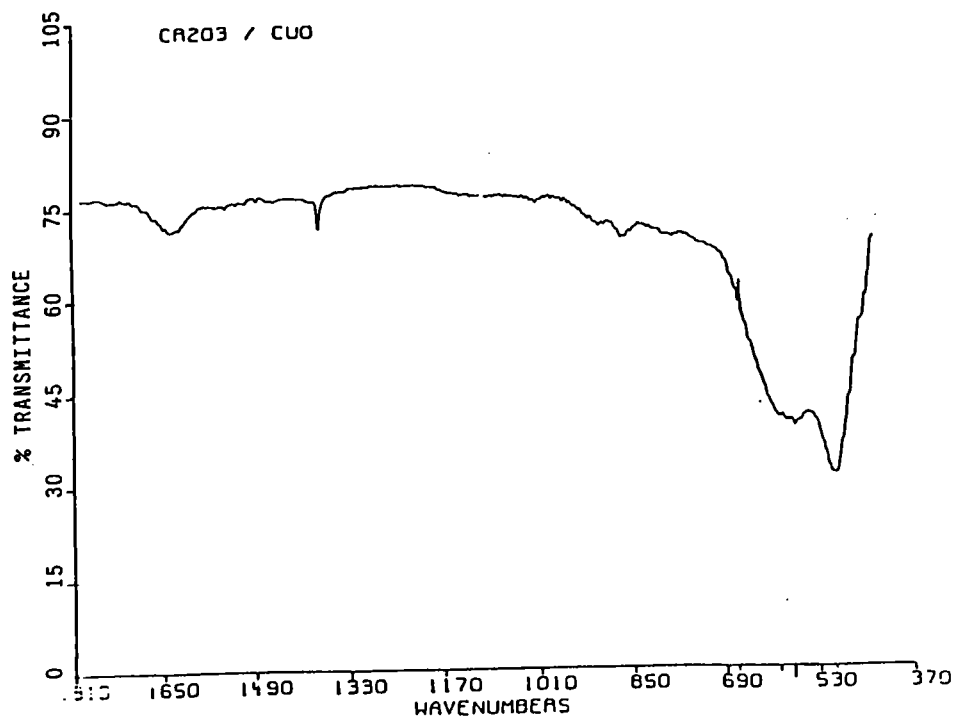
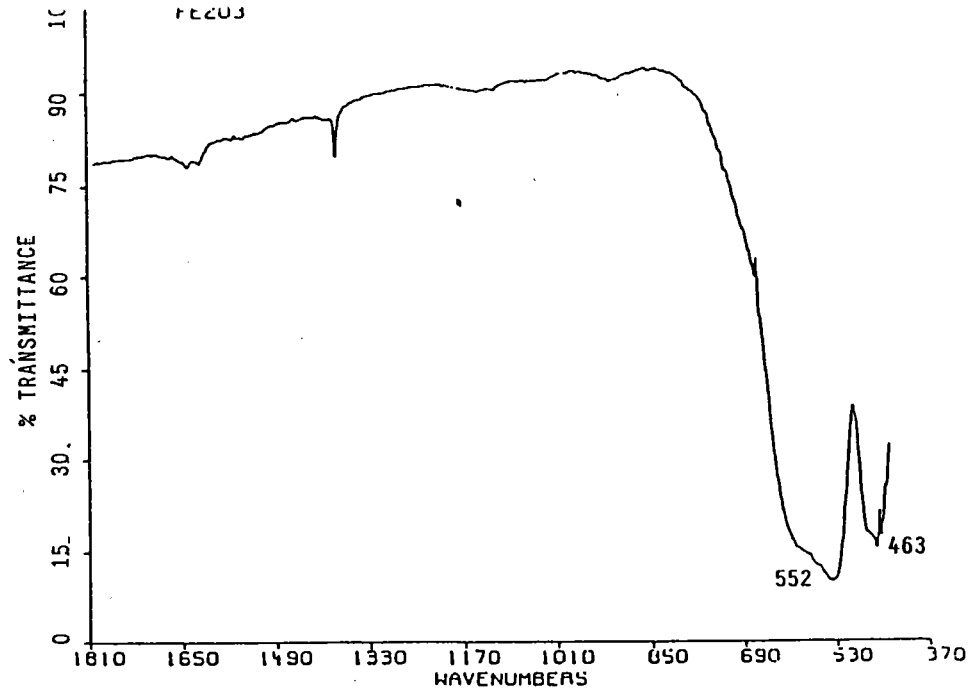
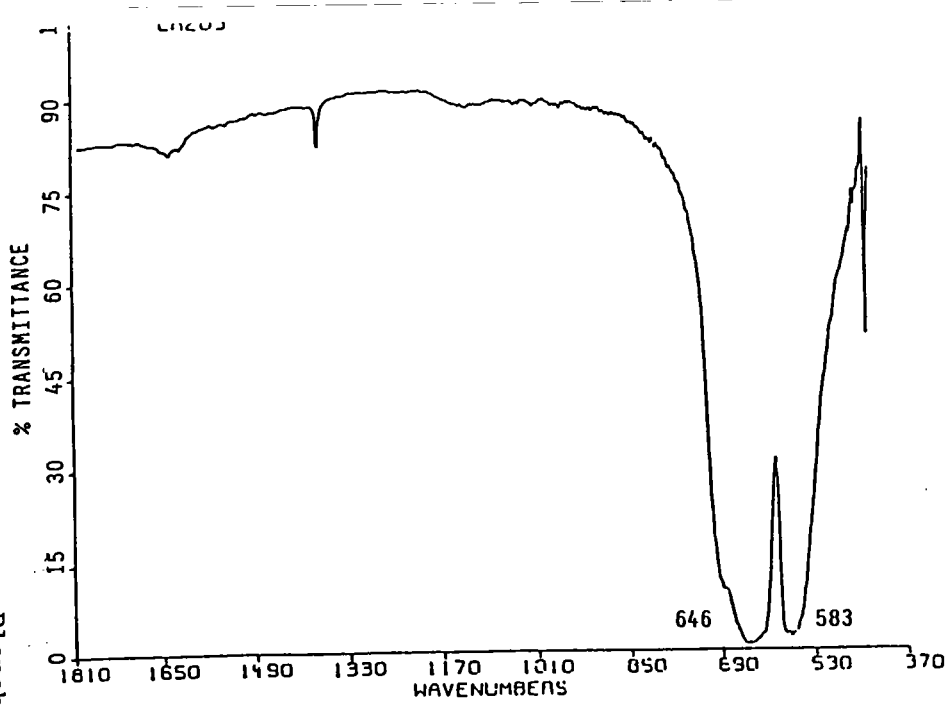
CrO₃/C : 521-708-755-895 cm⁻¹

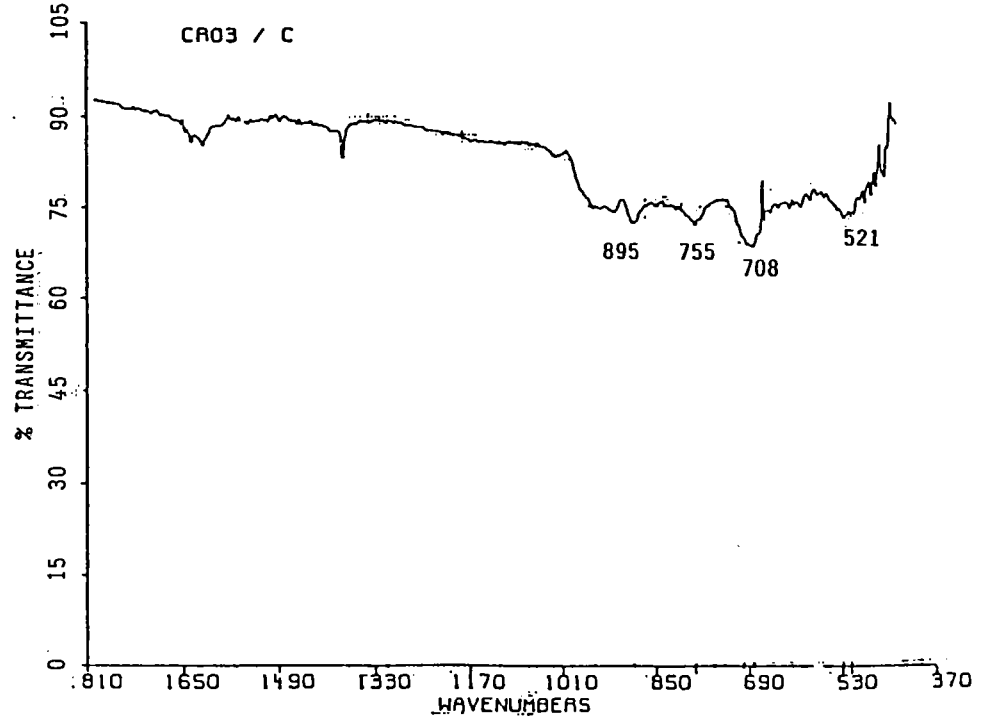
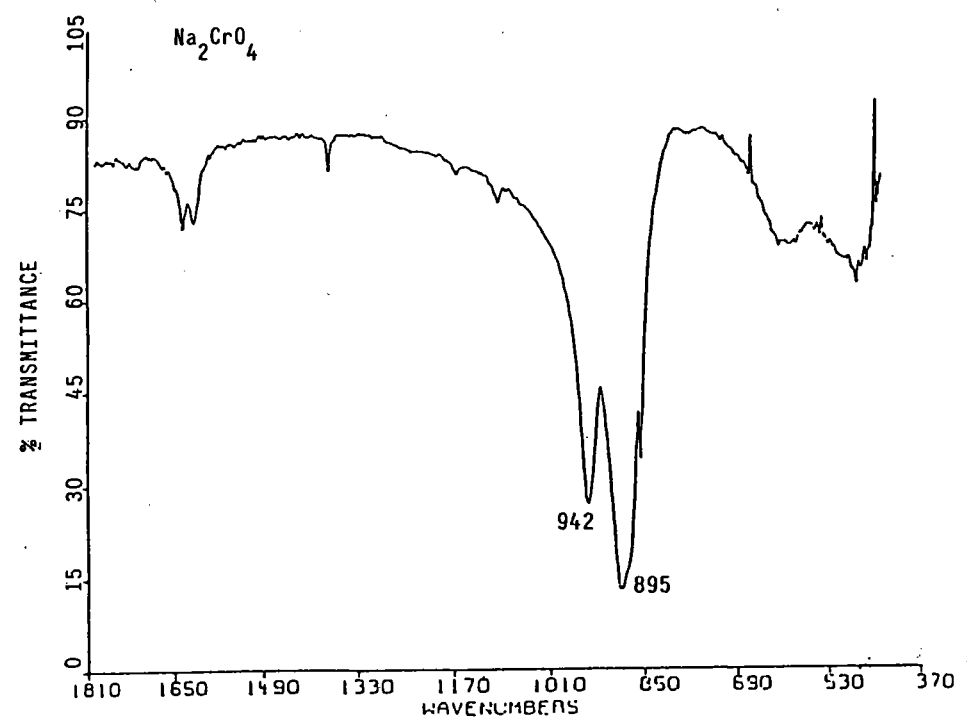
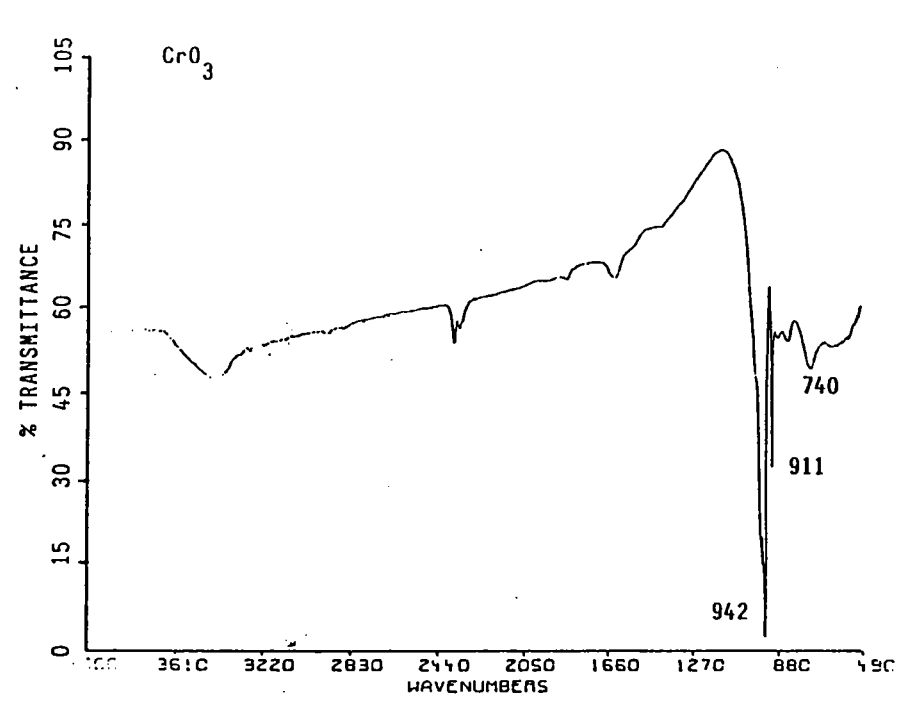
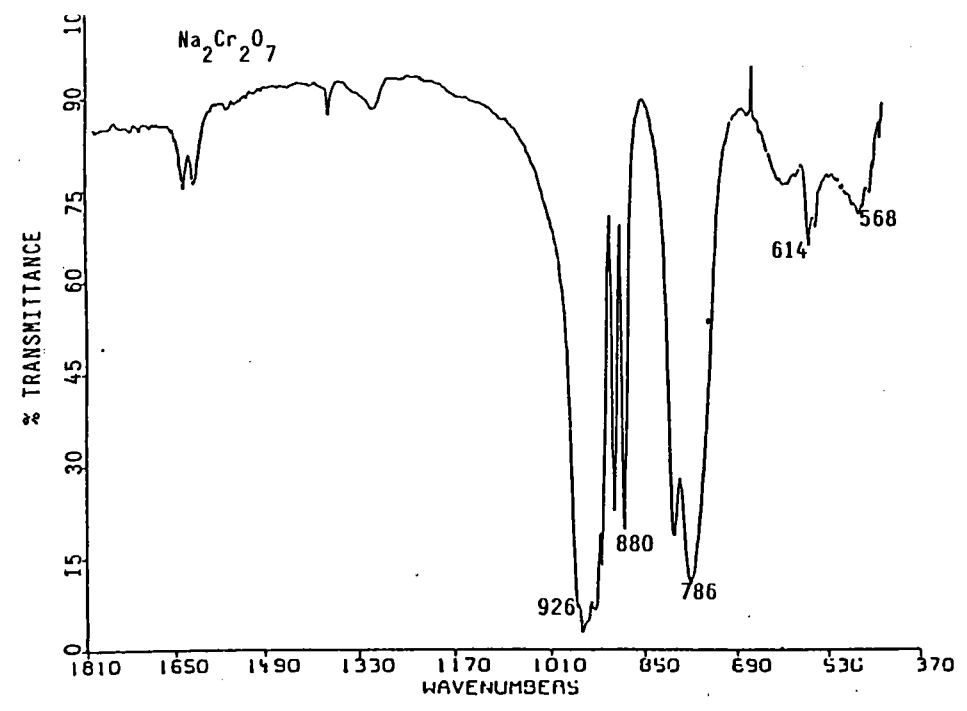
Na₂Cr₂O₇ : 568-614-786-880-926 cm⁻¹

