

50376

1989

N° d'ordre : 239

275

50376

1989

275

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie

par

Elsa BEVILACQUA

Ingénieur E.U.D.I.L



ETUDE CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES PEINTURES ANALYSE SUR POUDRE PAR METHODES X TRAITEMENT DE DONNEES

Soutenue le 18 Mai 1989 devant la Commission d'Examen

Jury	Président	M. M. BRIDOUX	Professeur
	Rapporteurs	M. Ch. LAHANIER	Chef de Laboratoire de Recherche des Musées de FRANCE
		M. M. ROMAND	Professeur
		M. J. P. QUISEFIT	Maître de Conférence
	Examineurs	M. J. COULON	Chef de Service Développement Produit TIOXIDE FRANCE
		M. B. VANDORPE	Professeur

**A mes parents et grands-parents
A ma grand-mère regrettée**

En témoignage de mon affection

A ma famille et mes amis

Ce travail, inscrit dans le cadre d'un contrat CIFRE, a permis la collaboration entre le Laboratoire de *CHIMIE MINERALE* et *METHODOLOGIE ANALYTIQUE* de l'*UNIVERSITE DE LILLE* et le Service *RECHERCHE* et *DEVELOPPEMENT* de la Société *TIOXIDE FRANCE*.

Que Monsieur le Professeur VANDORPE, Directeur du Laboratoire, trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude. Je tiens à le remercier vivement pour son dévouement et pour ses nombreux conseils tout au long du déroulement du travail.

Je remercie la Société *TIOXIDE FRANCE* et sa Direction pour les moyens qu'elles ont mis à ma disposition. Je prie Monsieur D. BOULET, Directeur du Service *RECHERCHE* et *DEVELOPPEMENT*, et Monsieur J. COULON, Chef de Service, de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour leurs nombreux conseils et encouragements.

Monsieur le Professeur M. BRIDOUX de l'*UNIVERSITE DE LILLE* a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements respectueux.

Monsieur Ch. LAHANIER, Chef de Laboratoire de *RECHERCHE DES MUSEES DE FRANCE*, m'a fait l'honneur de juger ce mémoire et de participer au Jury. Qu'il veuille accepter ma déférente gratitude.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur M. ROMAND de l'*UNIVERSITE DE LYON* pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en tant que rapporteur et pour sa participation au Jury.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur J. P. QUISEFIT, Maître de Conférence de l'*UNIVERSITE DE PARIS VII* pour les conseils et suggestions qu'il m'a prodigués. Je lui suis reconnaissante pour sa participation comme rapporteur et membre du Jury.

J'adresse mes très sincères remerciements à Monsieur R. TERTIAN pour les connaissances qu'il m'a apportées sur l'analyse par Spectrométrie de Fluorescence X.

Je remercie Messieurs R. D. MURLEY et M. R. HORNBY pour leur accueil et la disponibilité dont ils ont fait preuve à l'occasion de mon séjour en Grande Bretagne, au sein des *LABORATOIRES CENTRAUX DU GROUPE TIOXIDE*.

J'adresse à Monsieur A. DJEMMALI mes vifs remerciements pour sa collaboration relative aux développements informatiques nécessaires pour l'analyse des majeurs. J'ai apprécié l'accueil que Monsieur DUBOIS et lui-même m'ont réservé au sein de la Société des *CIMENTS FRANÇAIS*.

Je remercie Monsieur J. M. MALEZIEUX, Maître de Conférence du Laboratoire de *MINERALOGIE* de l'*UNIVERSITE DE LILLE*, d'avoir bien voulu s'intéresser à mon travail et d'avoir porté un jugement de spécialiste sur l'Etude minéralogique.

Qu'il me soit également permis de remercier les collègues et le personnel de la Société *TIOXIDE FRANCE* et du Laboratoire de *CHIMIE MINERALE* et *METHODOLOGIE ANALYTIQUE* pour leur accueil. J'ai été très sensible à la sympathie dont ils ont fait preuve à mon égard.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame CAVELART pour la qualité et le soin apportés à la dactylographie du mémoire.

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

LA PEINTURE

COMPOSITION - REFERENCES - PRE-TRAITEMENT

CHAPITRE I : LA PEINTURE

COMPOSITION ET ELABORATION DES REFERENCES..... p 4

I-1 COMPOSANTS - NATURES ET SPECIFICITES..... p 4

I-1-1 Les Pigments..... p 4

I-1-2 Les Charges minérales..... p 5

I-1-3 Les Liants..... p 6

I-1-4 Les Diluants..... p 6

I-1-5 Les Additifs..... p 7

I-2 ELABORATION DES PEINTURES REFERENCES..... p 7

CHAPITRE II : PRE-TRAITEMENT - IMPLICATIONS ANALYTIQUES..... p 8

II-1 METHODE D'OBTENTION DE L'EXTRAIT SEC..... p 8

II-1-1 Principe..... p 8

II-1-2 Conséquences analytiques..... p 9

II-2 METHODES D'OBTENTION DE LA POUDRE..... p 9

II-2-1 Essais de centrifugation..... p 10

II-2-1-1 Application aux peintures solvants..... p 10

II-2-1-2 Application aux peintures émulsions..... p 10

II-2-1-3 Conséquences analytiques..... p 11

II-2-2 Essais de calcination..... p 12

II-2-2-1 Influence de la température de calcination..... p 13

II-2-2-2 Conséquences analytiques..... p 15

II-3 EXPLOITATION ANALYTIQUE..... p 15

DEUXIEME PARTIE

ETUDE MINERALOGIQUE

CHAPITRE III : OPTIMISATION DES CONDITIONS D'IDENTIFICATION MINERALE	p 17
III-1 LES MINERAUX - CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	p 17
III-2 ESSAIS D'IDENTIFICATION PAR METHODES THERMIQUES	p 19
III-2-1 Conditions analytiques et minéraux étudiés	p 20
III-2-2 Interprétation et discussion des phénomènes	p 20
III-2-2-1 Analyse Thermique Différentielle	p 20
III-2-2-2 Analyse Thermogravimétrique	p 23
III-2-3 Conclusion	p 24
III-3 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	p 24
III-3-1 Conditions expérimentales	p 25
III-3-2 Diffractogrammes des minéraux isolés	p 25
III-3-3 Identification minérale des peintures	p 30
III-3-3-1 Limites de détection	p 30
III-3-3-2 Difficultés d'identification Complémentarité de la Fluorescence X	p 31
CHAPITRE IV : ANALYSE MINERALOGIQUE QUANTITATIVE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	p 32
IV-1 THEORIE DU <i>MATRIX-FLUSHING</i>	p 33
IV-2 EXIGENCES ANALYTIQUES	p 36
IV-2-1 Sélection de l' <i>Agent Flushing</i>	p 36
IV-2-2 Mise en forme des échantillons	p 37
IV-3 CONDITIONS INSTRUMENTALES	p 38

IV-4 DETERMINATION DES INTENSITES REFERENCES	p 38
IV-4-1 Choix des minéraux	p 38
IV-4-2 Choix des raies d'analyse	p 39
IV-4-3 Intensités Références	p 40
IV-5 ANALYSE QUANTITATIVE DE PEINTURES REFERENCES	p 42
IV-5-1 Compositions minéralogiques	p 42
IV-5-2 Mise en oeuvre et résultats	p 44
IV-6 APPLICABILITE DE LA METHODE : ANALYSE DE PEINTURES TESTS	p 50
IV-7 DISCUSSION	p 52

TROISIEME PARTIE

ETUDE CHIMIQUE PAR FLUORESCENCE X ANALYSE QUANTITATIVE DES MAJEURS

CHAPITRE V : ANALYSE QUANTITATIVE METHODOLOGIE ET EXIGENCES ANALYTIQUES	p 54
V-1 METHODOLOGIE ANALYTIQUE	p 55
V-2 CONTROLE DES COMPOSITIONS	p 57
V-3 CONDITIONS INSTRUMENTALES	p 60
V-4 EXAMEN DES EFFETS LIES A L'ANALYSE SUR POUDRE	p 61
V-4-1 Effets d'hétérogénéité	p 61
V-4-1-1 Influence de la granulométrie	p 61
V-4-1-2 Influence de la nature chimique du composé fluorescent	p 63
V-4-2 Optimisation du mode de préparation des échantillons	p 63
V-4-3 Discussion de courbes d'étalonnage	p 66
V-4-4 Conséquences analytiques	p 72

CHAPITRE VI : METHODE DE CORRECTION DES EFFETS INTERELEMENTS	p 73
VI-1 REGRESSION NON LINEAIRE MULTIPLE	p 76
VI-1-1 Formulation du modèle de correction	p 76
VI-1-2 Procédure de détermination des paramètres de régression	p 77
VI-1-2-1 Mise sous forme d'équation matricielle	p 77
VI-1-2-2 Technique des approximations successives	p 79
VI-1-3 Critères de validité.....	p 80
VI-2 PROGRAMME ANALYTIQUE - FONCTIONS COMPLEMENTAIRES	p 81
VI-2-1 Analyse d'un spécimen de composition inconnue	p 81
VI-2-2 Procédure de recalibrage	p 81
CHAPITRE VII : APPLICATIONS	p 83
VII-1 DOSAGE DANS LES PHASES :	
PIGMENT + DOLOMIE + SILICATES HORS TALC	p 83
VII-1-1 Développement de l'étalonnage.....	p 83
VII-1-1-1 Compositions des phases minérales standards	p 83
VII-1-1-2 Correction des effets interéléments	p 85
VII-1-2 Contrôle de l'étalonnage	p 94
VII-2 DOSAGE DANS LES PHASES :	
PIGMENT + CALCITE + SILICATES	p 99
VII-2-1 Développement de l'étalonnage.....	p 99
VII-2-1-1 Compositions des phases minérales standards	p 99
VII-2-1-2 Correction des effets interéléments	p 103
VII-2-2 Contrôle de l'étalonnage	p 112
VII-2-2-1 Dosage dans des peintures synthétiques	p 112
VII-2-2-2 Dosage dans des peintures commerciales	p 119
VII-3 ETUDE DE PEINTURES TESTS	p 119
VII-4 DISCUSSION GENERALE DE LA METHODOLOGIE	p 123