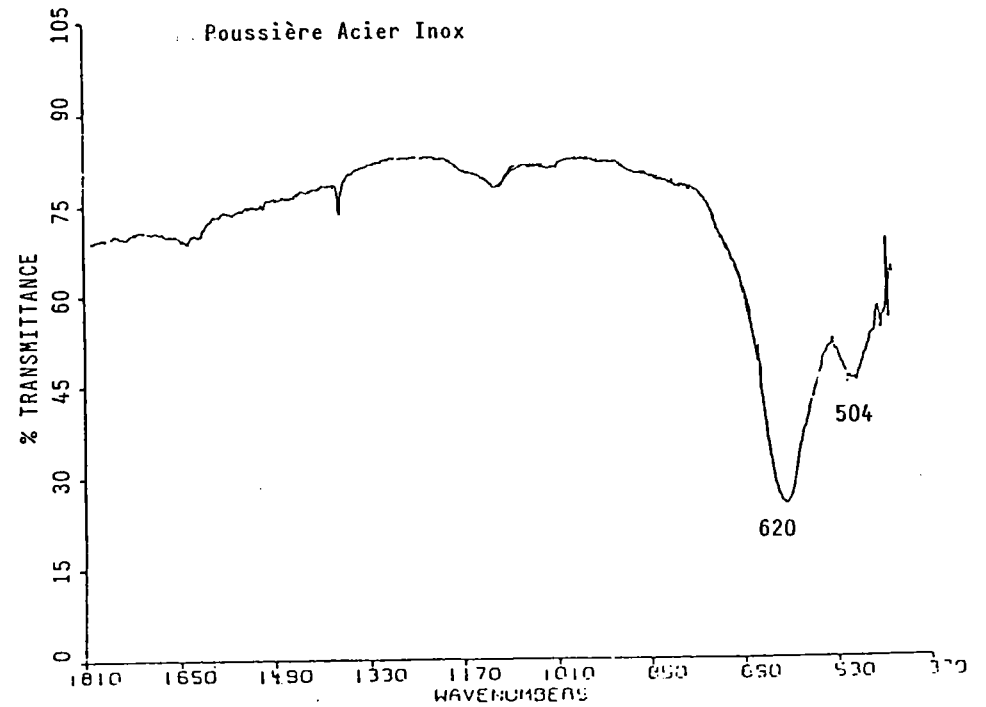
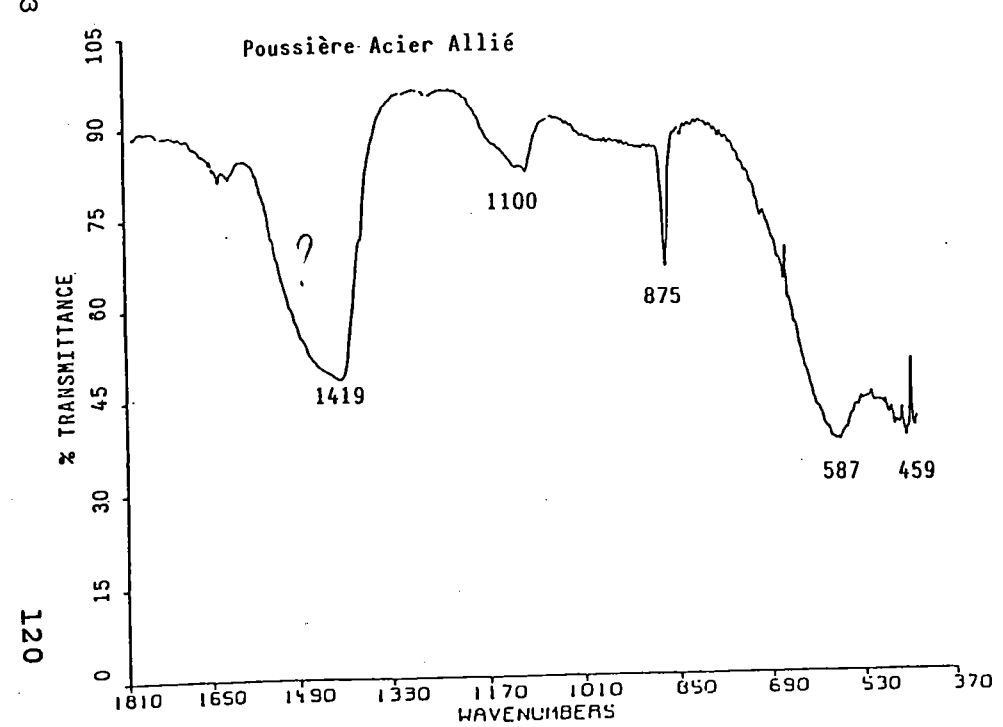
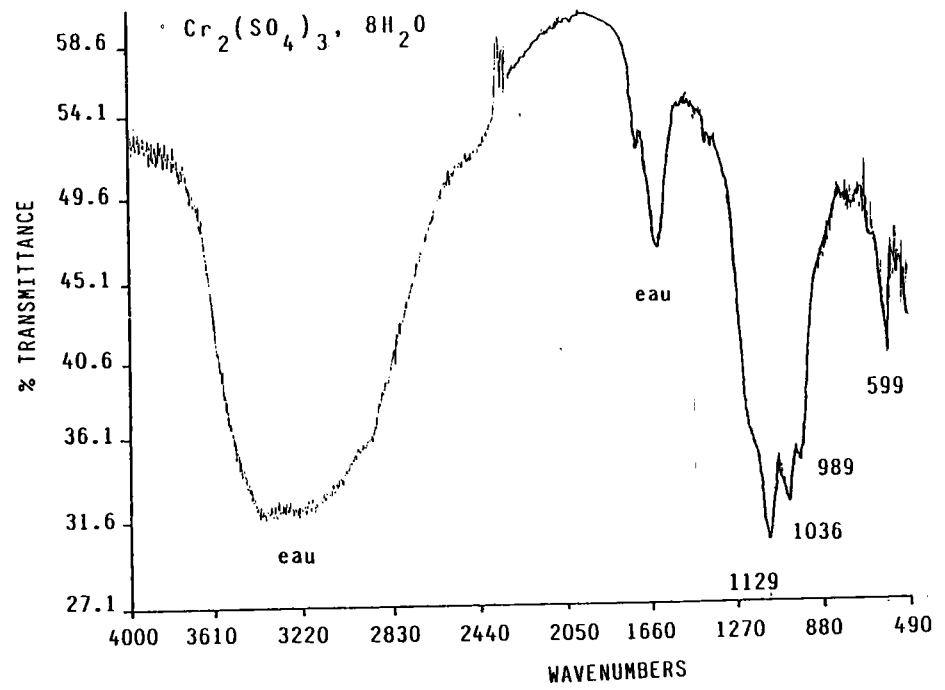
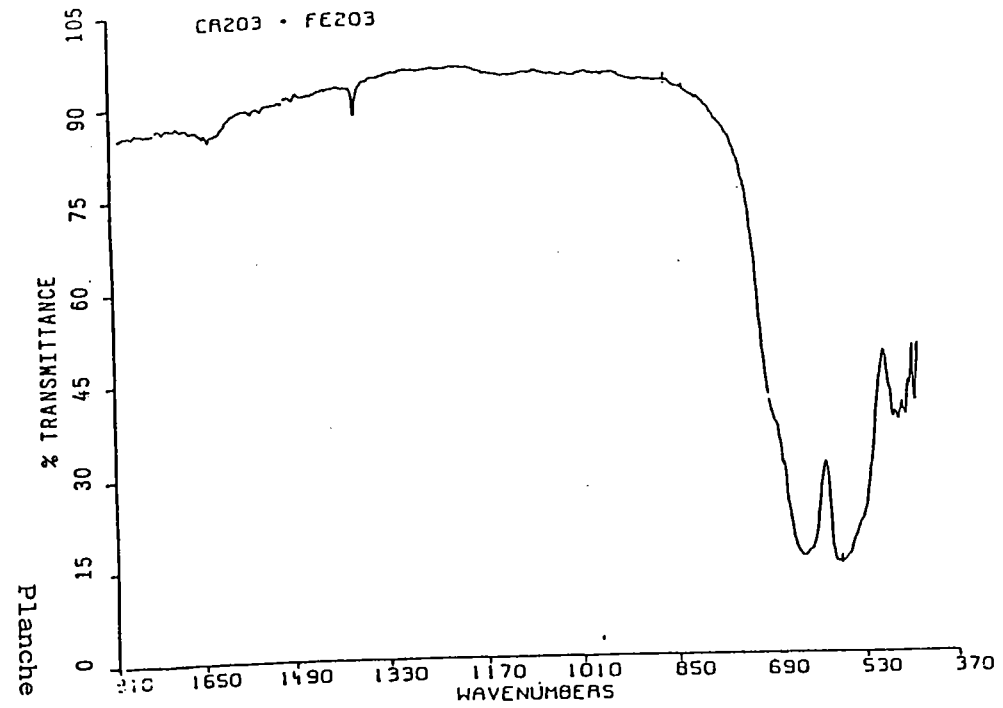
Na₂CrO₄ : 895-942 cm⁻¹

K₂CrO₄ : 880 cm⁻¹

Cr₂(SO₄)₃·8H₂O : 589-989-1036-1129 cm⁻¹







Après avoir défini les principales bandes d'absorption des composés purs, on va maintenant essayer d'identifier les composés au sein des poussières et laitiers d'origine sidérurgique.

La figure 19 montre deux spectres réalisés sur une poussière d'acier inox (figure 19a) et sur une poussière d'acier allié (figure 19b).

La poussière d'acier inox (figure 19a) présente deux bandes d'absorption intenses à 620 et 504 cm^{-1} . L'attribution univoque de ces bandes d'absorption à un composé pur ne peut pas être faite, mais elles sont sûrement dues à un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome III.

Les bandes caractéristiques d'absorption de ces deux composés se situent à 552 et 463 cm^{-1} pour Fe_2O_3 et 646 et 583 cm^{-1} pour Cr_2O_3 .

Les deux bandes du spectre de la poussière inox (figure 19a) sont probablement dues à une superposition des bandes d'absorption de ces deux composés. L'emploi de l'outil informatique pouvant aider à élucider ce genre de problème (c'est-à-dire reconstitution de spectres synthétiques, défalcation des bandes connues) ne fut d'aucun secours dans l'identification exacte de la présence de chrome III.

Par contre, cette poussière ne présente aucune bande d'absorption dans la zone caractéristique des composés du chrome VI.

La poussière d'acier allié (figure 19b), se caractérise par cinq bandes d'absorption situées à 1419, 1100, 875, 587 et 459 cm^{-1} .

De même que pour la poussière d'acier inox, les bandes d'absorption situées à 587 et 459 cm^{-1} peuvent être attribuées à un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome III. Là encore, nous

n'avons aucune possibilité pour attribuer avec certitude la contribution de chacun des différents oxydes aux bandes d'absorption obtenues.

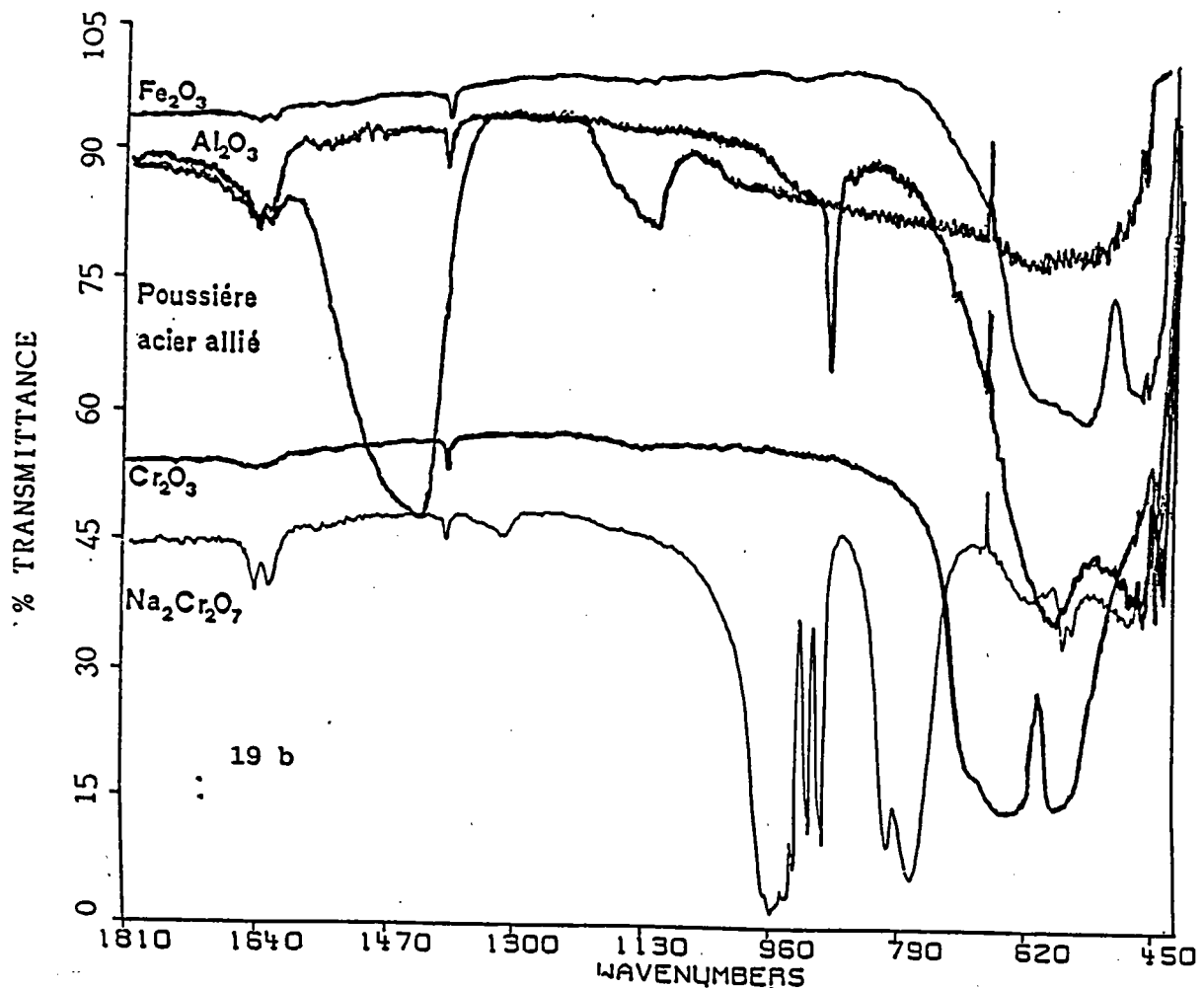
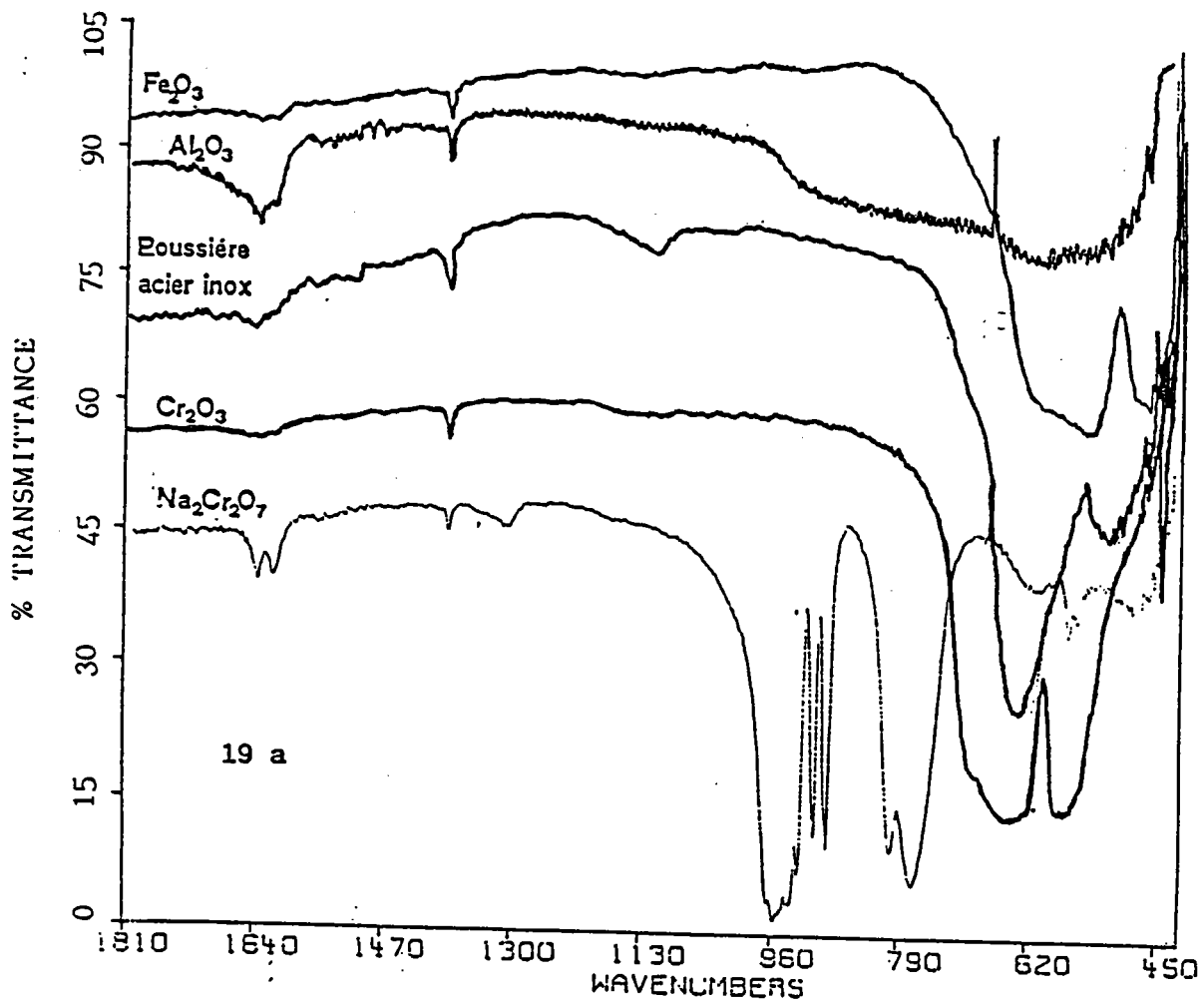


FIGURE 19 : Spectres infra-rouge à transformée de Fourier de quelques oxydes et sels de chrome et de deux poussières d'origine sidérurgique.

Les trois autres bandes caractérisant cette poussière d'acier allié sont attribuables à un composé ayant comme groupement anionique un carbonate, dont les bandes d'absorption sont à 1428, 1110 et 876 cm^{-1} d'après Afremov (133). Comme pour la poussière précédemment étudiée, aucune bande d'absorption relative à un composé de chrome VI n'apparaît dans le spectre.

Cependant, la bande d'absorption située à 1100 cm^{-1} dans les deux spectres des poussières peut être également attribuée à un composé ayant comme anion un groupement sulfate. Malheureusement, sa faible intensité et son éventuelle superposition avec une des bandes caractéristiques d'un carbonate font qu'elle ne peut être attribuée avec certitude. De plus, en ce qui concerne la poussière d'acier allié, la bande intense de 1419 cm^{-1} peut être le résultat d'une superposition de bande I.R. ou d'un artefact.

Les spectres correspondant aux laitiers d'aciers allié et inox ne sont pas donnés ici, car aucun des composés lors des analyses par spectroscopie infra-rouge n'a montré de bandes caractéristiques des composés de fer ou de chrome.

4.4.4 Conclusion

L'identification du chrome trois est difficile en présence d'oxyde de fer (composé majoritaire dans les poussières et laitiers étudiés). En effet, les principales bandes d'absorption se superposent partiellement dans le domaine des fréquences caractéristiques de chacun des composés lorsque ceux-ci sont analysés purs.

De la même manière, une ambiguïté subsistera pour l'interprétation des bandes d'absorption relative aux composés du chrome VI, lorsque les poussières ou laitiers comporteront des oxydes de silice ou de molybdène (ou molybdate) (cf tableau 13, page 113). Le procédé le plus usité pour lever ce genre d'indétermination est

la soustraction de spectres de référence. Cette technique n'est utilisable que dans l'hypothèse où la matrice est parfaitement caractérisée (nombre de composés, concentration de chacun d'eux,...) lorsque l'on désire connaître l'influence de celle-ci sur la position et l'intensité des bandes d'absorption des produits étudiés. Cette méthodologie ne peut pas être employée sur des poussières brutes (manque d'informations sur la matrice).

Une autre possibilité d'identification des oxydes de chrome serait d'étudier les composés entre 1800 et 100 cm^{-1} pour obtenir la forme complète des bandes d'absorption. Là encore, des superpositions de bandes existent dans cette plage de nombre d'onde (400-100 cm^{-1}) et l'on est de nouveau confronté au manque d'information concernant la matrice. En outre, pour réaliser cette étude, un changement de la lame séparatrice et du détecteur est obligatoire.

Pour ces raisons, l'I.R.T.F. ne nous semble pas appropriée pour l'identification des oxydes et sels de chrome, quelque soit leurs états d'oxydation dans les poussières et laitiers d'origine sidérurgique.

L'obtention de spectres exploitables n'a pu être faite que par une diminution des produits à analyser dans les pastilles de KBr (la concentration de 3 mg relevée dans la littérature a été abaissée à 0.2mg). A une concentration de 1 % (3mg) des composés dans les pastilles de KBr, aucune radiation infra-rouge n'atteignait le détecteur lors des analyses des poussières et laitiers d'origine sidérurgique.

4.5 Spectroscopie photo-électronique ou E.S.C.A. (18) (19) (44) (46)

La matière à analyser est bombardée avec un flux de photons X d'énergie connue. On éjecte ainsi des électrons dont l'énergie

cinétique est représentative de l'élément analysé. En première approximation, d'après le principe de conservation de l'énergie, nous pouvons écrire la relation suivante:

$$E_{cin} = h\nu - E_L$$

où E_{cin} , $h\nu$, et E_L sont respectivement les énergies cinétiques de l'électron éjecté, des photons X primaires et de liaison de l'électron éjecté. Tant que $E_L < h\nu$, on peut étudier les électrons issus des niveaux atomiques ou moléculaires.

Ces niveaux internes sont légèrement perturbés par les liaisons chimiques auxquelles prennent part les atomes. La mesure de la variation d'énergie des photopics permet d'évaluer l'environnement chimique de l'atome observé, donc son état d'oxydation.

Cette variation d'énergie, en ce qui concerne le chrome, est de l'ordre de 5 eV lorsque celui-ci passe de son état d'oxydation zéro à son état d'oxydation six (60).

Une des principales limitations de l'E.S.C.A. réside dans son manque de sensibilité (concentration > 1000 ppm). De plus, le recouvrement partiel des courbes gaussiennes représentant les photopics gêne le calcul des concentrations relatives de l'élément analysé si la résolution spectrale de l'appareil est supérieure à 2 eV. Le déplacement des énergies de liaison entre le chrome trivalent et le chrome hexavalent est de 3 eV.

Les énergies de liaison des photons électrons d'état quantique $2P_{3/2}$ de quelques oxydes et sels de chrome sont donnés ci dessous. Ces résultats proviennent des travaux de Wagner et al. (60); ils ont été obtenus avec comme référence le cuivre (photon électron d'état quantique $2P_{3/2}$).

| composés | énergie en eV (2P3/2) |
|-----------|-----------------------|
| Cr | 575 |
| Cr2O3 | 576-576.5 |
| CrCl3 | 577.2-577.6 |
| Cr2(SO4)3 | 578.6 |
| K2Cr2O7 | 579.2-579.8 |
| K2CrO4 | 579.3 |

4.5.1 Résultats

Le spectre présenté dans la figure 20 correspond à l'analyse élémentaire de la poussière d'acier inox. La référence utilisée pour le calibrage des énergies cinétiques des photons électrons émis lors des analyses des différents composés s'effectue dans tous les cas par rapport aux photons électrons des atomes de carbone (1s) d'énergie cinétique 284.6 eV.

Les éléments mis en évidence pour les deux poussières sont : Fe, Mn, Cr, Zn, Pb, Na, K, Si, S, F, Cl, O et C.

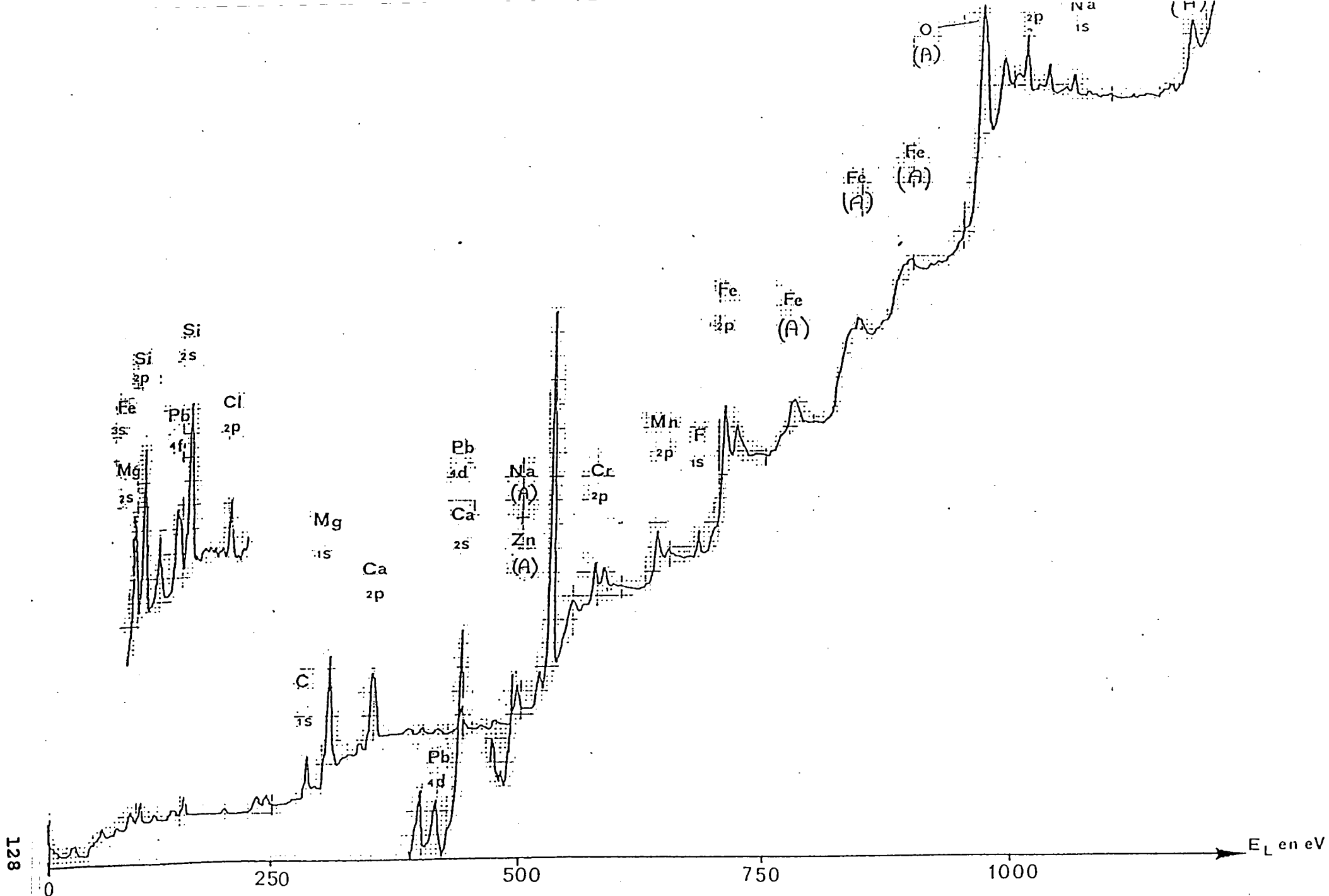


FIGURE 20 : Spectre ESCA de la poussière d'acier-inox - Photon électron incident K de l'aluminium - Abrasion ionique 4 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 1mn.

De plus, la poussière d'acier allié contient une quantité plus importante en Zn, C, Cl, Si et S.

Les principaux éléments (Fe, Mn, Zn, Cr) sont dans des états d'oxydation +3 pour Fe, Mn, Cr, tandis que le zinc est dans son état d'oxydation +2.

Les énergies de liaison des photons électrons permettant cette caractérisation sont :

| | |
|-----------------------------|----------------|
| - pour le fer (2P3/2) | E1 = 717.8 eV |
| - pour le manganèse (2P3/2) | E1 = 643 eV |
| - pour le zinc (2P3/2) | E1 = 1022.5 eV |

En ce qui concerne le chrome, les énergies de liaison des photons électrons du niveau 2P3/2 sont égales à 577.6 eV (poussière d'acier allié) et à 577.9 eV (poussière d'acier inox).

Il s'agit là de valeurs intermédiaires relevées lors des analyses d'un composé de référence (CuCr_2O_4) entre le chrome III et VI.

Les énergies de liaisons des photons électrons correspondent à un composé de chrome III fortement hydroxylé.

En effet, si l'énergie de liaison des électrons 1s des atomes d'oxygène est égale à 530.2 eV quand ceux-ci sont dans la forme O^{--} , pour les échantillons de poussières d'acier inox et allié, elle est égale à 532 eV (ion OH^-). Dans ces deux échantillons, l'énergie de liaison des électrons (2P3/2) du soufre est de 170 eV, ce qui correspond à l'espèce sulfate.

La figure 21 représente le spectre des photons électrons du chrome lors de la recherche de ses états d'oxydation.

Les résultats des analyses du laitier d'acier allié montrent la présence des éléments Si, Ca, K, O et Mg (sous forme de trace).

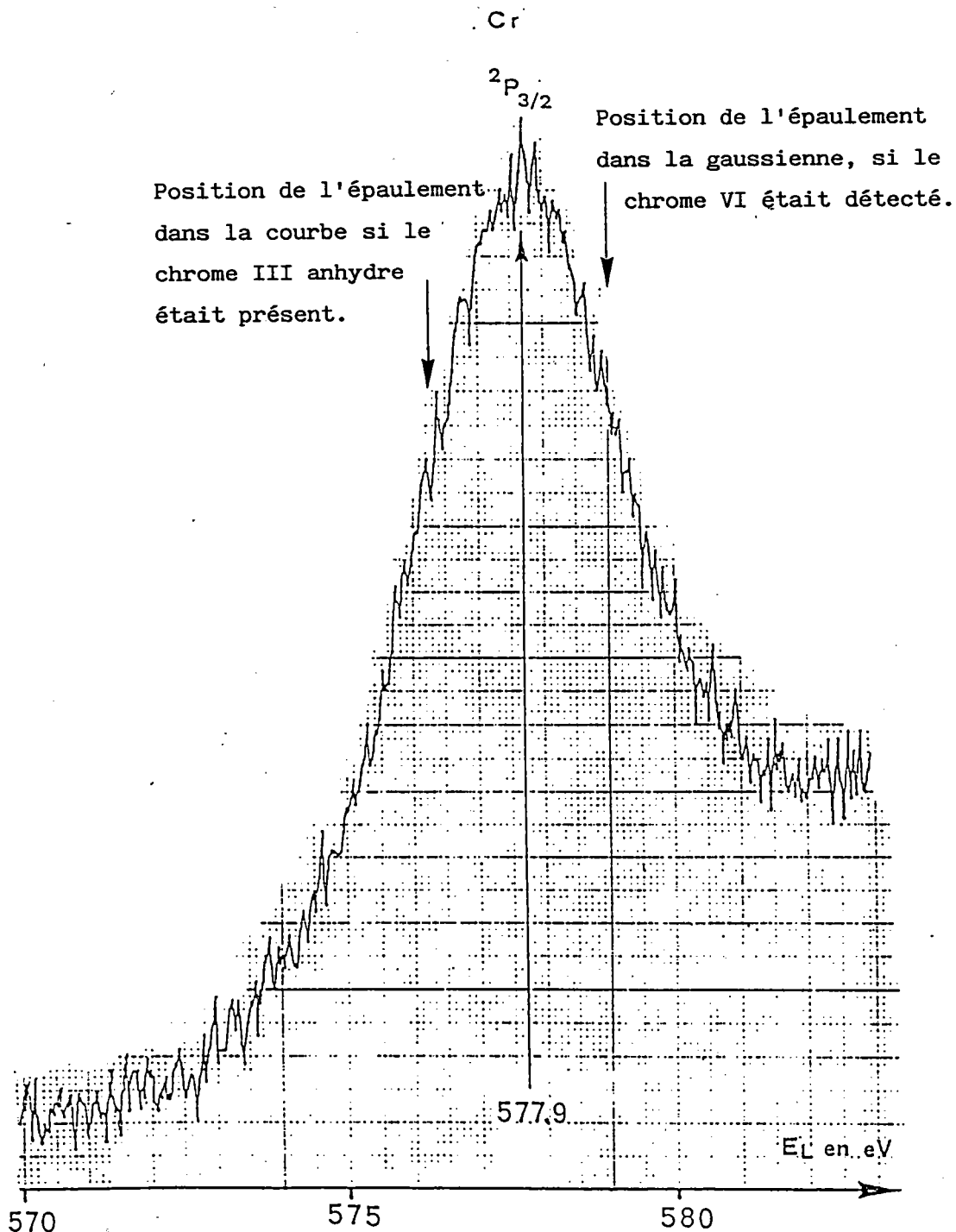


FIGURE 21 : Détermination des états d'oxydation du chrome (spectre ESCA)

4.5.2 Conclusion

Les résultats E.S.C.A. confirment ceux obtenus par la diffraction des rayons X, à savoir que les deux principaux éléments

contenus dans les poussières d'acier inox et allié (Fe et Cr) sont dans leur état d'oxydation +3. Toutefois, là encore, aucune information relative à la présence du chrome dans son état d'oxydation VI n'est obtenue. Ceci peut être dû, comme pour les techniques précédemment décrites à leur manque de sensibilité.

Pour les échantillons de laitiers, aucun élément caractéristique des aciers élaborés (Fe, Cr, Mn, Zn) n'est mis en évidence. Ceci peut être expliqué par l'hétérogénéité des composés étudiés et par les faibles concentrations de ces éléments (en théorie) dans ces échantillons.

4.6 Analyse des composés d'origine sidérurgique par LAMMA

Les poussières prélevées au niveau des systèmes d'épuration des gaz ainsi que les laitiers sont caractéristiques de l'élaboration des aciers inox et alliés.

La principale caractéristique physique visible des poussières et des laitiers est leur taille granulométrique.

En effet, pour les poussières, celle-ci est très inférieure à 5 μm et est de l'ordre de 2 μm pour 80% d'entre elles (visualisation à l'aide du microscope du spectromètre de masse).

Par contre, pour les laitiers, cette taille est largement supérieure à 5 μm , et un broyage manuel de ceux-ci dans un mortier en agate est nécessaire afin d'assurer une plus grande homogénéité de ce composé.

L'étude de ces différents composés se divise en deux parties:

-L'analyse élémentaire des poussières et laitiers d'origine sidérurgique.

-L'analyse des états d'oxydation du chrome.

4.6.1 Résultats

L'analyse élémentaire des poussières et des laitiers est représentée sous forme d'histogramme par le tableau 13. Ceux-ci ont été réalisés avec une cinquantaine de spectres tant en ions positifs que négatifs.

Ceux de la partie gauche du tableau 13 représentent les spectres d'ions positifs et ceux de la partie droite les spectres d'ions négatifs. Ces histogrammes sont représentés par deux données qui sont:

- L'intensité moyenne des éléments dans les spectres de masse (partie noire).

- Reproductibilité moyenne des éléments dans les spectres de masse (partie claire).