QUATRIEME PARTIE

ETUDE CHIMIQUE PAR FLUORESCENCE X DOSAGE DES ELEMENTS TRACEURS

CHAPITRE VIII : DEVELOPPEMENT DU DOSAGE DES ELEMENTS TRACEURS	p 125
VIII-1 ASPECTS THEORIQUES	p 126
VIII-1-1 Méthode de H. BOUGAULT.....	p 126
VIII-1-2 Méthode de C.E. FEATHER et J. P. WILLIS	p 128
VIII-1-3 Méthode de J. P. QUISEFIT : les FONDS ETALONS.....	p 128
VIII-1-3-1 Corrélation entre absorption et diffusion des Rayons X	p 129
VIII-1-3-2 Evaluation du bruit de fond sous le pic analytique	p 131
VIII-1-3-3 Equation de dosage	p 131
VIII-1-3-4 Extension au dosage avec interférences spectrales	p 132
VIII-2 MISE EN ŒUVRE	p 133
VIII-2-1 Standards géochimiques	p 133
VIII-2-1-1 Compositions chimiques	p 133
VIII-2-1-2 Caractéristiques d'absorption	p 134
VIII-2-2 Mise en forme des échantillons.....	p 135
VIII-2-3 Conditions instrumentales.....	p 136
VIII-3 APPLICATIONS.....	p 137
VIII-3-1 Essais de dosages dans les pigments.....	p 137
VIII-3-1-1 Analyse du Niobium	p 137
VIII-3-1-2 Analyse du Zirconium	p 140
VIII-3-1-3 Analyses du Strontium et du Rubidium.....	p 143
VIII-3-1-4 Analyse du Zinc	p 145
VIII-3-2 Elargissement aux dosages dans les peintures.....	p 146
VIII-3-2-1 Etude dans les charges minérales.....	p 147

VIII-3-2-2 Applications aux peintures	p 150
VIII-3-3 Discussion.....	p 152
SYNTHESE	p 153
BIBLIOGRAPHIE	p 161
ANNEXES	p 171

INTRODUCTION

Les performances d'une peinture sont étroitement conditionnées par les poudres qui la constituent : pigments et matières de charge. Natures et proportions de ces minéraux influencent pour une large part ses propriétés optiques et physiques. Une bonne connaissance des caractéristiques chimiques et minéralogiques de la phase "poudre" permet donc de contribuer à l'optimisation de celles-ci.

L'objectif de ce travail consistait à développer une *Méthodologie* adaptée à l'*Etude chimique et minéralogique de peintures blanches grand public d'origines très diverses*. Nous avons principalement étudié les peintures à base d'oxyde de titane, ce pigment étant le plus usité.

La *Méthodologie* devait intégrer d'une part l'*identification* et la *quantification des minéraux* et d'autre part permettre d'accéder à l'*analyse quantitative des majeurs*, à la *mise en évidence* et au *dosage d'éléments traceurs*.

Les phases de pré-traitement de la peinture ont été définies. Elles devaient permettre la détermination des paramètres de la formulation et répondre aux exigences de mise en oeuvre des développements ultérieurs. La possibilité de l'utilisation d'un échantillon sous forme de poudre, commun pour les études chimiques et minéralogiques, a été étudiée.

Les travaux relatifs à la *Minéralogie* ont permis de dégager les potentialités respectives de la Technique de *Diffraction des Rayons X* (*) et des *Méthodes Thermiques* (*) : Analyse Thermique Différentielle et Analyse Thermogravimétrique et de caractériser bon nombre de minéraux commercialisés avec l'établissement de fiches signalétiques. Des informations quantitatives ont été acquises pour les peintures.

L'*Etude chimique* a été réalisée par *Spectrométrie de Fluorescence X*, à dispersion de longueurs d'onde (*). Elle a exigé la *mise au point de systèmes de traitement de données* pour l'*exploitation quantitative* des mesures.

D'après la bibliographie, l'utilisation des Méthodes X pour le contrôle de qualité des pigments est traditionnelle. Leurs applications quantitatives pour les peintures sont plus complexes et donc souvent limitées à des cas où le nombre des minéraux est restreint ; le support analytique choisi est très souvent le film.

Pour chaque thème, les informations bibliographiques sont regroupées en début de chapitre.

(*) Les principes de ces Méthodes d'Analyse ne sont pas explicités dans ce mémoire, des références d'ouvrages généraux sont spécifiées dans chacun des chapitres correspondants.

Le *chapitre I* regroupe les *données générales* indispensables sur la *peinture* et sa composition. Le *mode d'élaboration des peintures références* nécessaires pour les diverses études y est précisé.

Le *pré-traitement de la peinture* avec la définition de ses différentes phases et les *conséquences* quant à la *sélection du support analytique* font l'objet du *chapitre II*.

La *seconde partie du mémoire* est consacrée aux développements de l'Etude minéralogique.

Après présentation des caractéristiques chimiques des minéraux concernés, le *chapitre III* donne les résultats des essais d'*identification* par les *Méthodes Thermiques* et précise les limitations rencontrées. L'Etude par *Diffraction des Rayons X* permet d'optimiser la *caractérisation des minéraux* et apporte une solution à l'*identification des phases minéralogiques dans les peintures*.

Les *développements quantitatifs* par *Diffraction des Rayons X* selon le modèle du MATRIX-FLUSHING font l'objet du *chapitre IV*. La validité est contrôlée par l'analyse de peintures tests.

L'analyse quantitative des majeurs est traitée dans la *troisième partie du mémoire* ; elle est réalisée par Spectrométrie de Fluorescence X.

Le *chapitre V* rassemble les exigences analytiques et instrumentales de la Méthodologie retenue, précise les *effets propres à l'échantillon poudre* choisi qui ont conditionné les applications ultérieures et présente les *Méthodes Analytiques de référence*.

Le *système de traitement de données*, indispensable et spécialement développé pour assurer la *correction des effets de matrice* et les différentes fonctionnalités, est présenté dans le *chapitre VI*.

Le *chapitre VII* rend compte, en précisant la Méthode effective, des *applications* réalisées. Les résultats des étalonnages, conçus à partir de nos propres peintures références y sont décrits. Les modalités des corrections des effets de matrice sont précisées. La validité de la Méthode du dosage des majeurs a été contrôlée, sur des peintures élaborées par nos soins dans un premier temps, puis comme test final sur une série de peintures obtenues par ailleurs.

L'Etude chimique par *Spectrométrie de Fluorescence X* est poursuivie dans le *chapitre VIII* qui constitue avec le *dosage des éléments traceurs* la *quatrième partie du mémoire*.

Deux méthodes, développées initialement pour l'analyse des roches, ont été transposées et adaptées au dosage d'éléments traceurs utiles pour la caractérisation d'une peinture.

A titre de conclusion, sous le titre SYNTHÈSE, la *méthodologie générale à appliquer* pour la détermination des paramètres de formulation et pour l'Etude chimique et minéralogique est présentée sous forme de *synoptique*. Les développements analytiques mis au point y sont rappelés. Soixante huit peintures représentatives du Marché Européen ont été étudiées pour illustrer la méthodologie développée.

Première partie

LA PEINTURE

COMPOSITION

REFERENCES

PRE-TRAITEMENT

CHAPITRE I

LA PEINTURE COMPOSITION ET ELABORATION DES REFERENCES

I-1 COMPOSANTS - NATURES ET SPECIFICITES

Pour l'utilisateur, une peinture est caractérisée par une teinte, une opacité et un aspect mat, brillant ou satiné.

Le chimiste la considère comme une dispersion constituée de poudres : pigments et matières de charge, liants, diluants et divers additifs.

Chaque constituant a une fonction bien définie (1).

I-1-1 LES PIGMENTS

Le pigment communique au film de peinture sa coloration et son opacité.

La différence principale entre les pigments et les autres minéraux utilisés réside essentiellement dans l'opacité.

L'opacité est liée à la réfringence relative de la poudre et du liant. Peut ainsi être nommée pigment, toute poudre pour laquelle le rapport des indices est supérieur à 1.50. Dans le cas contraire, elle ne possède pas d'opacité, on la classe dans la catégorie des charges.

L'emploi du pigment lithopone, mélange $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$ en proportions équimoléculaires, se révèle délicat dans les peintures extérieures ; elles présentent le phénomène de farinage.

Les films de peinture à base de Blanc de Zinc (ZnO) se craquent rapidement.

Ces deux pigments blancs (les pigments colorés ne sont pas étudiés ici) ainsi que Sb_2O_3 , $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ et ZnS confèrent aux peintures des propriétés spécifiques non obtenues avec le *dioxyde de titane*.

TiO_2 est le pigment le plus produit et le plus employé (2). Ses qualités optiques très performantes permettent une utilisation quasi-universelle.

TiO_2 possède trois structures cristallines : le rutil, l'anatase, toutes deux fort utilisées et la brookite, variété très rare qui n'a pas d'application commerciale.

La variété rutil, légèrement moins blanche, mais un peu plus dense et plus opacifiante que le type anatase, est surtout caractérisée par une très bonne tenue aux intempéries.

I-1-2 LES CHARGES MINERALES

Parmi ces minéraux, caractérisés par l'absence d'opacité et de couleur, on peut distinguer :

- Les charges naturelles extraites de carrières :

- * les CARBONATES : craie, calcite, dolomie.....
- * les SILICATES : talc, kaolin, mica.....
- * les SILICES : quartz, diatomées...
- * les SULFATES : baryte... etc...

- Les charges artificielles, généralement plus blanches et beaucoup plus fines :

- * les CARBONATES PRECIPITES : aragonite
- * les SULFATES PRECIPITES : baryte
- * les KAOLINS CALCINES
- * les SILICATES D'ALUMINE etc....

Nous pouvons remarquer que ces classifications et dénominations, spécifiques à l'Industrie de la Peinture, diffèrent de celles établies par les minéralogistes.

Ainsi de façon générale, *dolomie* est substituée à *dolomite*, *kaolin* à *kaolinite* et *baryte* à *barytine*. De même, il est d'usage de distinguer silicates et silices, en raison de leurs propriétés différentes dans la peinture, alors que la silice est de toute évidence un silicate.

Autrefois utilisées pour abaisser le prix de revient d'une peinture, leur emploi est aujourd'hui justifié en raison des qualités apportées.

Le tableau 1, établi selon des comparaisons expérimentales, renseigne sur les charges à utiliser ou à éviter en fonction de propriétés requises pour le film de peinture.