Aucun histogramme d'ions négatifs n'est montré pour les laitiers d'acier inox et allié, en raison de la faible reproductibilité des ions clusters pour les éléments nous intéressant plus particulièrement, c'est-à-dire le fer et le chrome.

Pour les poussières, on constate que les éléments caractéristiques des aciers alliés sont présents (Fe, Cr, Co, Mn, V) et que leur reproductibilité est de l'ordre de 100%.

La différence qui existe entre les histogrammes des poussières d'acier inox et allié réside dans les intensités ioniques supérieures du cobalt et du nickel pour l'acier inox. Cette augmentation était prévisible car les concentrations de ces éléments dans ces sortes d'acier sont différentes.

Pour les laitiers, les éléments majoritaires sont différents de ceux des poussières. On constate une augmentation de la

concentration en silice et en barium.

Mais la différence fondamentale entre les poussières et les laitiers se situe au niveau des éléments métalliques caractéristiques d'un acier allié ou inox.

Pour l'acier allié, on peut constater l'absence des éléments tels le vanadium, le manganèse, le cobalt, le nickel et la présence en faible concentration du fer et du chrome.

Pour l'acier inox, seuls les éléments cobalt et nickel sont absents des histogrammes. Le chrome bien que présent l'est en faible concentration.

Les histogrammes de la partie droite du tableau 13 représentent les ions clusters obtenus lors de l'analyse en spectres d'ions négatifs.

IONS POSITIFS

IONS NEGATIFS

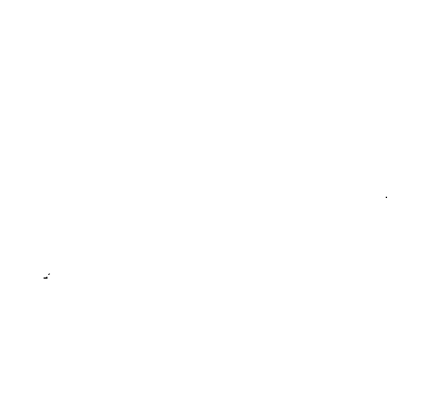
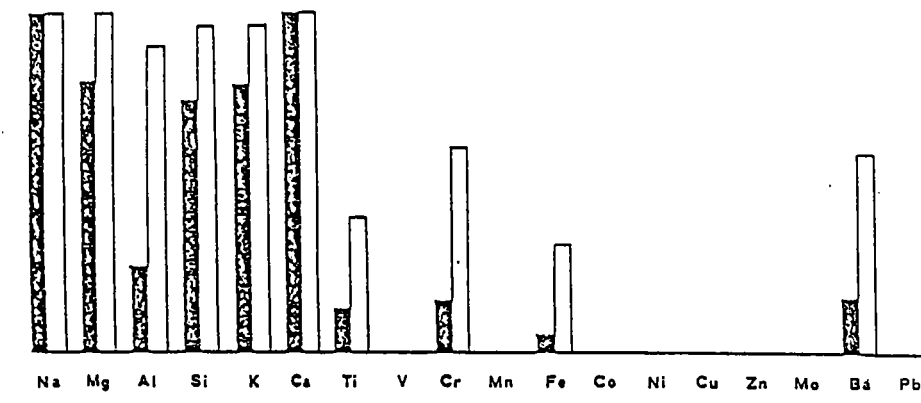
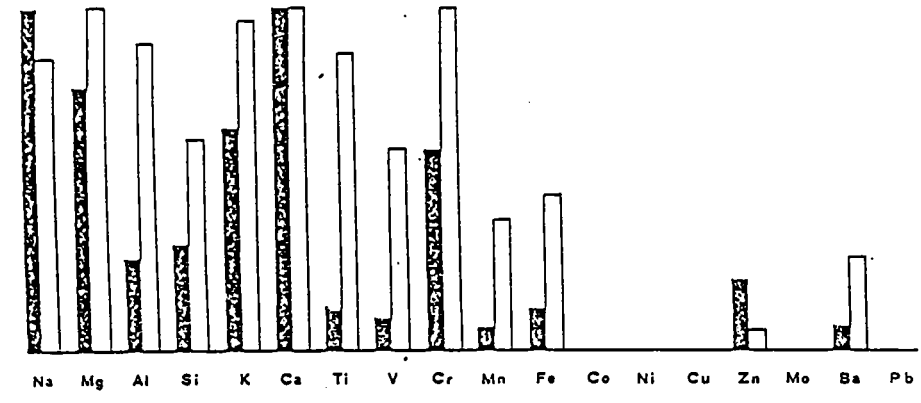
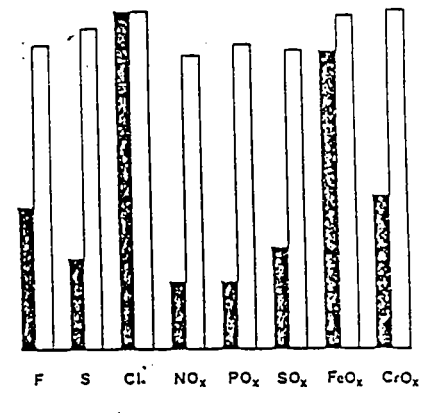
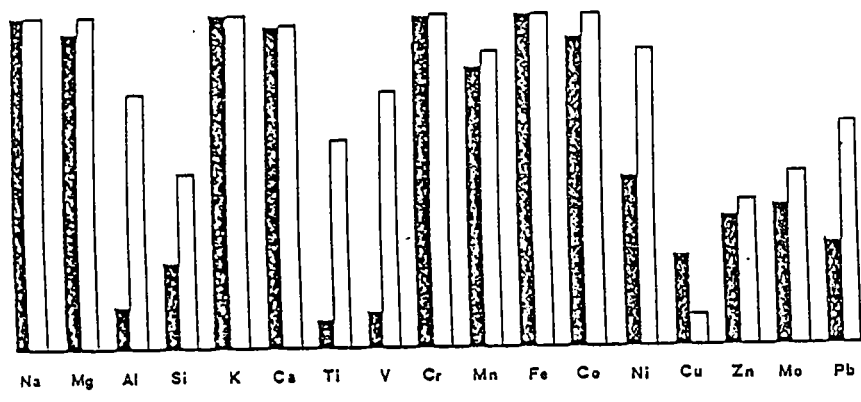
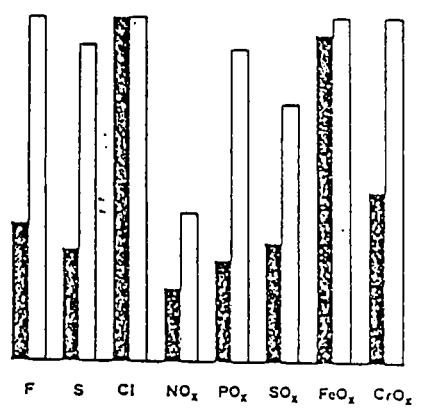
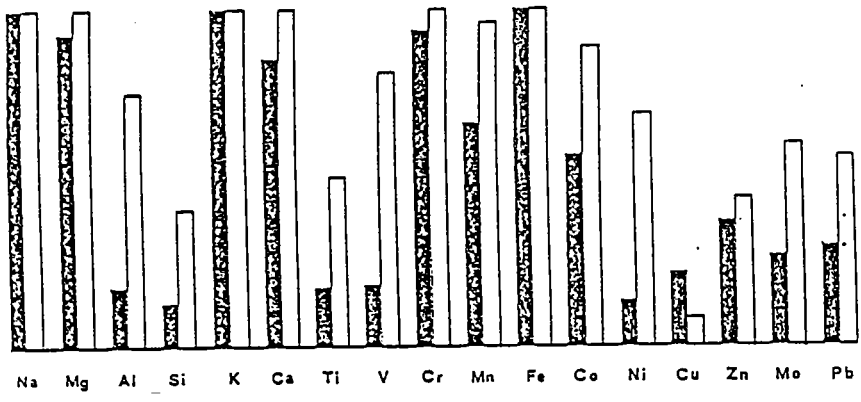


TABLEAU 13 : histogramme des spectres d'ions positifs et négatifs

- a) Poussières Acier inox
- b) Poussières Acier Allié
- c) Laitier Acier Allié
- d) Laitier Acier inox

A côté des éléments électronégatifs tels le fluor, le chlore et le soufre, on a les ions clusters représentatifs des sulfates, nitrates et phosphates de la forme SO_x^- , NO_x^- et PO_x^- où x varie de 1 à 3 pour les nitrates et de 1 à 4 pour le sulfate et le phosphate.

De même, le fer et le chrome donnent des ions clusters caractéristiques lorsque ceux-ci sont associés à l'oxygène. Pour le fer, on peut sans ambiguïté dire qu'il se trouve dans sa forme chimique la plus stable, c'est-à-dire à son état d'oxydation trois (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4) dont les ions clusters sont FeO^- , FeO_2^- et FeO_3^- (68). En effet, il nous est impossible d'identifier l'un ou l'autre des composés, car ils ont tous deux les mêmes images spectrales.

Pour le chrome, les ions clusters négatifs caractéristiques des composés oxygénés sont CrO^- , CrO_2^- et CrO_3^- (113). Après avoir déterminé la forme sous laquelle les deux composés majoritaires (fer et chrome) sont associés, nous allons maintenant essayer d'identifier les états d'oxydation du chrome dans les différents déchets d'origine sidérurgique.

4.6.2 Identification des états d'oxydation III et VI du chrome

La caractérisation des états d'oxydation du chrome ne peut être réalisée à partir d'histogrammes moyens, mais au contraire par une étude systématique de chaque spectre d'ions négatifs.

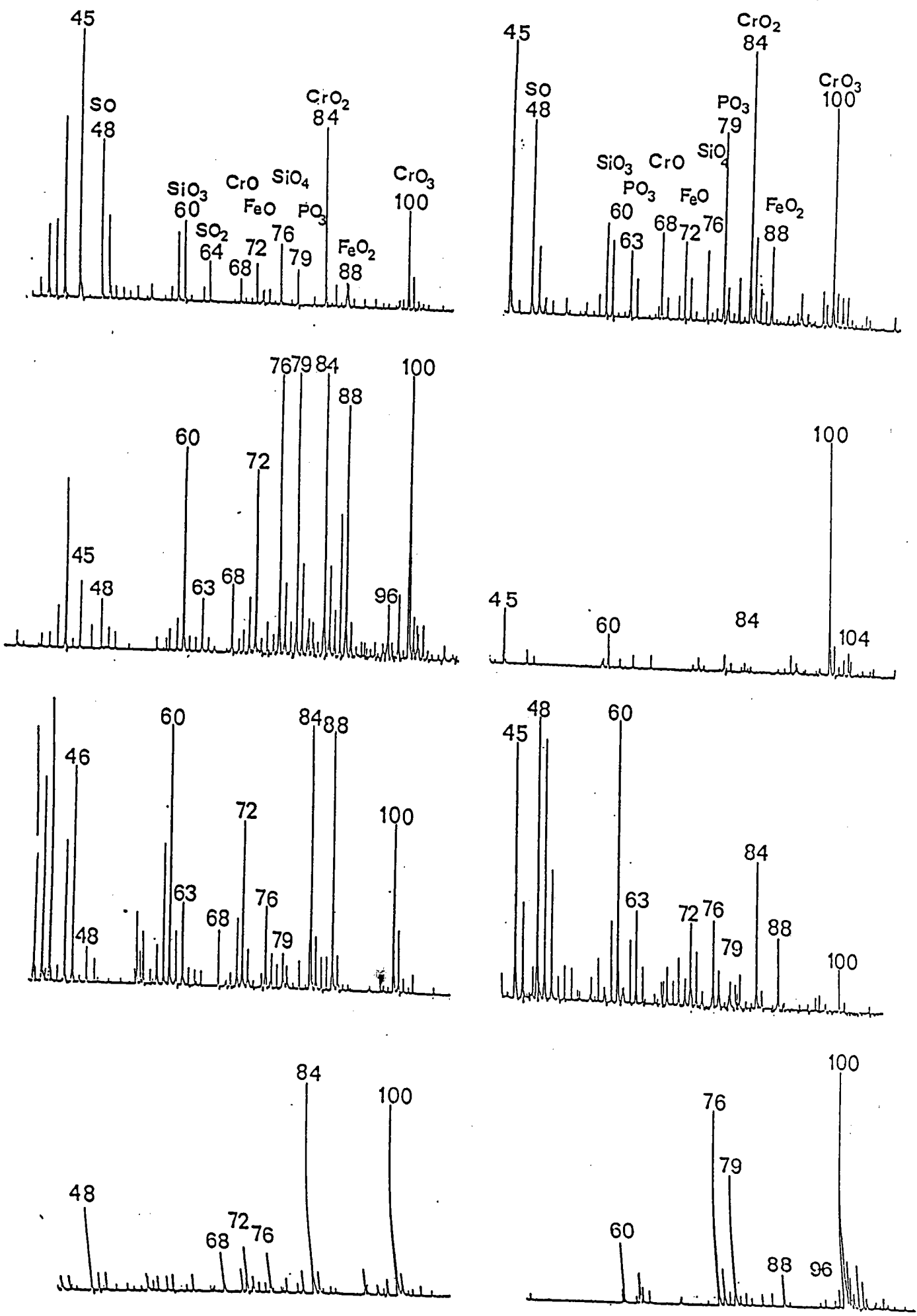
Cette étude consiste dans le calcul des rapports d'intensité relative du premier groupe d'ions clusters oxygénés du chrome, c'est-à-dire CrO^- , CrO_2^- et CrO_3^- .

La figure 22 montre quelques spectres de masse d'ions négatifs de deux poussières issues de l'élaboration d'un acier allié et d'un acier inox. Les ions présents dans ces différents

spectres sont caractéristiques d'une association d'éléments tels que Fe, Cr, S, N, P... à des atomes d'oxygène. Ils sont de la forme FeO_x^- , CrO_x^- , SO_x^- et PO_x^- , avec $x > 1$.

La détermination des états d'oxydation du chrome s'est effectuée sur une centaine de spectres d'ions négatifs pour chaque composé analysé. En appliquant la méthodologie définie à partir des résultats obtenus avec les divers composés purs ou sur matrice, il ressort que:

Les spectres de masse d'ions négatifs des deux poussières analysées ainsi que le laitier d'acier inox permettent l'identification des états d'oxydation du chrome, tandis que ceux obtenus lors des analyses du laitier d'acier allié ne l'autorisent pas, ceci en raison de l'absence des ions clusters CrO_n^- caractéristiques.



137 FIGURE 22 : Spectres d'ions négatifs des poussières d'acier inox (a) et d'acier allié (b), réalisés à l'aide de la microsonde à impact laser LAMMA.

Les calculs d'intensités relatives effectués sur les spectres d'ions négatifs des deux poussières et relatifs aux ions CrO_2^- et CrO_3^- sont répertoriés dans les tableaux 14 et 15.

De plus, sur ces tableaux est reportée la coïncidence de la présence des ions clusters SO_x^- ($x=1$ à 4) caractéristiques des ions sulfates avec celle de l'ion CrO_4^- .

En effet, cette coïncidence pourrait être attribuée à la présence de sulfate de chrome plus ou moins hydraté, puisque seuls les sels de chrome hydratés (dont le sulfate) mettent en évidence cet ion CrO_4^- .

Ainsi, il apparaît clairement que le rapport d'intensité $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$ compris entre 0.1 et 0.3 peut être affecté soit au chrome VI, soit à des sels de chrome III hydratés, dont le plus probable est le sulfate $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (en I.R. bande SO_4^- à 1100 cm^{-1} , présence de S- sous forme SO_4^- en E.S.C.A. et en LAMMA SO_x^- et CrO_4^-).

De même, les rapports d'intensité des ions $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$, lorsqu'ils varient de 0.3 à 0.7, peuvent être attribués à un composé de chrome III hydraté.

Le fait de chauffer le sulfate de chrome hydraté, par exemple (4 heures à 400°C) entraîne une modification du rapport d'intensité des ions $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$.

En effet, ce rapport, égal à 0.2 pour $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ passe à 0.41 quand le sulfate est deshydraté.

Pour les rapports d'intensité supérieurs à 0.7, l'empreinte spectrale des ions clusters CrO^- , CrO_2^- , CrO_3^- et CrO_4^- permet dans la plupart des cas de déterminer l'état d'oxydation du chrome majoritaire dans la particule analysée.

| $ICrO_2^- / ICrO_3^-$ | 0.1-0.3 | 0.3-0.5 | 0.5-0.7 | 0.7-0.9 | 0.9-1.1 | 1.1-1.3 | 1.3-1.5 | 1.5-1.7 | 1.7-1.9 | 1.9-2.1 |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Nombre total de spectres | 14 | 6 | 5 | 11 | 30 | 9 | 3 | | 5 | 9 |
| dont Spectres avec CrO_4^- | 7 | 3 | 2 | 7 | 11 | 1 | | | | |
| Spectres avec $CrO_4^- + SO_4^{2-}$ | 2 | 3 | 1 | 7 | 11 | 1 | 8 | | 3 | 7 |

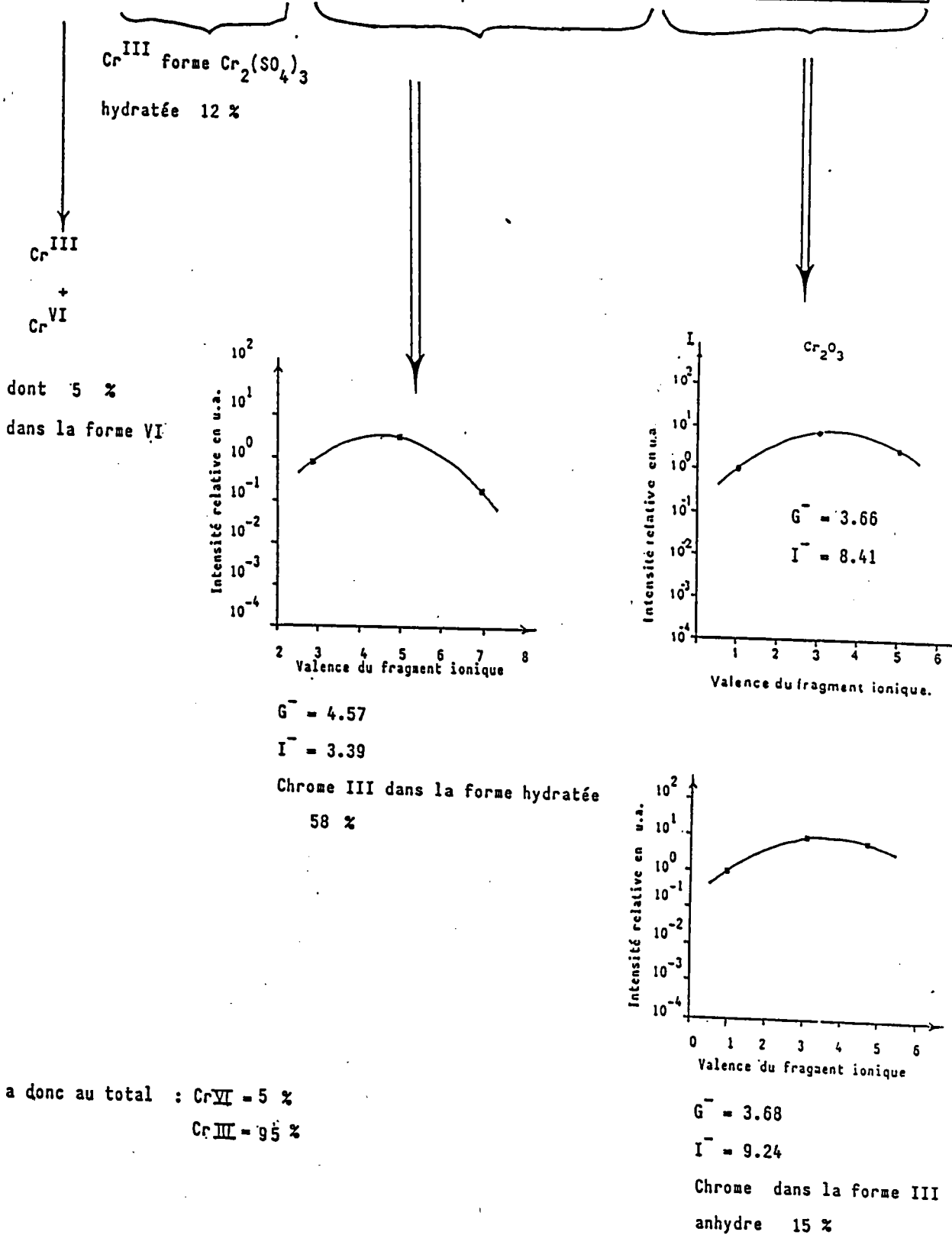
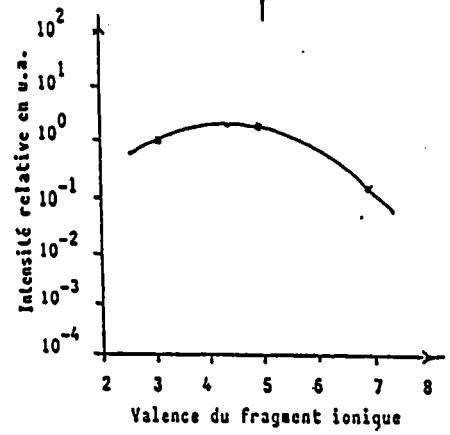


TABLEAU 14 : Détermination des états d'oxydation du chrome dans la poussière d'acier inox.

| $I \text{CrO}_2^- / I \text{CrO}_3^-$ | 0.1-0.3 | 0.3-0.5 | 0.5-0.7 | 0.7-0.9 | 0.9-1.1 | 1.1-1.3 | 1.3-1.5 | 1.5-1.7 | 1.7-1.9 | 1.9-2.1 |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Nombre total des spectres | 28 | 17 | 17 | 15 | 19 | 6 | 1 | 4 | 2 | 6 |
| dont Spectres avec CrO_4^- | 17 | 16 | 10 | 10 | 10 | 3 | | | | 2 |
| Spectres avec $\text{CrO}_4^- + \text{SO}_4^-$ | 14 | 10 | 10 | 8 | 10 | 2 | | | | 1 |

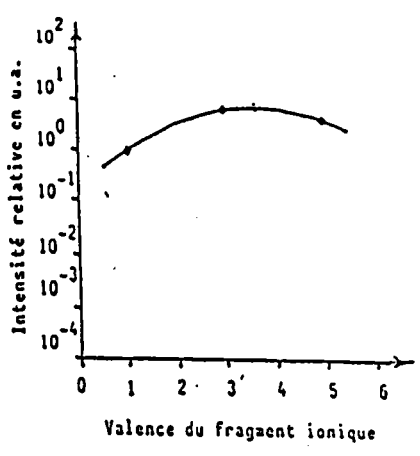
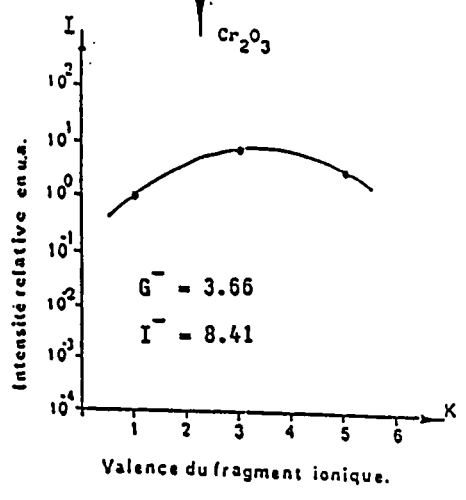
Forme $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ hydratée 30 %

CrIII + CrVI dont 7 % dans la forme VI



$G^- = 4.37$
 $I^- = 2.02$
 Chrome III dans la forme hydratée 36 %

On a donc au total : CrVI 7 %
 Cr(III) 93 %



$G^- = 3.60$
 $I^- = 7.1$
 Chrome dans la forme III anhydre 12 %

TABLEAU 15 : Détermination des états d'oxydation du chrome dans la

Lorsque le rapport $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$ est supérieur à 0.7, il est possible de calculer le degré d'oxydation apparent du chrome par le modèle de Plog.

La valeur moyenne de l'état d'oxydation des ions clusters pris en compte égale 4.57 pour la poussière d'acier inox et 4.37 pour la poussière d'acier allié.

On constate que ces valeurs sont supérieures à celles attendues (théoriquement, elles devraient valoir 3).

Ce phénomène a déjà été observé lors de l'analyse des composés hydratés du chrome III (page .., chapitre trois).

D'après ces résultats, on peut dire que la majorité du chrome présent est sous forme de chrome III hydraté.

On peut affirmer, pour les valeurs d'intensité de 1.5 à 2.1 que le chrome est dans un état d'oxydation III et qui plus est sous forme anhydre (vraisemblablement Cr_2O_3).

Si l'on regarde les résultats contenus dans les tableaux 14 et 15 se rapportant à l'analyse des poussières d'acier inox et allié, relatifs aux calculs des intensités relatives $I(\text{CrO}_2^-)/I(\text{CrO}_3^-)$, on peut dire que :

Pour la poussière d'acier inox :

Si l'on ne tenait pas compte de la présence de sels de chrome hydratés, 15% environ du chrome serait dans sa forme VI et 85% dans sa forme III.

Si l'on prend uniquement en compte le nombre de spectres de rapport $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$ inférieur à 0.3 et ne comportant ni pic CrO_4^- ni sulfate, on obtient environ 4% de chrome sous la forme VI.

Ce chiffre est fatalement entaché d'erreur, car les attributions (pics faibles) sont parfois peu significatives. De plus, comme dans tout mode d'évaluation par exclusion (par exemple le taux d'oxygène en analyse centésimale), il n'y a pas de mesures directes.

Les résultats fournis doivent être considérés avec beaucoup de précautions et sont vraisemblablement des valeurs maximales.

On a sur environ 90 spectres effectués sur la poussière :

- 14 relatifs à un composé de chrome III (Cr_2O_3)
- 64 relatifs à un composé de chrome III hydraté
- 7 relatifs à un composé de chrome VI.

5% des distributions ioniques et des rapports d'intensité relative ne correspondent en rien à celles obtenues lors des différentes analyses des composés purs ou sur matrices, ce qui donne pour chaque état d'oxydation du chrome présent dans cette poussière les évaluations suivantes:

Pour le chrome III : $93\% < \text{Cr(III)} < 98\%$

Pour le chrome VI : $2\% < \text{Cr(VI)} < 7\%$

Pour la poussière d'acier allié :

Lorsque l'on regarde les valeurs du tableau 15, on pourrait dire en première analyse qu'environ 30% du chrome est dans sa forme VI et 70% dans sa forme III. Là encore, des nuances s'imposent en fonction de la distribution ionique contenue dans les spectres.

On a donc (sur environ 120 spectres) :

- 12 relatifs à un composé de chrome III (Cr_2O_3)
- 92 relatifs à un composé de chrome III hydraté
- 11 relatifs à un composé de chrome VI.

5% du chrome contenu dans l'échantillon ne peut pas être déterminé pour les mêmes raisons que celles décrites dans le cas de la poussière d'acier inox.

Les états d'oxydation du chrome peuvent être évalués de la façon suivante :

Pour le chrome III : $91\% < \text{Cr(III)} < 96\%$

Pour le chrome VI : $4\% < \text{Cr(VI)} < 9\%$

En ce qui concerne les laitiers d'acier inox et allié, aucun tableau ou histogramme ne peut être donné en raison du manque de reproductibilité des ions clusters du chrome.

Pour le laitier d'acier inox, seuls 30% des spectres contiennent des ions clusters du chrome, dont 90% est dans la forme III.

Pour le laitier d'acier allié, aucun spectre réalisé en ions négatifs ne permet d'identifier le chrome.

Dans des composés hétérogènes, la matrice contient des microbilles renfermant les métaux recherchés (Fe, Cr).

En raison du faible diamètre du point d'impact dans la cible, la probabilité de localiser les microbilles de la matrice est très peu élevée dans le mode d'analyse par transmission.

Par conséquent, avec ce genre de microsonde, on ne peut obtenir une image représentative des composés analysés lorsqu'ils sont hétérogènes.

De plus, une analyse par lixiviation des poussières et laitiers a été effectuée pour connaître la quantité de chrome VI soluble dans chacun des composés.

La méthodologie employée est décrite en détail en annexe III.

La chromatographie d'ions a été utilisée pour le chrome VI soluble afin de le caractériser et de le quantifier.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Poussières d'acier inox : 0.2% de chrome VI soluble.

Poussières d'acier allié : 0.2% de chrome VI soluble.

Laitiers d'acier allié : 0.004% de chrome VI soluble.

Pour le laitier d'acier inox, aucune trace de chrome VI soluble n'a été relevée par ce mode d'analyse.

Outre cette technique, une analyse par voie chimique est en cours actuellement pour déterminer approximativement la quantité de chrome VI insoluble dans ces composés.

Les résultats, dès qu'ils seront disponibles, seront développés ultérieurement.

4.6.3 Conclusion

L'étude menée sur les poussières et laitiers d'origine sidérurgiques a montré que:

- La méthodologie définie à partir des oxydes et sels de chrome purs ou sur matrice permet de caractériser les états d'oxydation du chrome in situ, surtout s'ils sont sous forme anhydre. Cependant, elle est entachée d'erreur, surtout s'il y a une proportion élevée de composés très hydratés ou en présence de composés fortement oxygénés (degré d'oxydation élevé).

- En ce qui concerne les poussières, la reproductibilité très grande des spectres de masse (100%) tant en spectres d'ions négatifs que positifs pour les éléments recherchés en priorité (Cr, Fe) permet l'application de cette méthodologie sans

ambiguïté.

- Pour les laitiers, la non reproductibilité systématique des ions clusters oxygénés (CrO_n^- et FeO_n^-) ou l'absence de ceux-ci pour le laitier d'acier allié, n'autorise peut-être pas l'application intégrale de notre méthodologie.

4.7 Conclusion relative aux techniques analytiques

Parmi les cinq techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des états d'oxydation du chrome dans des poussières d'origine sidérurgique, seules l'E.S.C.A. et la spectrométrie LAMMA permettent cette identification.

Au cours de notre travail, la diffusion RAMAN avec l'appareil de lère génération utilisé n'a pas fourni les résultats escomptés pour nos produits, principalement en raison des phénomènes de fluorescence et de la dégradation thermique des échantillons au moment de leur irradiation.

L'I.R.T.F. ne fournit qu'une hypothèse sur la présence de chrome III. Celui-ci est masqué par l'effet de matrice dû au fer. Cependant, aucune bande d'absorption relative aux composés du chrome VI n'est présente dans les spectres. Le manque de sensibilité peut expliquer cette absence.

La diffraction des rayons X donne quant à elle deux renseignements :

- le fer est principalement dans son état d'oxydation III.
- le chrome est identifié dans son état d'oxydation III.

Là encore, aucune information n'est donnée sur la présence éventuelle des composés du chrome VI. Comme pour l'I.R.T.F., le manque de sensibilité de la technique fait que seuls les composés

majoritaires seront détectés.

En ce qui concerne les deux dernières techniques utilisées, c'est-à-dire l'E.S.C.A. et le LAMMA, ce sont elles qui apportent le plus grand nombre d'informations tant du point de vue élémentaire que moléculaire.

En effet, tous les éléments identifiés en E.S.C.A. le sont par LAMMA et qui plus est, avec la microsonde, des éléments minoritaires tels que Cu, Pb et Zn sont détectés.

La meilleure complémentarité est donnée lors de la recherche moléculaire des éléments (forme associée de ceux-ci).

La spectroscopie E.S.C.A. montre de manière formelle la présence de chrome III au sein des poussières étudiées. Par contre, elle ne donne aucune indication sur la présence de chrome VI.

Là encore, comme pour l'IR-TF et la diffraction des rayons X, le manque évident de sensibilité (concentration > 1000 ppm) limite son domaine d'investigation. De plus, c'est exclusivement une technique d'analyse superficielle (30 Å).

La spectrométrie LAMMA confirme les renseignements obtenus par les autres techniques, c'est-à-dire pour les composés majoritaires tels que le fer ou le chrome, qui sont tous deux principalement dans leur état d'oxydation III (informations obtenues d'après les analyses effectuées par rayons X et E.S.C.A.).

Les performances des différentes techniques sont répertoriées dans le tableau 16 dans le cas des analyses des poussières et laitiers d'acier inox et allié.

De plus, la spectrométrie LAMMA permet, de par sa sensibilité de détection, d'identifier les éléments minoritaires (analyse élémentaire) et d'évaluer les degrés d'oxydation du chrome dans la

mesure où la matrice ne comporte pas de composés largement majoritaires (cas des laitiers).

Si c'est le cas, une procédure plus élaborée s'avère nécessaire. En tout état de cause, le taux de chrome VI dans les solides ne peut être évalué qu'avec une assez grande imprécision.

La spectroscopie E.S.C.A. et la spectrométrie LAMMA s'avèrent très complémentaires aussi bien lors des recherches élémentaires que pour les recherches moléculaires. La spectrométrie LAMMA permet, grâce à sa très grande sensibilité, de fournir des indications précises sur les composés minoritaires plus particulièrement dans notre cas sur la présence des composés du chrome VI dans les poussières.



L'E.S.C.A. seul permet d'évaluer le degré d'oxydation majoritaire du chrome dans les poussières.

Pour les laitiers, la présence d'une matrice silicatée vitreuse ne conduit pas à des résultats précis et exploitables.

| POUSSIERES D'ORIGINE SIDERURGIQUE | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|----|-------|----|----------|----|------|----|----------|----|
| CHROME | III | VI | III | VI | III | VI | III | VI | III | VI |
| ACIER INOX | ▬ | □ | / | / | ▬ | / | ▬ | / | ▬ | / |
| Techniques | LAMMA | | RAMAN | | E.S.C.A. | | R.X. | | I.R.T.F. | |
| ACIER ALLIE | ▬ | □ | / | / | ▬ | / | ▬ | / | ▬ | / |

| LAI TIERS D'ORIGINE SIDERURGIQUE | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|----|-------|----|----------|----|------|----|----------|----|
| CHROME | III | VI | III | VI | III | VI | III | VI | III | VI |
| ACIER INOX | ▬ | □ | / | / | / | / | / | / | / | / |
| Techniques | LAMMA | | RAMAN | | E.S.C.A. | | R.X. | | I.R.T.F. | |
| ACIER ALLIE | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |

TAB LEAU 16 : Tableau récapitulatif des techniques analytiques employées pour la caractérisation des états d'oxydation du chrome dans les produits d'origine sidérurgique.