CHARGES MINERALES	PROPRIETES							
	blancheur	résistance au farinage	résistance au craquellement	forte viscosité	satiné	écoulement	résistance au cordage	résistance au frottement
* calcite	4	2	5	5	4	2	2	1
* calcite précipitée (type aragonite)	2	5	7	2	3 - 4	3	3	3
* dolomie (microdol)	3	2	4	4	5	2	2	2
* kaolin	3 - 6	7	7	1 - 2	1 - 3	4	4	5
* talc	3 - 8	6	2	1 - 3	2 - 4	5	5	4
* mica	8	2	1	2	5	6	6	1
* baryte	3 - 8	3	3	7	7	1	1	1
* P 820 (ne s'emploie pas seul)	+	-	-	-	-	-	-	-

+ = améliore - = détériore

1 = la plus efficace 8 = la moins efficace

Tableau 1 : Propriétés requises du film de peinture et charges conseillées (Le P820 est une charge artificielle - silicate d'alumine).

I-1-3 LES LIANTS

C'est en fonction du liant que l'A.F.N.O.R classe les différents types de peintures : alkydes, émulsions,.... (Norme T 30.003).

Le liant est le constituant fondamental de la peinture. Outre sa fonction de "ciment" entre les particules de pigment et de matières de charge, il confère à la peinture un ensemble de propriétés caractéristiques : adhérence, solidité, vitesse de séchage, résistances diverses.

Les liants, nommés résines de façon courante, peuvent être classés selon trois critères :

- leur nature :

- * liants naturels (huile de lin,...)
- * liants artificiels (standolie,....)
- * liants synthétiques (glycérophthaliques souvent appelés alkydes,...)

- leur solubilité :

- * dans l'eau
- * dans d'autres types de solvants

- leur mode de séchage :

- * par réaction chimique (catalyse,...)
- * par procédé physique (évaporation du diluant, par élévation de température,...)

I-1-4 LES DILUANTS

Ils servent à fluidiser la peinture ; sans eux, la peinture serait trop épaisse et difficile à appliquer.

On distingue :

- le solvant : diluant, il solubilise le liant d'une peinture
- le diluant : il permet de fluidiser la peinture, le liant n'est pas en solution, mais sous forme d'émulsion.

Les différents facteurs qui influent sur le choix d'un diluant sont, outre l'odeur et la toxicité, la compatibilité avec le liant et le pouvoir solvant.

Les diluants sont très divers : eau, hydrocarbures, solvants chlorés, alcools, glycols, esters, cétones,.....

I-1-5 LES ADDITIFS

Leur addition a pour but de corriger les défauts d'une peinture ou d'améliorer certaines propriétés caractéristiques.

Ils permettent principalement de faciliter :

- la fabrication (agents mouillants et dispersants).
- le stockage (agents anti-oxydants/anti-peaux et anti-sédimentation, stabilisants chimiques).
- la mise en oeuvre (agents de séchage et d'application).

I-2 ELABORATION DES PEINTURES REFERENCES

Il est pratiquement irréaliste de vouloir préparer, pour nos essais ultérieurs, chaque type de peinture selon le mode habituel, concevable uniquement pour des contrôles de qualité où le nombre des échantillons est restreint.

En effet, les différentes applications des peintures impliquent l'emploi de minéraux de natures diverses et dans des proportions relatives très variables.

Pour respecter ces exigences et limiter le nombre des références nécessaires, nous nous sommes orientés vers l'élaboration de peintures "mères", ne contenant qu'un seul minéral, à partir desquelles, par mélanges, sont obtenues les peintures "filles", effectivement utilisées pour les analyses.

Compte tenu des études relatives à la caractérisation des minéraux rencontrés (voir chapitre III), dix sept peintures mères ont été nécessaires.

Le système a été figé quant au choix du liant, du solvant et des additifs.

Après broyage, pendant vingt minutes environ, du minéral avec la résine alkyde du type BECKOSOL P 470, préalablement diluée dans du white-spirit dans le rapport 40/60, on ajoute une nouvelle fraction de liant et les divers additifs. Une homogénéisation de cinq minutes achève la préparation.

Le tableau placé en Annexe I donne les formulations des peintures mères pour les minéraux choisis.

CHAPITRE II

PRE-TRAITEMENT IMPLICATIONS ANALYTIQUES

Préalable à toute analyse physique ou chimique, destructive ou non, un traitement de la peinture est nécessaire pour déterminer le pourcentage en extrait sec ou matières non volatiles (l'extrait sec représente donc la poudre et le liant sec) et le pourcentage en minéraux (ou poudre).

Chaque méthode de pré-traitement n'est pas sans conséquence sur l'échantillon obtenu, à utiliser pour l'analyse chimique.

Les performances de chacune des techniques possibles pour la détermination des deux paramètres sont donc étudiées ainsi que leurs implications analytiques.

II-1 METHODE D'OBTENTION DE L'EXTRAIT SEC

II-1-1 PRINCIPE

La technique décrite par les méthodes ASTM D2832 et D2369 consiste, pour l'élimination de la phase solvant, à sécher la peinture à 120°C, dans une capsule d'aluminium. 105°C suffisent pour les peintures utilisant l'eau comme diluant.

On forme ainsi le film de peinture (figure 2-1).

Le temps de séchage nécessaire varie suivant les auteurs de 20 minutes (Norme ASTM D2369) à 2 heures voire 4 heures (3) ou jusqu'à poids constant (3,4).

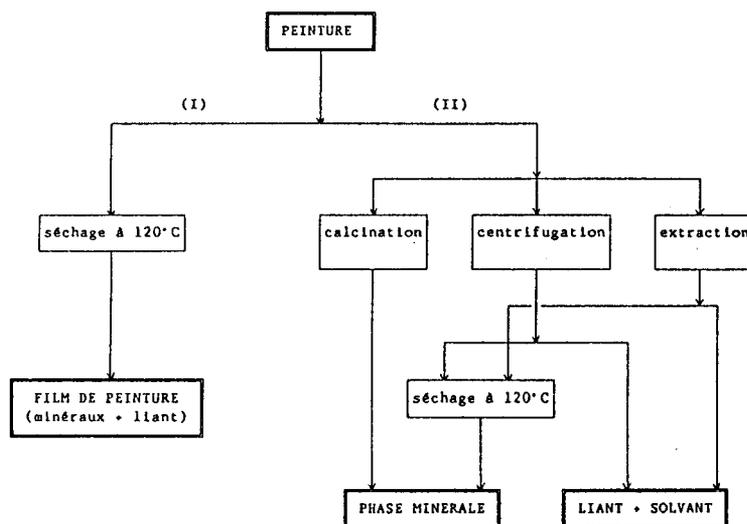


Figure 2.1
Détermination des pourcentages
en extrait sec (I) et en poudre (II)
Techniques possibles.

II-1-2 CONSEQUENCES ANALYTIQUES

Il est possible d'utiliser le film de peinture obtenu par le séchage à 120°C pour l'identification des minéraux (5).

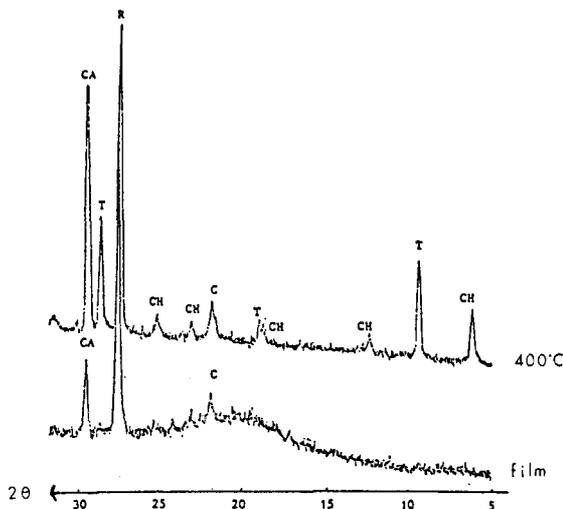
P. KAMARCHIK et G. P. CUNNINGHAM (6) soulignent les difficultés qui peuvent survenir lors de l'analyse de la phase minérale par diffraction X.

Nous donnons la figure 2.2 à titre d'illustration du phénomène de dilution par le liant.

Dans le film, le talc 20 MO (talc + chlorite) présent à environ 5 % contre environ 11 % dans la poudre n'est pas détecté.

Figure 2.2
Effet de la dilution par le liant
comparaison par diffraction X
de l'identification minérale sur
le film puis après calcination
à 400 °C (pour suppression du liant)

Composition de la phase minérale
47.49 % pigment TiO_2 (R : rutile)
+ 30.73 % calcite (CA) + 11.17 %
talc 20 MO (T : talc et CH : chlorite)
+ 10.61 % silice de diatomées (C)



La création d'orientations préférentielles pour les charges lamellaires du type talc, mica... lors de l'application de la peinture sur le support et lors du séchage perturbe également la lecture des diffractogrammes.

Ce phénomène, connu en géologie, a été constaté puis étudié en 1983 par P. KAMARCHIK et J. RATLIFF (7), sur des films de peinture contenant du mica.

Les avantages de rapidité et facilité ne compensent pas les inconvénients d'exploitation qui font que la technique du film n'est pas satisfaisante pour l'analyse minérale.

II-2 METHODES D'OBTENTION DE LA POUDRE

La calcination, la centrifugation et l'extraction au soxhlet sont les techniques possibles de séparation des composés organiques et minéraux pour l'obtention de la phase minérale (figure 2.1).

L'extraction au soxhlet, décrite par P. GRANDOU et P. PASTOUR en 1969 (8), est peu usitée. Sa mise en oeuvre pouvant demander jusqu'à 5 heures est trop longue et elle reste délicate à employer lorsqu'on se trouve en présence de pigments fins.

Nous l'avons immédiatement exclue des techniques à tester.

Les deux autres méthodes, centrifugation et calcination, ont été étudiées en vue de déterminer celle qui serait la mieux adaptée aux développements futurs de l'analyse de la phase minérale.

II-2-1 ESSAIS DE CENTRIFUGATION

Les premières recherches mettent en évidence le caractère sélectif de l'extraction. Les différences de solubilité des liants limitent l'uniformisation des conditions de mise en oeuvre pour les peintures solvants (type alkydes) et les peintures émulsions.