LEGENDE : identification certaine  ; identification incertaine  ; indétermination /.

CONCLUSION GENERALE

D'après la bibliographie, la spectrométrie de masse LAMMA est une technique adaptée à la détermination des états d'oxydation des composés purs.

La caractérisation des états d'oxydation pose un problème dans le cas de composés inclus dans des matrices complexes ou fortement oxygénées.

La difficulté majeure à laquelle nous avons été confrontés est que le chrome, sous ses divers états d'oxydation, représentait un composé minoritaire par rapport aux oxydes de fer.

Aussi a-t-on voulu élaborer une méthodologie permettant d'évaluer les états d'oxydation du chrome dans divers composés.

Pour ce faire, il a été nécessaire d'étudier de manière approfondie les mécanismes d'ionisation conduisant à la formation d'un microplasma.

De cette étude, il ressort que les deux principales causes d'ionisation du plasma sont :

- l'effet Joule
- l'effet Bremstrahlung inverse.

Il se dégage également que la formation des ions clusters s'expliquerait par deux processus : l'autoionisation ou l'absorption de plusieurs photons.

Ce travail bibliographique nous a permis de nous assurer que

les ions clusters obtenus dans les spectres étaient représentatifs de l'environnement chimique du métal et par voie de conséquence de son état d'oxydation.

Dans l'étape suivante, nous avons réalisé une série d'analyses sur différents composés. Tout d'abord, nous avons étudié des composés purs.

Pour ceux-ci, l'examen des empreintes spectrales n'a pas permis la différenciation des états d'oxydation des composés (même image spectrale pour des composés d'états d'oxydation différents).

Par contre, le calcul des intensités relatives auquel vient s'adjoindre la distribution ionique du premier groupe d'ions clusters (en spectre d'ions négatifs) autorise cette caractérisation.

C'est donc la méthode qui a été retenue pour la suite de nos travaux.

Après les composés purs, nous avons testé cette méthodologie sur des composés de synthèse inclus dans des matrices oxygénées simples (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3).

Les résultats obtenus lors de l'analyse de ces composés sont conformes à ceux attendus.

De plus, nous avons constaté que les matrices oxygénées ne perturbaient pas les intensités des ions clusters du chrome.

D'autre part, le modèle de Plog appliqué aux composés du chrome III anhydre (Cr_2O_3) permet la caractérisation des états d'oxydation du chrome.

Fortes des résultats obtenus avec cette méthodologie, nous avons ensuite tenté de caractériser les états d'oxydation du

chrome III et VI dans des produits d'origine sidérurgique.

Ces produits étant fortement hydratés, le rapport des intensités $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_3^-$ dans la plage 0.1-0.3 est perturbé, c'est-à-dire que dans cet intervalle coexistent à la fois le chrome III et le chrome VI.

Cette ambiguïté nous a conduits à rechercher un critère de sélection du chrome III.

Il existe en effet des corrélations entre la présence de l'ion CrO_4^- et celle des ions caractéristiques d'un groupement sulfate.

La présence de ces deux ions dans le spectre de masse est représentative d'un sulfate de chrome III hydraté de la forme $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Grâce à cela, l'évaluation des pourcentages respectifs des états d'oxydation III et VI du chrome a pu être menée à bien.

Pour valider notre raisonnement, nous avons examiné successivement d'autres techniques analytiques (RAMAN, E.S.C.A., R.X., I.R.T.F.) dans le but d'établir des corrélations.

Seul l'E.S.C.A. a confirmé nos résultats. Malheureusement, cette technique, de par sa faible sensibilité, est dans l'impossibilité de déterminer le chrome VI si celui-ci est dans des concentrations inférieures à 3 ou 4%.

Cependant, la présence de chrome VI a été prouvée par les tests de lixiviation (chrome VI soluble).

A la lumière des résultats obtenus par les différentes techniques analytiques, la spectrométrie de masse LAMMA s'est révélée particulièrement adaptée pour l'identification des états

d'oxydation III et VI du chrome in situ.

De plus, la spectrométrie de masse LAMMA, de par sa très grande sensibilité de détection, permet l'identification des éléments formant la matrice, même si ceux-ci sont présents à l'état de traces.

Malheureusement, si la technique d'identification des états d'oxydation du chrome est applicable sans restriction aux composés homogènes (pour les éléments recherchés prioritairement Fe, Cr), elle ne l'est plus lorsque les échantillons sont hétérogènes (c'est le cas des laitiers).

Pour ces raisons, les prochains objectifs de recherche du laboratoire sont d'essayer d'établir le seuil minimal de détection de notre méthodologie statistique sur des produits dits hétérogènes pour évaluer les pourcentages relatifs des états d'oxydation III et VI du chrome dans ces échantillons.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- (1) R.M. Stern. Biological and environmental aspects of chromium ed. Elsevier Biomedical press., 1982, Amsterdam
- (2) I.N.R.S., cahiers de notes documentaires
N 117, 1984, 4
- (3) L.T. Fairhall
J. indus. hyg., 16, 1934, 1
- (4) J.M. Haguenoer et D. Furon. Toxicologie et hygiène industrielle, ed. Techniques et documentation, 1982, Paris
- (5) B. Venugopal and T.D. Luckey. Chemical toxicity of metals and metalloids. ed. Plenum press, 2, 1978, New York
- (6) S.K. Tandon, D.K. Saxena, J.J. Gaur and S.V. Chandra
Environ. res., 15, 1978, 90
- (7) J.F. Mercier. Thèse de l'université de Lille, 1984
- (8) H.P. Brinton, E.S. Fraiser and A.L. Koven
Resp. cancer and other causes, public health reports,
67, 1952, 9
- (9) A.G. Levis and V. Bianchi. Biological and environmental aspects of chromium. ed. Elsevier biomedical press. 1982, Amsterdam
- (10) R.M. Stern
The danish welding institute publication, 1977, 12

- (11) R.M. Stern
The danish welding institute publication, 1977, 08
- (12) J.D. Wilson, M.R. Stenzel, K.L. Lombardozzi and
C.L. Nichols
Am. ind. hyg. assoc. j., 42(6), 1981, 431.
- (13) C.N. Gray, A. Goldstone, P.R.M. Dare and P.J. Hewitt
Am. ind. hyg. assoc. j., 44(6), 1983, 384.
- (14) G. Gecko
Rapport I.R.S.I.D., ana. rc., 1981, 911
- (15) M. Koponen, T. Gustafsson, P.L. Kalliomaki and L. Pyy
Am. ind. hyg. assoc. j., 42(8), 1981, 596
- (16) K.W. Tu and L.E. Hinchliffe
Am. ind. hyg. assoc. j., 44(11), 1983, 857
- (17) L.E. Stettler, H.M. Donaldson and G.C. Grant
Am. ind. hyg. assoc. j., 43, 4, 1982, 235
- (18) M. Bohgard, B.L. Jangida, and K.R. Akselsson
Ann. occup. hyg. 22, 1979, 241
- (19) G.M. Lautner, J.C. Carver and R.B. Konzen
Am. Ind. hyg. assoc. j., 39, 8, 1978, 651
- (20) O.P. Bhargava, H.E. Bumsted, F.I. Grunder, B.L. Hunt,
G.E. Manning, R.A. Riemann, J.K. Samuels, V. Tatone,
S.J. Waldschmidt, P. Hernandez
Am. ind. hyg. assoc. j., 44(6), 1983, 433
- (21) G.H. Rizvi
Mikrochim. acta, 3, 1983, 21

- (22) G. Charlot. Chimie analytique quantitative
ed. Masson, 1974, Paris
- (23) E.B. Sandell. Colorimetric determination of traces of metals
ed. Interscience publishers, 1959, New York
- (24) M.T. Abell and J.R. Carlberg
Am. ind. hyg. assoc. j., 35, 1974, 229
- (25) M.S. Gresser and R. Hargitt
Talanta, 23, 1976, 153
- (26) M.S. Gresser and R. Hargitt
Anal. chim. acta, 81, 1976, 196
- (27) G.J. de Jong and U.A.T. Brinkman
Anal. chim. acta, 98, 1978, 243
- (28) K.C. Thompson and K. Wagstaff
Analyst, 104, 1979, 224
- (29) A. Viala, J.P. Cano, F. Gouezo, J.M. Sauve, P. Bourbon
and B. Mallet
Pol. atmos., 78, 1978, 115
- (30) S.N. Willie, R.E. Sturgeon and S.S. Berman
Anal. Chem., 55, 1983, 581
- (31) D. Narangit, Y. Thomassen and J.C. Van Loon
Anal. Chim. Acta, 110, 1979, 307
- (32) J.F. Pankov and G.E. Janauer
Anal. chim. acta, 69, 1979, 97
- (33) A.J. Blair and D.A. Pantony
Anal. chim. acta, 14, 1956, 545

- (34) K. Yoshimura and S. Ohasi
Talanta, 25, 1978, 103
- (35) K. Yoshimura, H. Waki and S. Ohashi
Talanta, 23, 1976, 449
- (36) W.R. Seitz. Chimioluminescence
ed. Plenum press, 1973, Londres
- (37) W.R. Seitz, W.W. Suydam and D.M. Hercules
Anal. chem. 44, 1972, 957
- (38) U. Isacsson, G. Wettermark
Anal. chim. acta, 68, 1974, 339
- (39) M.P. Neary, W.R. Seitz, D.M. Hercules
Anal. let., 7, 1974, 583
- (40) C.A. Chang and H.H. Patterson
Anal. chem., 52, 1980, 653
- (41) C.A. Chang, H.H. Patterson, L.M. Mayer and D.E. Bause
Anal. chem., 52, 1980, 1264
- (42) J.M. Malezieux, J. Barbillat, B. Cervelle, J.P. Coutures,
M. Couzi et B. Piriou
Min. petr. mit., 32, 1983, 171
- (43) Infrared Raman spectroscopy of lunar and terrestrials
minerals,
ed. Clarence Karr, 1976
- (44) J.C. Carver, G.K. Schweitzer and T.A. Carlson
J. chem. phys., 57(2), 1972, 973
- (45) S.C. Helmer

- J. elec. spectr. rel. phen., 1, 1973, 259
- (46) E. Minni, T.E. Gustafsson, M. Kopponen and P.L. Kalliomaki
J. aerosol sci., 15(1), 1984, 57
- (47) J. Marien and E. de Pauw
Int. j. mass spectrom. ion phys., 43, 1982, 233
- (48) J. Marien and E. de Pauw
Bull. soc. chim. Bel., 88(3), 1979, 115
- (49) E. de Pauw
Thèse de l'université de Liège, 1981, Belgique
- (50) J.D. Ganjei, R.J. Colton and J.S. Murday
Int. j. mass spectrom. ion phys., 37, 1981, 49
- (51) H.W. Wermer H.A.M. de Grefte and J. van den Berg
Adv. mass Spectrom., 6, 1974, 49
- (52) H.W. Wermer, H.A.M. de Grefte and J. van den berg
Rad. effects, 18, 1973, 269
- (53) A. Guinier, Théorie et technique de la radio-cristallogra-
phie
Ed. Dunod, 1964, Paris
- (54) A. Benninghoven and A. Muller
Surf. Sci., 39, 1973, 416
- (55) N. Winograd, J. De Harrison, B.J. Garrison
Surf. Sci., 78, 1978, 467
- (56) J. Viersek, J. Hoste, F. Barbier, H. Steyaert, J. de Rudder
and H. Michels
- (57) M. Simonoff, Y. Liabador, C. Hamon and G.N. Simonoff

- Anal. chem., 56, 1984, 454
- (58) M. Simonoff, Y. Liabador, G.N. Simonoff, P. Besse
and C. Condri
Nucl. instr. meth. phys. res., 3(B), 1984, 368
- (59) M.R. Schure, P.A. Soltys, D.F.S. Natusch and T. Mauney
Environ. sci. technol., 19, 1985, 82
- (60) C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Moulder and G.E. Muilenberg
Handbook of X ray, photoelectron spectroscopy,
1978, New York
- (61) X.B. Cox and R.W. Linton
Environ. sci. technol., 19, 1985, 354
- (62) J. Barbillat, Thèse de l'université de Lille,
- (63) Y.U. Bykovskii, N.M. Vasil'ev, N.N. Deytyarenko and
N.N. Nevolin
Sov. phys. tech., 17(18), 1973, 1397
- (64) G.G. Devyatykh, I.D. Kovalev, N.V. Larin and G.A. Maksimov
Dok. akad. SSSR, 226(1), 1976, 109
- (65) E. Michiels and R. Gijbels
Spectrom. acta, 38(B), 1983, 1347
- (66) E. Michiels and R. Gijbels
Anal. chem., 56, 1984, 1115
- (67) F.J. Bruynseels and R.E. Van Krieken
Anal. Chem., 56, 1984, 871
1983, 605,
- (68) J.F. Ready

- Appl. phys. let. 3(1), 1963, 11
- (69) R.E. Honig
Appl. phys. let. 3(1), 1963, 8
- (70) R.E. Honig and J.R. Woolston
Appl. phys. let. 2(1), 1963, 138
- (71) N.R. Linlor
Appl. phys. let. 3(1), 1963, 210
- (72) H.W. Drawin
Z. naturforsch. 24(A), 1969, 10
- (73) C. Pecker-Wimel,
Introduction à la spectrométrie des plasmas
ed. Gordon et Breach, 1967, Paris
- (74) H.R. Griem, Plasmas spectroscopy.
ed. Mc Graw Hill, 1964, New York
- (75) U. Haas, P. Wieser and R. Wuster
Fresenius Z. anal. chem., 308, 1981, 270
- (76) J.L. Dumas
Rev. phys. Appl., 6(5), 1970, 795
- (77) N.G. Basov, V.A. Boiko, O.N. Krokhin, O.G. Semenov and
G.V. Sklizkov
Sov. phys. Tech. phys., 13(1), 1969, 1581
- (78) C.R.C. Handbook of chemistry and physics.
61 ème édition, 1980
- (79) N. Furstenau
Fresenius Z. anal. chem., 308, 1981, 201

- (80) N. Furstenau and F. Hillenkamp
Int. J. mass spectrom. ion phys., 37, 1981, 135
- (81) H.W. Drawin and P. Felenbok
Data for plasmas in local thermodynamic equilibrium,
ed. Gauthier Villars, 1966, Paris
- (82) R. Kelly and J.E. Rothenberg
Nuclear instr. methods phys. res., 8(B7), 1985, 755
- (83) J.F. Ready. Effects of high power laser radiation.
ed. acad. press, 1971, New York
- (84) F. Verdun
Thèse de doctorat de l'université de Metz, 1985
- (85) F. Verdun, J.F. Muller and G. Krier
Laser chem., 1985, accepté pour publication
- (86) G.S. Hurst, M.G. Payne, C.D. Kramer and J.P. Young
Rev. mod. phys., 51(4), 1979, 767
- (87) H.W. Drawin
High pres. high temp., 2, 1970, 359
- (88) T.P. Hugues. Plasmas and laser light.
ed. Abam Hilger, 1975, Bristol
- (89) G. Bourabier, T. Consoli et L. Slama
Rapport CEA, R 3109, 1966
- (90) D.D. Burgess, B.C. Facett and N.J. Peacock
Proc. phys. soc., 92, 1967, 805
- (91) V.S. Ban and B.E. Knox
Int. J. mass spectrom. ion phys., 3, 1969, 131

- (92) B.E. Knox. Dynamic mass spectrometry.
ed. D. Price, 1971, 2, London
- (93) V.S. Antonov, S.E. Egorov, V.S. Letokhov and A.N. Shibanov
Pis'ma zh. exp. teor. fiz., 1982, 29
- (94) T. Mauney and F. Adams
Microbeam analysis, 1984, 19
- (95) T. Mauney and F. Adams
Int.J. mass spectrom. ion process, 61, 1984, 231
- (96) E. Michiels, T. Mauney, F. Adams and R. Gijbels
Int. J. mass spectrom. ion process, 61, 1984, 19
- (97) J.E. Rothenberg, G. Koren and J.J. Ritsko
J. appl. phys. 57(11), 1985, 5072
- (98) H.W. Drawin
Z. phys., 228, 1969, 99
- (99) H. Musselman, R.W. Linton and D.S. Simons
Microbeam analysis, 1985, San Francisco
- (100) G.M. Hurst, M.G. Payne and S.D. Kramer
Phys. today, sept. 1980
- (101) W. Demtroder and W. Jantz
Plasma phys., 22, 1970, 691
- (102) J.F. Eloy, Les laser de puissance - Applications
ed. Masson, 1985, Paris
- (103) F. Hillenkamp, E. Unsoeld, R. Kaufmann and R. Nitsche
Appl. Phys., 8, 1975, 341
- (104) M. Karas, D. Bachmann and F. Hillenkamp