II-2-1-1 APPLICATION AUX PEINTURES SOLVANTS

La méthode ASTM D2371 (9), complétée par la Federal Method 4021 (10) pour les peintures à pigments colorés, préconise la dilution de la peinture avec les produits suivants pour l'extraction des matières organiques :

- pour les 3 premières extractions :

10 volumes d'éther
6 volumes de benzène
4 volumes d'alcool méthylique
1 volume d'acétone

- pour la dernière extraction :

éther éthylique ou éther de pétrole

Les centrifugations sont à effectuer à environ 5000 tours/minute.

Après centrifugation et séchage de la poudre à 105-120°C, le pourcentage en poudre peut être calculé.

Aucun résultat pratique n'est présenté dans la norme qui souligne néanmoins l'applicabilité de la technique à la majorité des peintures solvants.

D'autres produits sont recommandés :

- mélange : 2 volumes de toluène + 1 volume d'acétone - J. D. Mc GINNESS (11)
- méthyl-éthyl-cétone - J. B. LEAR (12)
- tétrahydrofurane (11,12)

La démonstration de leur efficacité d'extraction reste à faire (11,12).

Dans nos essais, l'évaluation de l'efficacité de tels mélanges d'extraction a été rapidement interrompue en raison de la mauvaise tenue aux solvants des tubes de centrifugation.

II-2-1-2 APPLICATION AUX PEINTURES EMULSIONS

La technique de centrifugation, en raison de la quasi-insolubilité du liant dans son diluant, généralement l'eau, est de mise en oeuvre difficile même à des vitesses de centrifugation élevées.

J. D. Mc GINNESS (11) propose l'adaptation de la méthode ASTM D2371, pour des peintures émulsions particulières, avec les solvants suivants :

- eau pour des émulsions du type styrène-butadiène
- acétone ou tétrahydrofurane pour des émulsions du type acétate de polyvinyle ou acrylique.

Le caractère non universel de ce type de séparation pour les peintures émulsions avait déjà été souligné par W. M THAW et C. F. HIRN (13).

Pour sept peintures, ils ont comparé les pourcentages en poudre théoriques calculés d'après la formulation, à ceux obtenus après centrifugation de la peinture. L'eau était retenue comme agent diluant, une deuxième extraction étant recommandée avec l'éther éthylique.

L'écart relatif maximum observé est de l'ordre de 6.6 % sur six peintures. Pour la septième, la méthode ne se révèle pas applicable avec un écart de 18.2 %.

Avec nos conditions d'extraction, trois centrifugations successives à 14000 tours/mn (1/2 heure par centrifugation) avec l'eau comme diluant, les résultats trouvés (tableau 2.1) pour trois échantillons identiques de peinture émulsion acrylique sont :

Tableau 2.1
Etude de la répétabilité
du pourcentage en poudre
technique de centrifugation.

échantillons	% poudre expérimental
1	47.52
2	49.11
3	47.87

L'écart relatif maximum avec la valeur théorique : 46.74 % est de 5.07 %.

La méthode se révèle de mise en oeuvre relativement longue et d'efficacité moyenne.

Un écart type du même ordre de grandeur 5.79 % a été constaté, 35.8 % pour une valeur théorique de 38 % pour une peinture émulsion, dans les travaux de S. HVILSTED (3) ; un mélange d'extraction pourtant très étudié était employé : centrifugations successives avec l'eau ou du méthanol, du diméthyl formamide, du tétrahydrofurane, de l'hexachloroacétone, de l'acétone.

Sur une autre peinture, l'auteur conclut qu'une fraction organique reste adsorbée sur le pigment - % poudres expérimental : 28 % et théorique : 21.2 % - et qu'une calcination à 600°C est nécessaire.

Cette calcination annihile l'intérêt proprement dit de la technique de centrifugation qui est son caractère non destructif, permettant non seulement d'obtenir la poudre après séchage mais aussi de récupérer le liant pour son identification par diverses techniques Infra-Rouge, RMN,.... (3,12).

II-2-1-3 CONSEQUENCES ANALYTIQUES

La technique de centrifugation est très "sélective" entre les différents types de peintures, solvants et émulsions, mais également à l'intérieur d'une même famille.

En pratique, comme nous sommes amenés à étudier des peintures d'origines diverses, son utilisation risque d'être problématique.

Sa mise en oeuvre apparaît longue et nécessite plusieurs centrifugations successives, suivies d'un séchage à 105-120°C.

Son caractère non destructif n'est pas à prendre en compte pour notre étude où l'identification des liants n'intervient pas.

Enfin, R. W. SCOTT (5) insiste sur les phénomènes qui peuvent être observés sur les diagrammes de diffraction X de la phase minérale obtenue par centrifugation :

- non détection de certaines charges car elles sont entraînées.
- modifications d'orientations principalement pour les charges lamellaires (talc, mica,...), problèmes déjà soulignés pour l'analyse sur le film.

II-2-2 ESSAIS DE CALCINATION

La calcination permet d'obtenir la phase minérale par dégradation thermique du liant.

Malgré son caractère destructif, elle est très utilisée (3,4) car elle permet la détermination du pourcentage en minéraux et, sans traitement supplémentaire, autorise le travail sur la poudre calcinée.

La température de calcination varie selon les publications. La norme ASTM D3723 recommande pour les peintures émulsions, la calcination à 450°C + 25°C, 550°C est également une température conseillée (3).

Le tableau 2.2, établi d'après la référence (3), présente la comparaison des pourcentages en poudre obtenus à 450°C puis à 550°C, pour trois peintures émulsions.

peintures	% poudre	
	formulation	expérimentaux
		450°C 550°C
A	25.20	24.70 23.10
B	38.00	36.40 35.10
C	21.20	21.40 20.60

Tableau 2.2 : Influence de la température de la calcination sur la détermination du pourcentage en poudre.

L'écart relatif observé entre les valeurs à 450°C et 550°C peut s'élever jusqu'à 6.48 % (peinture A).

De plus, nous pouvons remarquer que les valeurs expérimentales sont pratiquement toujours en défaut par rapport aux valeurs théoriques, ce qui est particulièrement vérifié pour la peinture B.

Pour cette peinture, riche en charges minérales telles que dolomie et talc, à la perte organique vient s'ajouter la perte due aux minéraux.

II-2-2-1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION

Les différences observées entre les valeurs expérimentales à 550°C et les valeurs théoriques nous font nous interroger sur les performances de la calcination et justifient des essais relatifs à la sélection de la température la plus appropriée pour la détermination du pourcentage en poudre et pour l'analyse de la phase minérale.

Comme on peut en juger d'après le tableau 2.3, relatif à nos produits, les pertes minérales à 500°C, en régime statique au four à moufle sont particulièrement élevées pour certains silicates, en particulier les kaolins naturels.

Tableau 2.3
Pertes mesurées à 400°C et 500°C pour diverses qualités de pigments et de charges minérales.

MINÉRAUX	PERTES AU FEU (%)		PERTES AU FEU (%)	
	400°C	500°C	400°C	500°C
* pigments			* kaolins	
type RXL	NM	2.53	supreme	1.27
type RCR2	1.80	1.94	grade D	NM
type RHD2	NM	1.35	UF	NM
type TC 90	NM	1.32	200 P	0.65
type TR 92	NM	0.97		0.58
* calcites			* micas	
(ou aragonite)			mas 10	2.10
durcal5	0.14	0.28	plastorit 0000	0.46
carma 1	NM	0.31	* baryte	
BLP 2	NM	0.17	blanc fixe F	0.32
calibrite SL	NM	0.12		0.62
social P2	1.75	1.67	* lithopones	
* dolomies			60 % ZnS	NM
DRB 20	0.41	4.65	40 % ZnS	NM
microdol extra	0.57	4.30	30 % ZnS	0.16
* talcs			* autres	
20 MO	0.18	3.08	P820	NM
IT extra	0.41	1.47	minex 4	NM
AT1	3.78	16.29	celite 281	0.31
				13.12
				0.57
				0.34

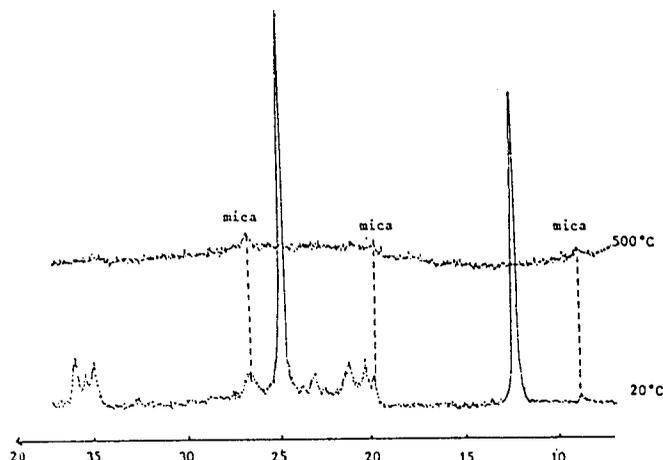
NM : non mesurée

A 500°C, des modifications cristallographiques importantes (les conditions instrumentales choisies pour la réalisation des diagrammes de diffraction X sont précisées dans le chapitre III) sont d'ailleurs constatées sur trois charges particulières : le kaolin, l'aragonite, et la magnésite contenue dans certains talcs, par exemple le talc AT1.

La figure 2.3 présente le diagramme de diffraction X du kaolin suprême qui contient un peu de mica.

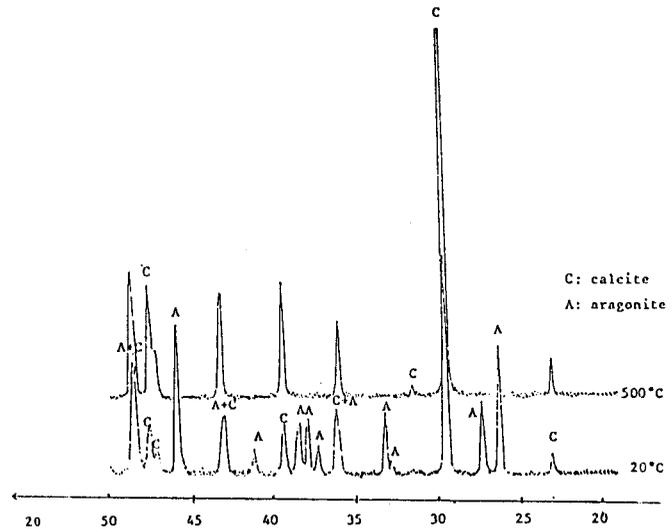
L'amorphisation est constatée après calcination à 500°C.

Figure 2.3
Amorphisation du kaolin après calcination à 500°C



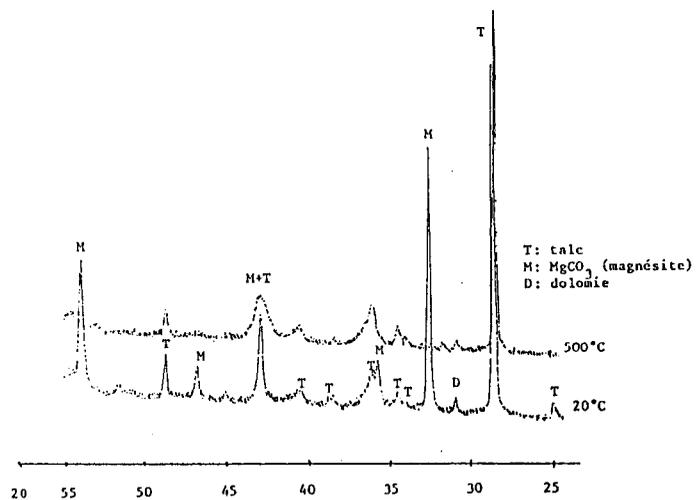
Après calcination à 500°C, l'aragonite n'est plus identifiable car elle est transformée en calcite (figure 2.4).

Figure 2.4
Transformation de l'aragonite en calcite après calcination à 500°C



La magnésite est décomposée à 500°C comme on peut en juger sur la figure 2.5.

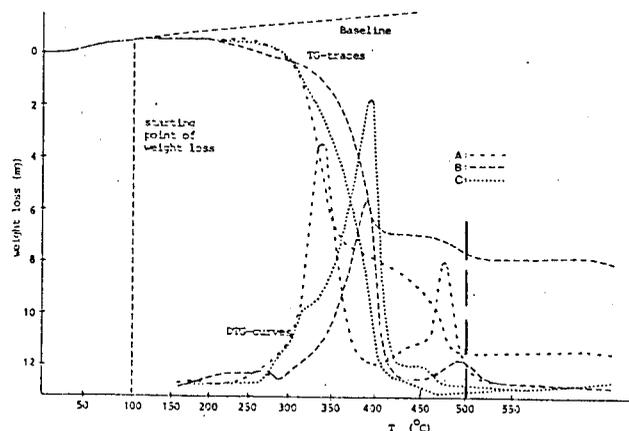
Figure 2.5
Décomposition de la magnésite à 500°C



A 400°C, les pertes minérales sont beaucoup plus faibles (tableau 2.3), les charges précédemment étudiées ne sont pas altérées, mais à cette température, les liants ne sont pas totalement dégradés comme on peut le constater sur les thermogrammes (3) (figure 2.6).

La dégradation observée à 400°C, pour ces liants mais également pour d'autres types de liants (14), n'est pas totale comme à 500°C.

Figure 2.6
Courbes d'analyse thermogravimétrique obtenues pour les peintures A, B et C (d'après S. HVILSTED (3))



II-2-2-2 CONSEQUENCES ANALYTIQUES

La température à choisir doit donc résulter pour toute analyse ultérieure de la poudre du compromis entre :

- 1 - la dégradation maximale des liants qui permet d'obtenir le pourcentage en poudre le plus exact et de limiter tout phénomène de dilution pour les analyses quantitatives ultérieures.

La calcination à 500°C semble satisfaisante malgré la perte minérale plus importante à cette température ; celle-ci perturbera la détermination du pourcentage en poudre si la teneur en silicates de la peinture est élevée.

- 2 - la dégradation structurale minimale des minéraux, indispensable pour pouvoir les identifier sur la peinture calcinée.

La calcination à une température inférieure à 500°C est impérative pour éviter les phénomènes de décomposition, de transformation et d'amorphisation

II-3 EXPLOITATION ANALYTIQUE

Le film de peinture, obtenu dans le cadre de la détermination de la teneur en extrait sec, n'est pas l'échantillon à utiliser pour l'identification des minéraux présents en faibles proportions, en raison du phénomène de dilution par le liant.

Dans notre cas, où l'identification des résines et solvants n'est pas requise, la technique de centrifugation, de mise en oeuvre difficile, n'apporte aucun intérêt particulier supplémentaire.

La technique de la calcination reste la plus satisfaisante malgré l'impossibilité de travailler sur un échantillon unique.

En effet, l'identification minérale requiert 400°C comme limite supérieure de température de calcination alors que la température de 500°C s'impose comme limite inférieure pour les analyses chimiques.

Deuxième partie

ETUDE
MINERALOGIQUE

IDENTIFICATION

QUANTIFICATION

CHAPITRE III

OPTIMISATION DES CONDITIONS D'IDENTIFICATION MINERALE

Avant tout développement pour caractériser de façon optimale les différentes phases minérales des peintures, la connaissance des natures minéralogiques des principaux produits commerciaux, pigments et charges, s'impose.

Des essais d'identification des minéraux rencontrés ont été successivement réalisés par Méthodes Thermiques et Diffraction des Rayons X.

Il n'était pas possible d'étudier l'ensemble des produits disponibles sur le marché de la peinture, aussi avons-nous sélectionné les plus représentatifs.

Les diverses caractérisations devraient permettre la mise en évidence des avantages et des limitations d'exploitation de chacune des techniques pour l'identification des peintures. Les caractéristiques relevées sont regroupées dans des fiches signalétiques individuelles.

III-1 LES MINERAUX - CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Les carbonates et les silicates représentent avec les pigments les principaux groupes de minéraux incorporés dans les peintures.

Les silices de diatomées et les barytes, d'un usage moins fréquent, sont néanmoins étudiées.

La sélection d'un pigment TiO_2 est conditionnée par la nature de la peinture. Il existe ainsi diverses qualités de pigments.

Les pigments non traités contiennent environ 99 % de TiO_2 .

Pour un pigment traité, le taux de TiO_2 peut descendre jusqu'à 80 %. En effet, en plus de diverses additions (ZnO , P_2O_5 , K_2O ,...), les particules de TiO_2 peuvent être enrobées d'oxydes minéraux (SiO_2 , Al_2O_3 ,...), et peuvent recevoir un traitement de surface organique (silicones, glycols,...)*

Le carbonate de calcium sous ses deux formes, calcite et aragonite, et la dolomie, carbonate double de magnésium et de calcium sont souvent employés.

Parmi les silicates, on distingue principalement les talcs (silicates de magnésium), les kaolins naturels ou artificiels (calcinés), les micas blancs du type muscovite et autres silicates d'alumine.

L'annexe 2-A présente, par familles, les principales charges sélectionnées, leurs dénominations commerciales et leurs compositions chimiques types. La *baryte* choisie est un sulfate de baryum pur, précipité, du type *Blanc Fixe F*.

* L'enrobage minéral a pour but d'améliorer la durabilité en réduisant le jaunissement observé dans certains types de peintures mais permet également d'optimiser certaines propriétés optiques (brillant, pouvoir colorant,...). Le traitement organique améliore la dispersion du pigment dans différents milieux.

Pour les carbonates et les silicates, de la comparaison des compositions indiquées à celles des minéraux purs, calculées d'après les formules structurales, rassemblées dans les tableaux 3.1 et 3.2, il apparaît que seuls les carbonates de calcium et le talc IT Extra peuvent être considérés comme purs.

Les autres charges sont de nature plus complexe, car elles semblent comporter plusieurs phases minérales ce qui ne manquera pas de compliquer les problèmes d'identification et de quantification.

Tableau 3.1
Groupe des carbonates
Caractéristiques chimiques

CARBONATES	FORMULES ET COMPOSITIONS CHIMIQUES
CALCITE	CaCO ₃ % CaO:56.00 % CO ₂ :44.00
DOLOMIE	CaMg(CO ₃) ₂ % CaO:30.40 % MgO:21.70 % CO ₂ :47.90
MAGNESITE	MgCO ₃ % MgO:47.62 % CO ₂ :52.38

Tableau 3.2
Groupe des silicates
Caractéristiques chimiques

SILICATES	FORMULES ET COMPOSITIONS CHIMIQUES	DECOMPOSITIONS IONIQUES
TALC	8SiO ₂ .6MgO.2H ₂ O % SiO ₂ :63.50 % MgO:31.70 % H ₂ O:4.80	6O ²⁻ 4Si ⁴⁺ 4O ²⁻ .2OH ⁻ 6Mg ²⁺ 4O ²⁻ .2OH ⁻ 4Si ⁴⁺ 6O ²⁻
KAOLIN	4SiO ₂ .2Al ₂ O ₃ .4H ₂ O % SiO ₂ :46.50 % Al ₂ O ₃ :39.50 % H ₂ O:14.00	6OH ⁻ 4Al ³⁺ 4O ²⁻ .2OH ⁻ 4Si ⁴⁺ 6O ²⁻
MICA (muscovite)	K ₂ .3Al ₂ O ₃ .6SiO ₂ .2H ₂ O % SiO ₂ :45.22 % Al ₂ O ₃ :38.44 % H ₂ O:4.52 % K ₂ O:11.81	1K ⁺ 6O ²⁻ 3Si ⁴⁺ .1Al ³⁺ 4O ²⁻ .2OH ⁻ 4Al ³⁺ 4O ²⁻ .2OH ⁻ 3Si ⁴⁺ .1Al ³⁺ 6O ²⁻ 1K ⁺
CHLORITE (clinochlore)	6SiO ₂ .2Al ₂ O ₃ .10MgO.8H ₂ O % SiO ₂ :32.60 % Al ₂ O ₃ :18.40 % MgO:36.00 % H ₂ O:13.00	feuillelet brucitique [6O ²⁻ 5Mg ²⁺ .1Al ³⁺ 6OH ⁻ feuillelet micacé [6O ²⁻ 3Si ⁴⁺ .1Al ³⁺ 4O ²⁻ .2OH ⁻ 5Mg ²⁺ .1Al ³⁺ 4O ²⁻ .2OH ⁻ 3Si ⁴⁺ .1Al ³⁺ 6O ²⁻

La teneur en SiO_2 constitue la principale différence de composition pour les talcs autres que le type *IT Extra* ; s'y ajoutent celle en Al_2O_3 pour le *talc 20 MO* et celle en CO_2 pour le type *AT1*.