- Anal. Chem., 57, 1985, 2935
- (105) R. Kaufmann, F. Hillenkamp, R. Vechsung, H.J. Heinen and
and M. Schurmann,
SEM meeting, 16 avril, 20, 1979, Washington
- (106) H.J. Heinen
Int. j. mass spectrom. ions phys., 38, 1981, 309
- (107) D.M. Hercules, R.J. Day, K. Bolosamnugan and C.P. Li
Anal. chem., 54(A), 1982, 280
- (108) G. Krier, F. Verdun and J.F. Muller
Fresenius Z. anal. chem., 322, 1985, 379
- (109) L. Van Vaeck, J. Claerebout, P. Van Espen, F. Adams,
R. Gijbels and W. Cautreels
10 th. I.M.S.C., september 9, 13, 1985, Swansea
- (110) G. Plog, L. Wiedmann and A. Benninghoven
Surf. sci., 67, 1977, 655
- (111) E. Hamer, W. Gerhad, G. Plog and R. Kaufmann
Fresenius Z. anal. chem., 302, 1981, 287
- (112) S. Gondouin and J.F. Muller
Fresenius Z. anal. chem., soumis pour publication
- (113) S. Gondouin, G. Krier et J.F. Muller
C.R.A.S., accepté pour publication
- (114) L. Hackspill. Chimie minérale
ed. Masson, 1970, Paris
- (115) P. Joyes, M. Leleyter, P. Lederer et M. Heritier
J. phys., 36, 1981, 411

- (116) M. Leleyter
J. phys., 42, 1981, 1115
- (117) J.A. Rose. Table de diffraction des rayons X
ed. du C.N.R.S., 1966, Paris
- (118) R.J. Cotter, M. Snow and M. Colvin
Ion formation of organic solids,
Ed. A. Benninghoven. Springer Verlag, 1983, Berlin
- (119) K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic
coordination compounds, ed. J. Willey, 1978, New York
- (120) S.D. Ross. Inorganic infrared and Raman spectra
ed. Mc Graw Hill, 1972, London
- (121) P.R. Griffiths. Chemical infrared Fourier transform
spectroscopy
ed. Willey interscience, 1975, New York
- (122) P. Felgett
J. phys. rad., 19, 1958, 187
- (123) P. Jacquinet
J. phys. rad., 19, 1958, 223
- (124) J. Connes
J. phys. rad., 19, 1958, 197
- (125) Rapport Nicolet, 269-7219011, 1982
- (126) F.A. Miler, G.L. Carlson, F.F. Bentley and W.H. Jones
Spectrochim. acta, 16, 1960, 135
- (127) W.B. White and B.A. Angelis
Spectrochim. acta, 33(A), 1967, 985

- (128) W. Scheurmann, G.J. Ritter and C.J.H. Schutte
Z. naturforsch., 25(A), 1970, 1856
- (129) H. Stammreich, D. Bassi, O. Sala and H. Siebert
Spectrochim. acta, 13, 1958, 192
- (130) M.S. Mathur, C.A. Frenzel, K.E. Blick and E.B. Bradle
J. mol. structure, 5, 1970, 412
- (131) R. Mattes
Z. naturforsch., 24(B), 1969, 772
- (132) J.S. Stephens and D.W.J. Cruickank
Acta cryst., 26(B), 1970, 226
- (133) L.C. Afremov and J.T. Vandeberg
J. paint. techn., 38(495), 1966, 169
- (134) T.R. Aciani and E.A. Burns
E.P.A., march, 1985
- (135) R.M. Gendreau and R. Burton
Appl. spectro., 33(6), 1979, 581
- (136) R.M. Gendreau, R.J. Jakobsen, W.M. Henry and K.T. Knopp
Environ. sci. tech., 14(8), 1980, 991
- (137) M. Lamboulé, thèse de l'université de Nancy I, 1984
- (138) E. Michiels, M. Celis and R. Gijbels
Int. j. mass spectrom. ion phys., 47, 1983, 23

ANNEXES

- A) Précisions expérimentales relatives aux différentes techniques spectroscopiques autres que la spectrométrie LAMMA.
- B) Tables I.R. complémentaires.
- C) Synthèse des chromates dans diverses matrices.
- D) Analyse du Cr(VI) par lixiviation des poussières et laitiers d'origine sidérurgique.
- E) Programmes informatiques élaborés.

CARACTERISTIQUES ANALYTIQUES DES DIFFERENTES TECHNIQUES :

La microsonde Raman : M.O.L.E.

L'échantillon déposé sur la platine d'un microscope est irradié par un faisceau de lumière monochromatique fournie par un laser à argon ionisé (les laser à colorant sont également utilisés).

La section irradiée de l'échantillon est d'environ $1 \mu\text{m}^2$. La plage spectrale couverte va de 1100 à 150 cm^{-1} . La vitesse de balayage est de : $50 \text{ cm}^{-1}/\text{minute}$. La résolution spectrale est de 1 cm^{-1} . L'énergie laser est de 0.3 W , sensibilité utilisée 50 .

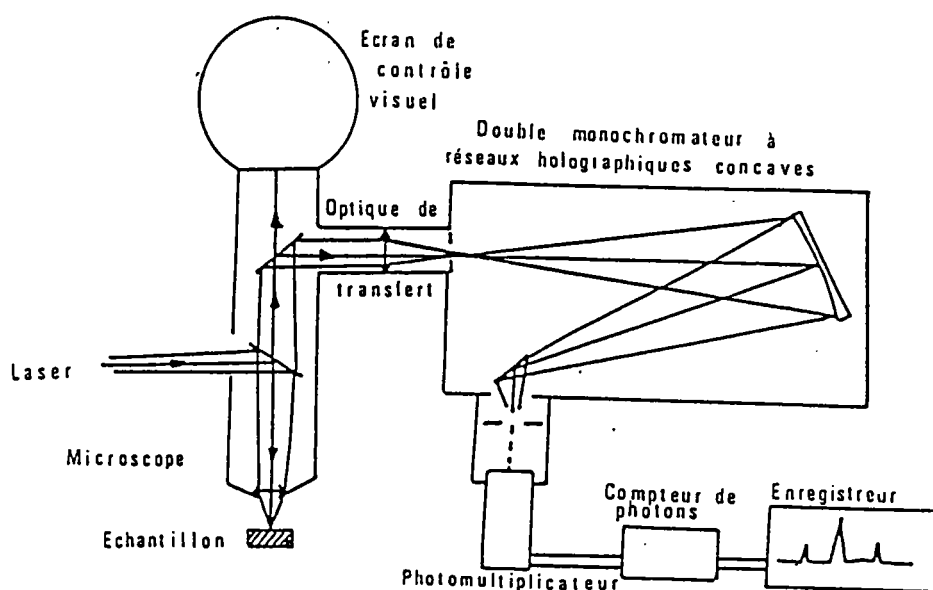


Schéma simplifié de la microsonde Raman-Laser.

Fonctionnement en mode spectre d'après P. Dhamelincourt

Diffractomètre R.X. (en réflexion)

le diffractomètre utilisé (ou gionomètre) possède un compteur de R.X. lequel permet la mesure des intensités des rayons diffractés. Les spectres d'intensités obtenus en fonction des plans diffractants sont appelés "spectre en 2θ ".

L'appareil employé est un diffractomètre Rikadu (Miniflex) de caractéristiques suivantes :

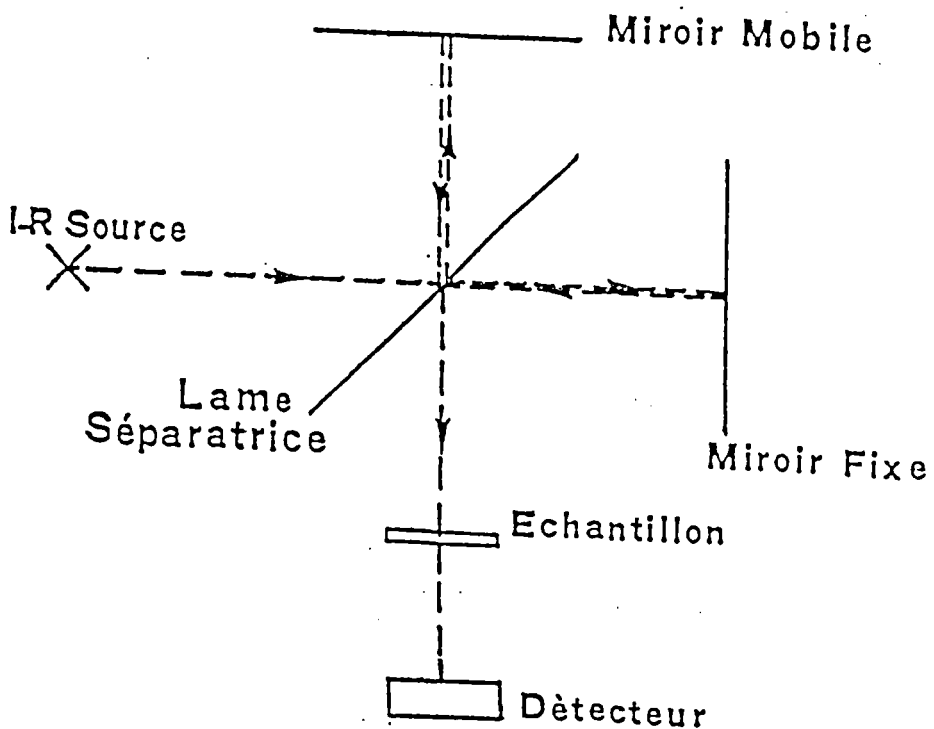
Balayage angulaire de 2° par minute, atténuation affichée sur l'appareil 500 ou 1000, sensibilité de détection (ou résolution) 5 %.

L'analyse des poudres réparties de manière homogène (couche déposée sur une lame de verre dépolie) sont irradiées par un rayonnement incident fourni par une anticathode ou Cobalt de longueur d'onde 1.79\AA . Cet appareil n'est pas pourvu d'un monochromateur. Par conséquent, le faisceau de rayons X contient les deux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cobalt.

Infrarouge à transformée de Fourier

L'appareil utilisé travaille en transmission, il est à simple faisceau, sa résolution spectrale est de 0.25 cm^{-1} . Le spectromètre employé est un NICOLET SX 60.

Un interfomètre de Michelson est constitué d'une source, de deux miroirs, dont un mobile, d'une lame séparatrice et d'un détecteur, dont le schéma est donné ci-dessous.



La méthodologie utilisée pour l'analyse de tous les échantillons est la suivante :

Les échantillons sont préalablement broyés dans un mortier, puis une quantité connue de composé est ajoutée à 300 mg de KBr. Après homogénéisation de ce mélange, 150 mg sont prélevés pour réaliser une pastille obtenue par pressage (9 t/cm^2). La concentration dans les pastilles est d'environ 0.2 mg. Chaque spectre est le résultat d'une accumulation de 30 balayages. Il est traité par correction de la ligne de base et normalisation à 100 % de transmission au maximum.

Le massif visible sur tous les spectres présentés aux environs de 1630 cm^{-1} correspond aux modes de vibrations des molécules d'eau dues à l'hydratation du KBr (elles peuvent éventuellement être déplacées). Tous les composés sont analysés dans la plage des nombres d'onde $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, cependant les spectres de cette étude sont présentés entre 2000 et 400 cm^{-1} (principale zone d'absorption des composés inorganiques)

Spectroscopie photoélectronique E.S.C.A.

L'appareil utilisé est de marque LEYBOLD HERAEUS.

son pouvoir de résolution spectrale est de 1.2 eV ; sa sensibilité d'environ 1000 ppm (seuil minimal détectable). La source de photoélectron primaire est issue du rayonnement K_{α} du Mg ou de l'Al. Tous les échantillons ont subi une abrasion par un bombardement d'un faisceau d'ions accélérés Ar^{+} pendant 1 mn.

Ce décapage superficiel n'entraîne pas de modification du niveau de l'information moléculaire recueillie au sujet des états d'oxydation du chrome (pas de réduction de l'état d'oxydation primaire). Les échantillons sont pastillées (ou pressés) sur un support d'indium qui assure le contact avec le spectromètre.

Les énergies des photons X sont de 1487 eV pour le rayonnement K_{α} de l'aluminium et de 1254 eV pour le rayonnement K_{α} du magnésium.

Le schéma de principe de l'appareil utilisé est donné ci-dessous.

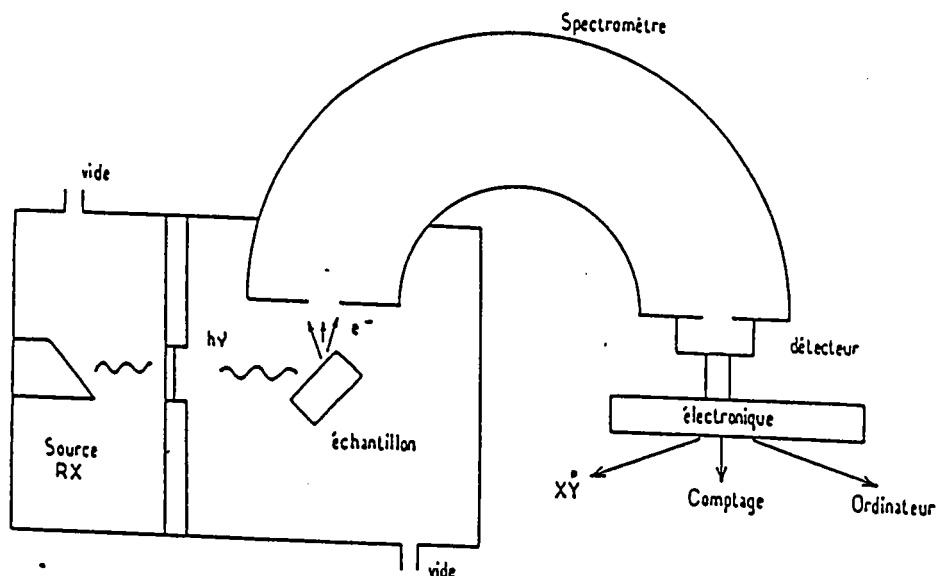
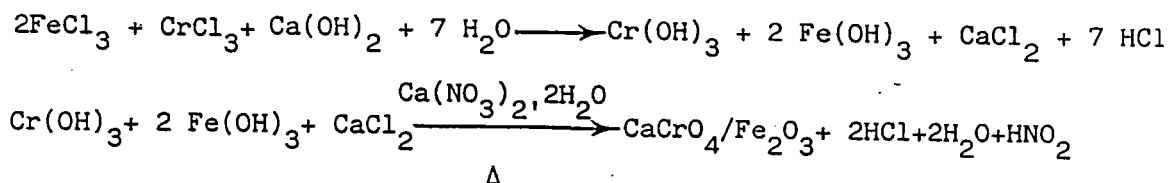


Schéma d'un spectromètre ESCA

ANNEXE C

PREPARATION DES COMPOSES DANS DES MATRICES

La chimie analytique nous donne les équations suivantes :



La quantité de produit formé $\text{CaCrO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ne doit pas dépasser 0.1 g, si l'on veut obtenir un composé homogène. Le précipité obtenu a été filtré avec un filtre en nitrate de cellulose.

La solution saturée en Ca(OH)_2 a été réalisée par mise en solution de 1.3g/l de Ca(OH)_2 .

D'après les équations ci-dessus, les quantités de chaque composé doivent être de :

$$\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O} : \frac{540.6 \times 0.1}{315.5} = 0.17115 \text{ g.}$$

$$\text{pour } \text{CrCl}_3, 6\text{H}_2\text{O} : 0.0844 \text{ g; } \text{Ca(OH)}_2 : 0.0234 \text{ g.}$$

Les volumes des diverses solutions préparées sont donc pour $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ solution M/10

$$\frac{1000 \times 0.017115}{27.03} = 6.33 \text{ cm}^3$$

Pour Ca(OH)_2 : 18 cm^3 et pour $\text{CrCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$: 3.167 cm^3

Les solutions sont versées dans un bécher et agitées pendant 30mn. Les précipités obtenus sont levés avec la solution de lait de chaux.

Après séchage à l'air libre, des différents hydroxydes sont mélangés avec l'oxydant en excès puis chauffés une heure à 500°C .

L'identification des différents composés obtenus s'effectue à l'aide d'un diffractogramme de R.X.

ANNEXE D.

ANALYSE PAR LIXIVIATION DES DIFFERENTS COMPOSES

L'analyse des produits a été effectuée comme suit :

Une quantité connue de chaque échantillon est mise en contact avec de l'eau distillée pendant 16 heures avec une faible agitation.

Le volume d'eau représente dix fois la masse du composé pesé au départ (solution 1/10)

Au bout des 16 heures, les pH des différentes solutions sont :

| | | |
|-----------------------|---|-------|
| poussière acier inox | : | 12.65 |
| poussière acier allié | : | 11.33 |
| laitier acier inox | : | 11.95 |
| laitier acier allié | : | 12.10 |

Les solutions obtenues sont analysées par chromatographie pour la caractérisation et quantification des chromates solubles.