Les écarts de composition observés, pour le *kaolin 200 P*, par rapport au kaolin référence, sont dûs à la calcination qu'il a subie.

La présence des oxydes alcalins, K_2O et Na_2O , dans les différents kaolins, est révélatrice d'une seconde phase.

Avec la teneur de 12.50 % en MgO , il ne fait aucun doute que le *mica Plastorit* soit associé à un autre minéral.

Par contre, il est plus difficile de conclure sur la pureté du *mica Mas 10*, les écarts observés par rapport au mica référence sont plus faibles. Il est fréquent de constater de tels écarts, dûs à des remplacements de K^+ et Al^{3+} par d'autres cations (15).

Parmi les carbonates, la *dolomie DRB 20* présente des concentrations légèrement différentes en MgO et en CaO de celles d'une dolomie pure.

III-2 ESSAIS D'IDENTIFICATION PAR METHODES THERMIQUES

Les informations bibliographiques relatives à l'exploitation des Méthodes Thermiques, Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Analyse Thermogravimétrique (ATG), pour l'identification des phases minérales des peintures, sont limitées.

Ces méthodes sont principalement utilisées pour la caractérisation des liants (16).

Seule la publication de D. R. BURFIELD (17) constitue un essai de caractérisation, mais aussi de quantification de minéraux dans les peintures, par ATG et Thermogravimétrie Différentielle (DTG). Les peintures étudiées ne contiennent que trois minéraux : pigment TiO_2 , calcite et kaolin.

Pour ces produits, seule l'analyse de la calcite ne semble pas poser de difficulté. Dans la plupart des cas, les teneurs en kaolin et TiO_2 sont obtenues avec une précision limitée. Le kaolin interfère avec le liant. TiO_2 , qui ne présente qu'une faible variation de masse, est déterminé par différence.

Dans notre cas d'analyse de compositions plus diversifiées, l'ATG devrait permettre d'observer, pour les silicates, les pertes de poids dues à la décomposition des hydroxydes et pour les carbonates, les pertes de poids liées à la décarbonatation.

L'information concernant la pureté d'un minéral donné sera obtenue par comparaison de la perte expérimentale à la perte théorique du composé pur.

Les essais ATG devraient confirmer les remarques précédemment formulées sur les compositions chimiques, mais à eux seuls, ils ne permettront pas d'indiquer la nature du ou des minéraux en présence. L'ATG sera donc principalement utilisée à titre de complément de l'ATD.

L'ATD permet l'identification proprement dite des minéraux par la mise en évidence des changements d'état, phénomènes qui ne se traduisent pas nécessairement par échange de matière.

Les divers effets observés, par cette technique, sont confrontés à ceux présentés dans divers travaux relatifs aux minéraux purs (15, 18 à 22).

De même, l'exploitation des résultats ATD provenant de l'étude inter-laboratoires réalisée dans le cadre de l'OCDE (23), pour la caractérisation de minéraux divers, nous apporte des informations relatives aux phénomènes et aux variations de température, pour les minéraux *calcite*, *talc* et *kaolin*.

Les possibilités d'identification des différents minéraux dans les peintures peuvent être ensuite discutées.

III-2-1 CONDITIONS ANALYTIQUES ET MINERAUX ETUDIÉS

Les premiers essais ATG et ATD ont été réalisés dans les laboratoires de la Société PERKIN-ELMER, respectivement sur thermobalance TGS2 équipée de la station de traitement de données TADS et sur analyseur ATD 1700.

Sept charges parmi celles présentées dans l'annexe 2-A ont été étudiées : la *calcite Durcal 2*, l'*aragonite Socal P2*, la *dolomie DRB 20*, le *talc 20 MO*, le *kaolin Suprême*, le *mica Mas 10* et finalement la *baryte Blanc Fixe F*.

Les différentes courbes ATG sont réalisées sur environ 8 mg de produit, avec une programmation thermique de 20°C/minute.

Pour les études ATD, les masses de prises d'essai varient de 40 à 80 mg. Les thermogrammes sont obtenus sous atmosphère d'Argon avec la même programmation thermique que précédemment.

Des essais relatifs aux catégories des pigments et des silices, représentées respectivement par TiO_2 type *Tioxide TR 92* et la *celite 281*, ont été réalisés par ailleurs sur appareillage NETZSCH STA 409 sur environ 100 mg de produit, sous air et avec la programmation thermique de 10°C/minute. Des mesures thermogravimétriques sur le *talc AT1* et le *mica Plastorit* complètent ces essais avec cet analyseur.

III-2-2 INTERPRETATION ET DISCUSSION DES PHENOMENES

Les diverses courbes obtenues lors de la première série d'essais sont présentées dans l'annexe 2-B sur la fiche signalétique du minéral correspondant.

La synthèse des phénomènes ATD et ATG et leur interprétation figurent respectivement dans les tableaux 3.3 et 3.4.

III-2-2-1 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Le tableau 3.3 rassemble les caractéristiques des différents effets thermiques : température, nature endothermique ou exothermique.

Les conclusions sur les natures minéralogiques des produits différents y sont reportées.

D'après la bibliographie (15,18), la transformation irréversible de l'aragonite en calcite donne naissance à un pic endothermique très faible vers 500°C. Celui-ci n'est pas mis en évidence dans nos essais relatifs au *Socal P2*, en raison de la probable dilution de l'aragonite par la calcite.

Il est alors difficile, par la seule technique ATD de différencier ces deux carbonates de calcium. La forme aragonite a pu être mise en évidence par la Diffraction des Rayons X (voir section III-3).

Le *kaolin Suprême* fournit un thermogramme très caractéristique, d'allure semblable à ceux des références. La distinction entre les six espèces du groupe est délicate. La présence et l'ampleur du pic à 100°C assure une première différenciation. En effet, ce pic correspondant à l'eau adsorbée superficiellement n'est pas suffisamment accentué sur le thermogramme pour être significatif de l'allopheane ou de l'Halloysite comme phase majoritaire. Les autres informations thermiques disponibles ne permettent pas d'être aussi catégorique concernant les espèces restantes, dickite, nacrite, kaolinites PM (pseudo-monoclinique) et T (triclinique).

Aucun des thermogrammes ne révèle la nature de la phase mineure contenant les oxydes alcalins.

L'enregistrement obtenu pour le *mica MAS 10* a une allure différente de ceux donnés dans la littérature, d'ailleurs assez peu similaires entre eux en raison des structures diverses engendrées par le remplacement de certains ions, phénomène déjà évoqué.

D'après la classification effectuée selon la teneur en $K_2O + Na_2O$ par R. C. MACKENZIE (15), le mica étudié serait une hydromuscovite mais aucun thermogramme de cette espèce n'est donné permettant d'effectuer les comparaisons....

Pour le *talc 20 MO*, en plus du pic endothermique dû à la destruction de son feuillet vers 950 °C, trois pics "parasites" accentués sont observés vers 650, 850 et 870 °C.

Ils révèlent la présence de chlorite du type clinochlore dont les caractéristiques chimiques sont précisées dans le tableau 3.2. La teneur en Al_2O_3 de 9.40 % trouve ici sa justification.

Les pics correspondent successivement à la destruction des feuillets brucitique et micacé, puis à la restructuration en $2MgO \cdot SiO_2$.

En s'appuyant sur les formules des talc et chlorite purs et leurs teneurs respectives en Al_2O_3 , MgO et SiO_2 , on peut affirmer que le talc étudié est en réalité un mélange qui contient environ 52 % de chlorite.

Le phénomène endothermique observé vers 1160° C, dû à un changement structural de la *baryte Blanc Fixe F*, est parfaitement justifié.

Par contre, le pic large exothermique observé vers 600°C n'a jamais été relevé par ailleurs. Ce phénomène reste inexplicable après étude par Diffraction des Rayons X ; les diffractogrammes obtenus pour la baryte à 20°C puis calcinée à 600°C sont rigoureusement identiques.

Si l'identification des phases minérales majoritaires apparaît comme envisageable par ATD pour les charges évoquées, il n'en est pas de même pour les *pigments TiO₂* et la *silice celite 281* pour lesquels aucun pic caractéristique n'a été observé.

Leurs comportements thermiques ne permettent pas leur caractérisation et, pour cette raison, ces deux minéraux n'ont pas été intégrés dans le tableau 3.3.

Les possibilités d'identification des phases minérales des peintures par cette technique semblent limitées.

En plus de l'impossibilité de différencier la calcite et l'aragonite, en raison de la similarité de leurs comportements thermiques, des interférences, prévisibles d'après le tableau 3.3, risquent de perturber la caractérisation de certaines peintures.

Ainsi dans une peinture contenant *dolomie* et *calcite*, la *dolomie* sera identifiée par le pic vers 780°C, alors que la *calcite* ne pourra pas être caractérisée.

A cause de la confusion de leurs phénomènes uniques vers 930°C, la *calcite* et le *talc pur du type IT extra* sont indiscernables. Ce même *talc* ne sera pas repérable en présence de *dolomie*.

III-2-2-2 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Le tableau 3.4 précise les variations de masse observées et leurs origines. Les valeurs des pertes totales obtenues ont été confirmées par calcination statique à 1000°C.

De la comparaison pertes expérimentales/pertes théoriques peuvent être tirées des conclusions relatives à la composition minéralogique des différents produits.

La *baryte Blanc Fixe F*, avec la perte faible de 0.60 %, est exclue de la discussion.

Tableau 3.4
Analyse thermogravimétrique
des minéraux.
Pertes expérimentales/Pertes
théoriques et interprétation

CHARGES MINÉRALES	PERTES OBSERVÉES(%)	INTERPRÉTATION	PERTES THÉORIQUES(%)	CONCLUSION
Durcal 2 CALCITE	50-900°C :43.71	perte de CO ₂	44.00	calcite pure
Socal P2 ARAGONITE	50-900°C :43.79	perte de CO ₂	44.00	aragonite ou aragonite + calcite
DRB 20 DOLOMIE	50-900°C :47.07	perte de CO ₂	47.90	présence d'impuretés
20 MO TALC	50-730°C : 4.86 730-884°C : 1.28 884-1000°C: 2.16 perte totale : 8.30	perte H ₂ O brucite de la chlorite perte H ₂ O mica de la chlorite perte H ₂ O du talc	chlorite 13.00 talc 4.80	chlorite forte propor- tion: env 50%
Suprême KAOLIN	40-250°C : 0.75 250-950°C :12.96 perte totale :13.71	perte H ₂ O adsorbée perte H ₂ O structu- rale	14.00	présence d'impuretés
MAS 10 MICA	40-950°C : 5.68	perte H ₂ O structu- rale	4.52	présence d'im- puretés ou nature chimi- que différente de la muscovi- te "théorique"

Les pertes pour chacune des formes du carbonate de calcium sont identiques et très proches de la valeur théorique de 44 %.

En raison de la similarité des phénomènes et de la remarque faite à propos du thermogramme ATD de l'aragonite, il est difficile de prendre position sur leurs puretés respectives.

L'ATG permet de confirmer la présence d'une impureté associée à la dolomie, dans la charge *DRB 20* ; la perte observée est légèrement plus faible que la perte théorique, 47.07 % contre 47.90 %.

Pour le *kaolin Suprême*, la perte de 12.96 % due à la deshydratation du feuillet est plus faible que la valeur théorique de 14 % ; cela indique la présence d'impuretés, mais en proportions relativement faibles.

D'après le pourcentage en K_2O de ce kaolin, la principale impureté pourrait être du mica. Ce minéral a une perte structurale en OH d'environ 4.50 % et le calcul conduit à une présence de 11 % en mica.

Les difficultés d'interprétation relatives au *mica Mas 10* se retrouvent également en ATG. La perte observée est de 5.68 % alors que la valeur pour une muscovite "théorique" est de 4.52 %, comme précisé précédemment.

Elle est également trop élevée pour le *mica Plastorit* : 6.79 %.

La présence de chlorite, à la perte structurale de 13 %, explique l'augmentation de la perte de 4.80 % à 8.30 % pour le *talc 20 MO*.

Pour le *talc AT1*, la teneur de 16.80 % en CO_2 peut s'expliquer par une association à de la magnésite (tableau 3.1). Ce carbonate se décompose vers 700 °C (15) avec une perte théorique en CO_2 de 52.38 %, ce qui justifie parfaitement la perte totale observée de 20.65 % corroborée par la perte de 16.29 % en régime statique à 500°C (tableau 2.3).

III-2-3 CONCLUSION

Les deux Méthodes Thermiques ATD et ATG permettent d'avancer dans le problème de l'identification des *carbonates* et des *silicates*.

L'identification des espèces, pour le groupe des silicates, n'est cependant pas accessible.

De même les phases minérales associées au minéral pur, responsables des écarts de concentrations constatés, sont très rarement identifiables, sauf dans le cas très favorable des talcs.

Pour les *pigments TiO_2* et les *silices de diatomées*, aucune caractérisation n'est possible.

Ces limitations et les problèmes d'interférences mentionnés en ATD font qu'il ne semble pas réaliste de vouloir utiliser les Méthodes Thermiques pour l'identification minérale des peintures.

III-3 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

R.W. SCOTT, en 1976 (24) puis P. KAMARCHIK et G. P. CUNNINGHAM, en 1980 (6) ont fait la synthèse des diverses applications de la Diffraction des Rayons X à l'Etude de la Peinture.

De toute évidence, elle est principalement utilisée dans le cadre des contrôles de qualité pour l'identification et la quantification des minéraux.

En matière d'identification, dès 1969, plusieurs peintures ont été testées (5). La finalité de ce travail n'était pas réellement de caractériser les minéraux en présence mais plutôt de discuter du choix du support analytique et par conséquent de solutionner l'alternative film ou poudre.

Avant toute évaluation pour des peintures calcinées à 400°C, notre premier objectif est l'application de la Diffraction X à la caractérisation des minéraux isolés.

Nous souhaitons ainsi préciser les natures minéralogiques et différencier les espèces des silicates étudiés. Leurs morphologies lamellaires favorisent la formation d'orientations préférentielles qui perturbent cette différenciation. Une attention particulière sera apportée tant au niveau de la préparation que de l'analyse.

Cette étude nous renseignera sur les difficultés à attendre pour certaines peintures aussi bien pour les aspects qualitatifs que pour les développements quantitatifs.

III-3-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour tout échantillon de silicate ou à base de silicate, la technique du *free-falling*, recommandée par le NBS Monograph 25 (25) est utilisée pour éviter les orientations préférentielles. D'autres procédés plus ou moins efficaces et difficiles à mettre en oeuvre sont indiqués dans la littérature (26 à 28).

La technique choisie consiste à faire tomber la poudre sans contrainte entre porte-échantillon et lame de verre. Celle-ci est ensuite retirée délicatement de manière à éviter tout lissage.

Les autres échantillons peuvent être étudiés après simple pressage.

Les analyses sont réalisées sur le diffractomètre PHILIPS PW 1840 avec les conditions instrumentales précisées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5
Analyse minéralogique
qualitative
Conditions instrumentales

RAYONNEMENT : Cu K α - FILTRE : Ni
ALIMENTATION : 35KV - 30mA
FENTE DE DIVERGENCE : variable, liée à la position angulaire du goniomètre (ouverture maxi 3.3°)
FENTE D'ANALYSE (ou de réception) : 0.2 mm
VITESSE DU GONIOMETRE : 0.02 °2 θ /s
VITESSE D'ENREGISTREMENT : 10 mm/°2 θ
DETECTEUR : détecteur solide au silicium
SENSIBILITE : - étude des minéraux : 1E4 cps/s (sauf le lithopone 5E3 cps/s) - étude des peintures : 5E3 cps/s
CONSTANTE DE TEMPS D'INTEGRATION : 1 s

III-3-2 DIFFRACTOGRAMMES DES MINERAUX ISOLEES

De façon usuelle, l'analyse qualitative en Diffraction X est basée sur l'attribution des raies observées à un matériau connu dont les caractéristiques de Diffraction sont éditées dans des fiches publiées par le J.C.P.D.S (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Elles répertorient entre autres données la liste des raies de diffraction et leurs intensités relatives.

Les index HANAWALT et FINK dont les principes sont décrits par E. W. NUFFIELD (29) facilitent l'identification.

Pour les carbonates, la Diffraction X permet de confirmer aisément les hypothèses émises sur leurs puretés suite aux Analyses Thermiques. Ainsi nous avons pu constater la présence de calcite (figures 3.1 et 3.2) dans les produits *dolomie DRB 20* et *aragonite Socal P2*.

D'après le calcul effectué à partir de sa composition, la *dolomie DRB 20* contiendrait 9 % de calcite.

Figure 3.1
Diagramme de Diffraction X
de la dolomie DRB 20

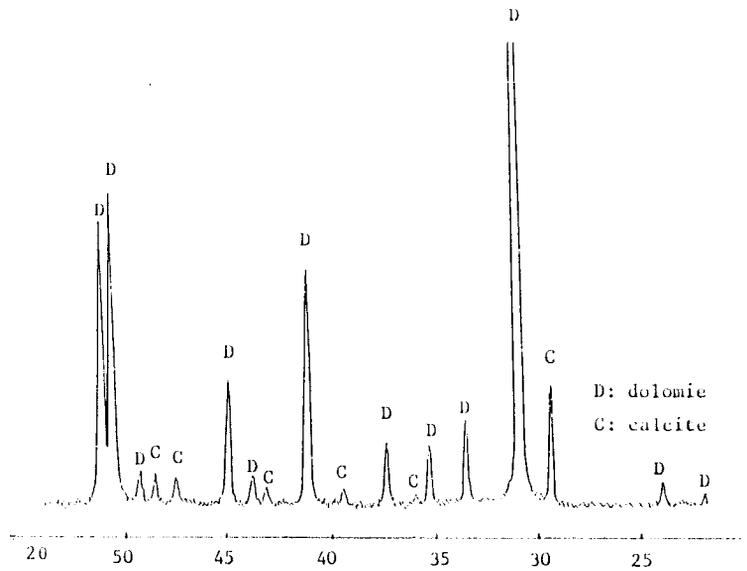
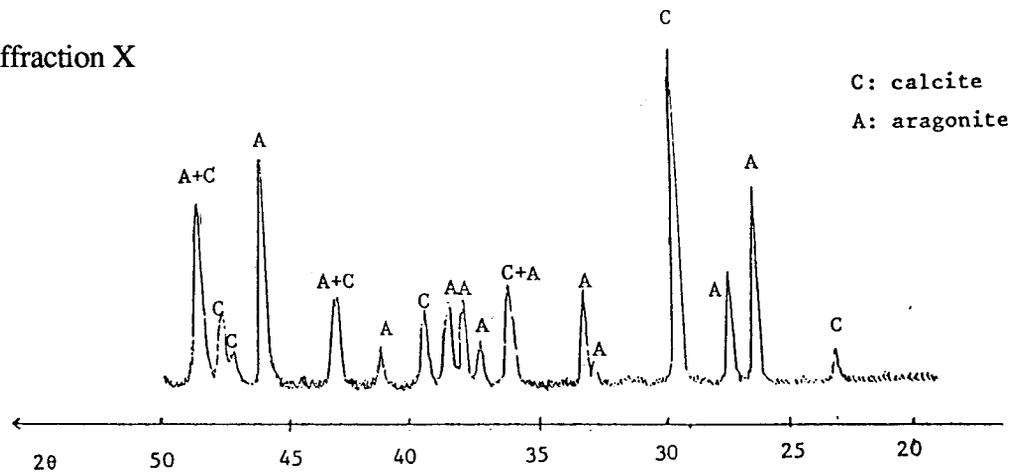


Figure 3.2
Diagramme de Diffraction X
de l'aragonite
Socal P2



A titre de support à la discussion des diffractogrammes, nous avons schématisé sur la figure 3.3, pour chaque phase cristalline rencontrée, les raies de diffraction des fiches références sélectionnées et leurs intensités relatives, pour le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ dans le domaine angulaire $5\text{-}33^\circ 2\theta$.