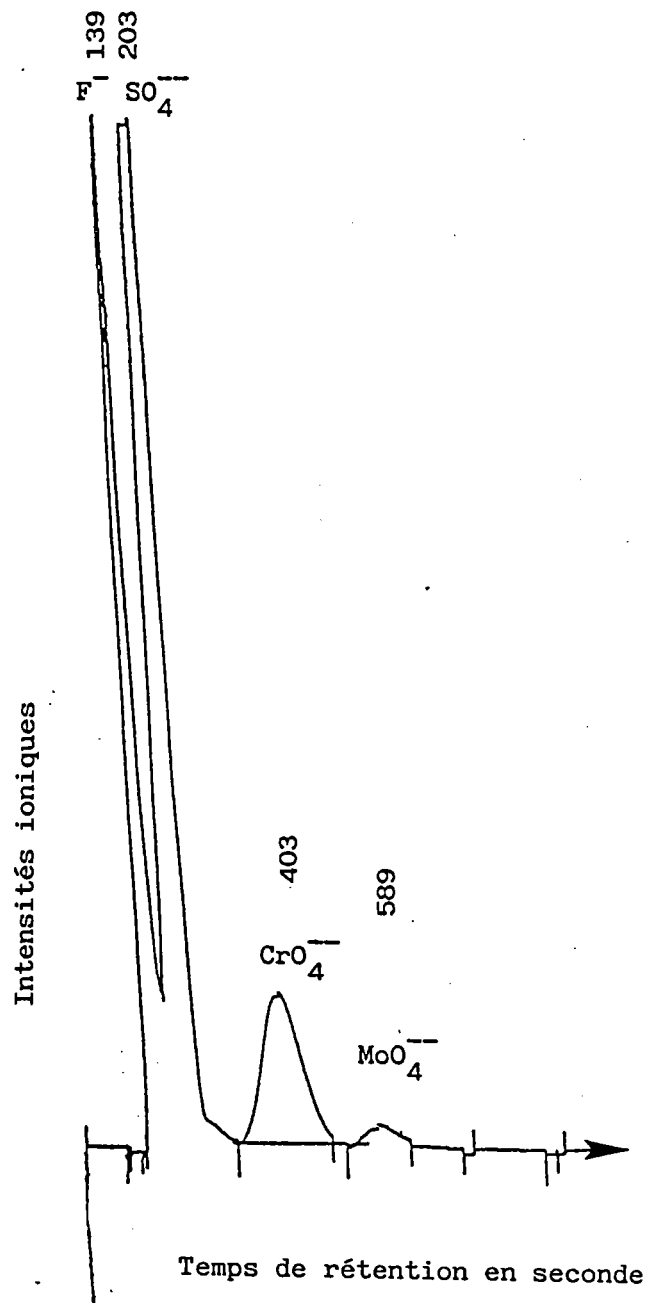
Les colonnes utilisées sont :

| | | |
|----------------------|---|-----------------------------------|
| pour la séparation | : | type P/N 30589 |
| pour la surpression | : | type P/N 30828 |
| la solution éluante | : | 0.006 M. Na_2CO_3 |
| débit de la solution | : | 150 ml/h |

Les quantités de chrome VI soluble pour les quatres échantillons sont les suivantes :

| | | | |
|-----------------------|---|------------|---------|
| poussière acier inox | : | 2160 mg/kg | 0.2 % |
| poussière acier allié | : | 2080 mg/kg | 0.2 % |
| laitier acier inox | : | — | — |
| laitier acier allié | : | 44 mg/kg | 0.004 % |

Schéma du chromatogramme de la poussière d'acier inox



ANNEXE E

FTN7X

DIMENSION X(3),Y(3)

CE PROGRAMME TRACE UNE PARABOLE A PARTIR DE TROIS POINTS
REPRESENTANT DES VALEURS DE FRAGMENTS VALANCE ET DE
RENDEMENT

INTRODUCTION DES VALEURS DE FRAGMENT VALENCE ET RENDEMENT

DO 1 I=1,3

WRITE(1,100)I

100 FORMAT("FRAGMENT VALENCE, RENDEMENT No ",I3,":_")

READ(1,*)X(I),Y(I)

Y(I)=ALOG10(Y(I))

CONTINUE

X1=X(1)*X(1) \$ X2=X(2)*X(2) \$ X3=X(3)*X(3)

CALCUL DES COEFFICIENTS A,B ET C DE LA PARABOLE D'APRES
LES TROIS POINTS DE REFERENCE

LE SYSTEME EST LE SUIVANT

$$A \cdot X(1) \cdot X(1) + B \cdot X(1) + C = Y(1)$$

$$A \cdot X(2) \cdot X(2) + B \cdot X(2) + C = Y(2)$$

$$A \cdot X(3) \cdot X(3) + B \cdot X(3) + C = Y(3)$$

DET =DETERMINANT DU SYSTEME

$$DET=X1 \cdot (X(2) - X(3)) + X2 \cdot (X(3) - X(1)) + X3 \cdot (X(1) - X(2))$$

$$C=(X1 \cdot (X(2) \cdot Y(3) - X(3) \cdot Y(2)) - X2 \cdot (X(1) \cdot Y(3) - X(3) \cdot Y(1)) +$$

$$S \quad X3 \cdot (X(1) \cdot Y(2) - X(2) \cdot Y(1))) / DET$$

$$B=(X2 \cdot Y(3) - X3 \cdot Y(2) - X1 \cdot Y(3) + X3 \cdot Y(1) + X1 \cdot Y(2) - X2 \cdot Y(1)) / DET$$

$$A=Y(2) \cdot X(3) - Y(3) \cdot X(2) - Y(1) \cdot X(3) + Y(3) \cdot X(1) + Y(1) \cdot X(2) - Y(2) \cdot X(1)$$

$$A=A/DET$$

AFFICHAGE DES VALEURS DE A, B ET C

WRITE(1,105)A,B,C

5 FORMAT("A=",F12.3,3X,"B=",F12.3,3X,"C=",F12.3)

CALCUL DU SOMMET DE LA PARABOLE

S1 = ABSCISSE (FRAGMENT VALENCE)

SM = ORDONNEE (INTENSITE)

$S1 = -B / (2 * A)$

$SM = A * S1 * S1 + B * S1 + C$

$SM = EXP(SM * ALOG(10.))$

TRACE DE LA PARABOLE

LE PAS POUR LE TRACE EST DE 0.5

CALL ZBEGN

CALL ZDINT(1,0,IE)

CALL ZDLIM(24.,124.,24.,124.,IE)

CALL ZASPK(100.,100.)

CALL ZWIND(0.,6.,-4.,2.)

CALL ZMOVE(0.,-4.) \$ CALL ZDRAW(0.,2.)

CALL ZMOVE(0.,-4.) \$ CALL ZDRAW(6.,-4.)

$Z1 = X(1) - 0.5$

$Z2 = X(3) + 0.5$

Z=Z1

$SW = A * Z * Z + B * Z + C$

IF(SW.LT.-4.) GO TO 30

CALL ZMOVE(Z,SW)

Z=Z+0.01

GO TO 20

Z=Z+0.01

GO TO 25

IF(Z.GE.Z2) GO TO 10

$SW = A * Z * Z + B * Z + C$

IF(SW.GT.1.) GO TO 10

CALL ZDRAW(Z,SW)

Z=Z+0.01

GO TO 20

CONTINUE

SW=A*S1*S1+B*S1+C

CALL ZMOVE(S1,SW)

CALL ZMARK(9)

X1=A*X(1)*X(1)+B*X(1)+C

X2=A*X(2)*X(2)+B*X(2)+C

X3=A*X(3)*X(3)+B*X(3)+C

REPERAGE DES TROIS POINTS DE DEPART

CALL ZMOVE(X(1),X1) \$ CALL ZMARK(5)

CALL ZMOVE(X(2),X2) \$ CALL ZMARK(5)

CALL ZMOVE(X(3),X3) \$ CALL ZMARK(5)

ECRITURE SUR LE GRAPHE DE G ET I (COORDONNEES DU SOMMET)

101 FORMAT("VALEUR DE G =",F8.2// "VALEUR DE I =",F8.2)

CALL ZDLIM(0.,24.,24.,124.,IE)

CALL ZASPK(24.,100.)

CALL ZWIND(0.,24.,-4.,2.)

CALL ZMOVE(22.,-4.) \$ CALL ZDRAW(24.,-4.)

DO 4 I=-4,2

CALL ZMOVE(22.,FLOAT(I))

CALL ZDRAW(24.,FLOAT(I))

CONTINUE

TRACE DES ECHELLES ET DES REPERES EN Y

Q1=1.75*0.05

CALL ZMOVE(6.,-4.-Q1)

CALL ZTEXT(6,6H0.0001)

CALL ZMOVE(8.5,-3.-Q1)

CALL ZTEXT(5,5H0.001)

CALL ZMOVE(11.,-2.-Q1)

CALL ZTEXT(4,4H0.01)

CALL ZMOVE(13.5,-1.-Q1)

CALL ZTEXT(3,3H0.1)

CALL ZMOVE(18.5,0.-Q1)

```
CALL ZTEXT(1,1H1)
CALL ZMOVE(16.,1.-Q1)
CALL ZTEXT(2,2H10)
CALL ZMOVE(13.5,2.-Q1)
CALL ZTEXT(3,3H100)
CALL ZDLIM(24.,124.,0.,24.,IE)
CALL ZASPK(100.,24.)
CALL ZWIND(0.,6.,0.,24.)
Q1=0.066
S=0.
IF(S.GT.6.) GO TO 7
CALL ZMOVE(S,22.) $ CALL ZDRAW(S,24.)
S=S+0.5
GO TO 2
CONTINUE
```

TRACE DE L'ECHELLE ET DES REPERES EN X

```
CALL ZMOVE(1.-Q1,18.) $ CALL ZTEXT(1,1H1)
CALL ZMOVE(2.-Q1,18.) $ CALL ZTEXT(1,1H2)
CALL ZMOVE(3.-Q1,18.) $ CALL ZTEXT(1,1H3)
CALL ZMOVE(4.-Q1,18.) $ CALL ZTEXT(1,1H4)
CALL ZMOVE(5.-Q1,18.) $ CALL ZTEXT(1,1H5)
CALL ZMOVE(6.-Q1,18.) $ CALL ZTEXT(1,1H6)
CALL ZMOVE(2.,10.)
CALL ZMCUR
WRITE(1,101)S1,SM
CALL ZMCUR
SM=EXP(X*ALOG(10.))
CALL ZDEND
CALL ZEND
```

FIN. DU TRACE

CONTINUE

STOP

END

FTN7X,L

DIMENSION X(50),Y(50),Z(50)

REAL S,E,T

lu=1

CE PROGRAMME TRACE UNE COURBE NORMALE PAR RAPPORT A DES
POINTS INTRODUIITS

IL CALCULE EGALEMENT LA MOYENNE ET L'ECART TYPE SUR CES
VALEURS

INTRODUCTION DU NOMBRE DE VALEURS

WRITE(1,*)'NOMBRE DE VALEURS:_'

READ(1,*)N

N1=MINO(50,N)

IF(MOD(N1,10).EQ.0)THEN

 N2=INT(N1/10)

ELSE

 N2=INT(N1/10)+1

ENDIF

INTRODUCTION DES VALEURS PAR 10

DO I=1,N2

 WRITE(1,*)'VALEURS DES X DE',(I-1)*10+1,' A ',MINO(I*10,N1)

 READ(1,*)(X(J),J=(I-1)*10+1,MINO(I*10,N1))

 WRITE(1,*)'VALEURS DES Y DE',(I-1)*10+1,' A ',MINO(I*10,N1)

 READ(1,*)(Y(J),J=(I-1)*10+1,MINO(I*10,N1))

END DO

CALCUL DE LA SOMME S DES VALEURS ET DETERMINATION DES RAPPORTS X/Y

S=0.0

DO I=1,N1

 Z(I)=X(I)/Y(I)

 S=S+Z(I)

END DO

S=S/N1

E=0

DO I=1,N1

E=E+(Z(I)-S)*(Z(I)-S)

END DO

E EST L'ECART TYPE SUR LES RAPPORTS, S LA MOYENNE

E=E/N1

E=SQRT(E)

SORTIE DES RAPPORTS

WRITE(1,*)'VALEURS DES RAPPORTS'

DO I=1,N1

WRITE(1,100)(Z(J) ,J=(I-1)*10+1,MIN0(I*10,N1))

FORMAT(10(F7.2,1X))

END DO

ECRITURE DE LA MOYENNE S ET DE L'ECART TYPE E

WRITE(1,200)S,E

FORMAT("MOYENNE:",F10.3/"ECART TYPE:",F10.3)

TRI DES VALEURS

DO I=N1,1,-1

IM=1

DO J=1,I

IF(Z(J).GT.Z(IM)) IM=J

END DO

T=Z(IM)

Z(IM)=Z(I)

Z(I)=T

END DO

ECRITURE DES VALEURS TRIEES

WRITE(1,*)'VALEURS TRIEES'

DO I=1,N1

WRITE(1,*)Z(I)

END DO

TRACE DE "L'INTERVALLE DE CONFIANCE"

CALL ZBEGN

```
CALL ZDINT(lu,0,IE)
CALL ZDLIM(0.0,180.0,0.0,100.0,IE)
CALL ZASPK(180.,100.)
CALL ZWIND(Z(1),Z(N1),0.0,100.0)
CALL INTER(Z,N1,S)
CALL ZDEND
CALL ZEND
```

APPEL DE LA PROCEDURE CONF (INTERVALLE DE CONFIANCE)

```
CALL CONF(Z,N1,E,S)
CALL TRACE(Z,N1,E,S,lu)
STOP
END
```

SUBROUTINE INTER(Z,N,S)

DIMENSION Z(N)

CALL ZMOVE(Z(1),50.0)

DO I=1,N

CALL ZDRAW(Z(I),50.0)

CALL ZMARK(5)

END DO

CALL ZMOVE(S,50.0)

CALL ZMARK(8)

RETURN

END

SUBROUTINE TRACE(Z,N,E,S,lu)

REAL NORM

LA PROCEDURE TRACE TRACE LA COURBE NORMALE DONNEE
PAR LA VALEUR DE L'ECART TYPE ET DE LA MOYENNE

DIMENSION Z(N)

CALL ZBEGN

CALL ZDINT(lu,0,IE)

CALL ZDLIM(0.,180.,0.,100.,IE)

CALL ZASPK(180.,100.)

X=NORM(S,E,S)

CALL ZWIND(S-5.,S+5.,0.0,NORM(S,E,S))

CALL ZMOVE(Z(1),NORM(Z(1),E,S))

DO I=2,N

X=NORM(Z(I),E,S)

CALL ZDRAW(Z(I),NORM(Z(I),E,S))

END DO

```
CALL ZMOVE(Z(1),0.0)
CALL ZDRAW(Z(N),0.0)
CALL ZMOVE(Z(1),0.0)
CALL ZDRAW(Z(1),NORM(S,E,S))
CALL ZDEND
CALL ZEND
RETURN
END
REAL FUNCTION NORM(X,E,S)
```

LA FONCTION NORM CALCULE POUR CHAQUE POINT L'ORDONNEE
SUR LA COURBE NORMALE

```
PI=3.14159
A=EXP(-((X-S)*(X-S))/(2.0*E*E))
NORM=A/(E*SQRT(2.0*PI))
RETURN
END
```

FTN7X

SUBROUTINE CONF(Z,N,E,S)

DIMENSION Z(N)

C

C LA PROCEDURE CONF CALCULE LE NOMBRE DE VALEURS DU
C TABLEAU Z(N) COMPRISES ENTRE S-E ET S+E , OU
C S ET E SONT RESPECTIVEMENT LA MOYENNE ET L'ECART TYPE
C DES VALEURS DU TABLEAU Z

C

X1=S-E

X2=S+E

WRITE(1,400)X1,X2

400 FORMAT("X1:",F10.4/"X2:",F10.4)

FIC=0

C

C POUR CHAQUE ELEMENT ON REGARDE S'IL EST COMPRIS ENTRE X1 ET X2
C SI OUI LE NOMBRE FIC DE VALEURS ENTRE X1 ET X2 EST INCREMENTE
C DE 1

C

DO I=1,N

IF((Z(I).GE.X1).AND.(Z(I).LE.X2)) FIC=FIC+1

END DO

RIC=(FIC/N)*100.0

WRITE(1,300)RIC

300 FORMAT("INTERVALLE DE CONFIANCE:",F10.4)

RETURN

END

RESUME

Le chrome présente des dangers selon ses différents états d'oxydation. Il est donc nécessaire de caractériser parfaitement ceux-ci et notamment dans les rejets d'origine sidérurgique. Pour cette raison une étude par microsonde LAMMA a été effectuée pour distinguer les états III et VI du chrome.

La méthodologie développée au cours de ce travail, s'appuie sur les résultats d'analyse de composés purs et dans des matrices. Les ions clusters formés sont représentatifs de l'environnement chimique de l'élément étudié.

Parallèlement aux analyses LAMMA, d'autres techniques ont été mises en oeuvre, ce sont: l'I.R.T.F., la diffusion Raman, la diffraction des R.X. sur poudre et la spectroscopie E.S.C.A..

Grace à ces techniques on a pu ainsi confirmer les résultats obtenus par LAMMA et en même temps mettre en évidence leur limite par rapport à la microsonde LAMMA.

MOTS CLES :

Micronsonde , chrome III et VI , LAMMA
Spectrométrie , Ionisation laser .