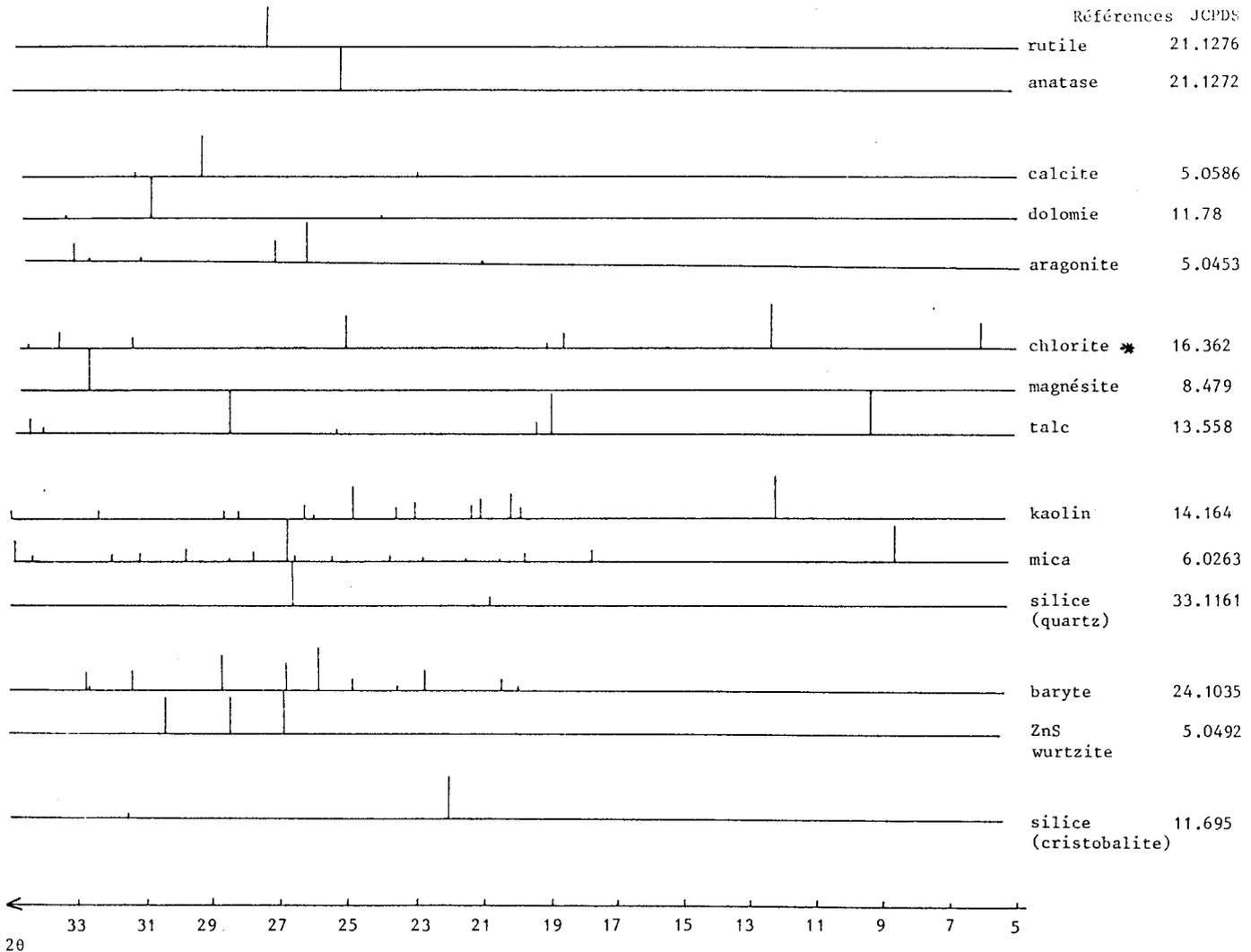


Figure 3.3

Phases cristallines dans les peintures

Raies de diffraction et intensités relatives des références J.C.P.D.S

* Etablie pour la radiation $\text{FeK}\alpha$, les distances réticulaires ont été converties en angles de diffraction pour la radiation $\text{CuK}\alpha$. Les intensités relatives ne sont pas à prendre en compte pour nos travaux.

Les diagrammes des *kaolins naturels*, excepté celui de l'*hydrite UF*, révèlent la présence de *mica*, responsable des teneurs en oxydes alcalins K_2O et Na_2O . Pour le *kaolin Suprême*, les intensités relatives expérimentales ont été successivement comparées à celles spécifiées par les fiches des différentes espèces de kaolins. Il en ressort (tableau 3.6) que son comportement s'apparente à celui du kaolin présenté dans la fiche 14.164.

Tableau 3.6
Diagramme X du kaolin Suprême
Intensités relatives expérimentales
et "théoriques" - fiche 14.164

Angles 2 θ	ratio I/10	
	Fiche JCPDS 14.164	Experimental
12.21°	100	100
19.76°	35	38
20.24°	60	45
21.16°	45	38
22.94°	40	20
23.75°	25	10
24.77°	80	79
26.28°	35	13
28.37°	20	7

Pour le *talc IT Extra* et le *mica Mas 10*, il n'y a pas réellement correspondance entre les intensités observées et celles des fiches existantes.

Le diffractogramme du *mica Mas 10* ne présente aucune raie caractéristique d'un autre minéral ; sa composition chimique différente de celle d'une muscovite "théorique" ne s'explique donc que par des remplacements structuraux ce qui confirme ainsi notre hypothèse.

Pour le *talc 20 MO*, l'analyse par Diffraction X (figure 3.4) met en évidence la présence de chlorite révélée par l'Analyse Thermique Différentielle. Des traces de dolomie et de quartz sont suspectées. Les phases chlorite et quartz sont également identifiées dans le *mica Plastorit* (figure 3.5). Elles justifient respectivement les teneurs en MgO et SiO_2 qui semblaient anormales lors de l'examen de sa composition chimique.

Figure 3.4
Diagramme de
Diffraction X du
talc 20 MO

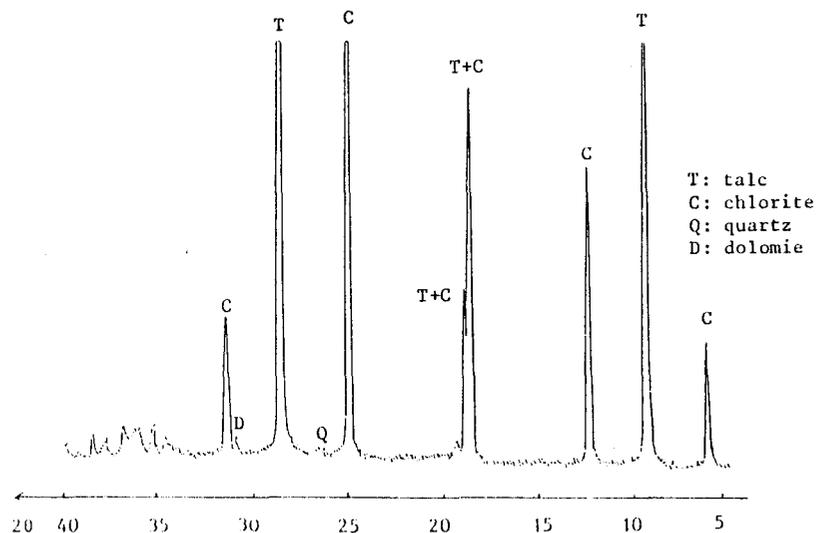
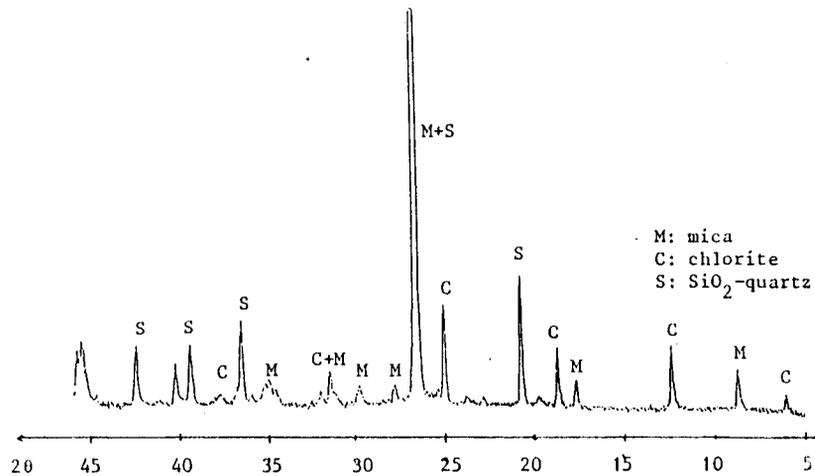


Figure 3.5
Diagramme de
Diffraction X
du mica Plastorit



Les raies du talc à 9.30° et 28.50° , dans le *talc 20 MO*, malgré l'association à de la chlorite, présentent les mêmes intensités relatives, respectivement 100 et 63, que dans le *talc pur IT Extra*, 100 et 58.

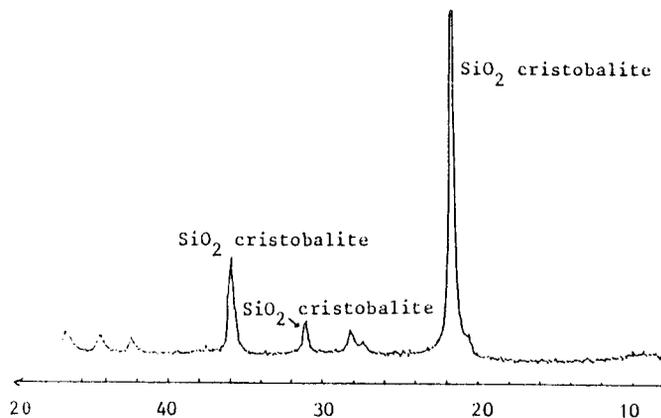
Il n'en est pas de même pour les deux micas étudiés. La raie à 26.65° est plus intense dans le *mica Plastorit* (intensité 100), que pour le *mica Mas 10* (intensité 84), car elle interfère avec le quartz (figure 3.5). De plus, la raie à 8.90° est très peu intense (intensité 9), alors qu'elle est la plus intense dans le mica Mas 10. Ces différences vont avoir pour incidence de compliquer les développements quantitatifs.

La raie intense observée vers 32.50° , pour le *talc AT1*, est caractéristique de la magnésite $MgCO_3$ et explique la teneur en CO_2 inhabituelle pour un talc (figure 2.5 - référence $20^\circ C$).

Les pigments, TiO_2 sous ses deux formes rutilite et anatase et les lithopones $BaSO_4 + ZnS$, ainsi que les silices de diatomées sont aisément identifiables par cette technique.

La silice présente dans la *celite 281* s'exprime sous forme de cristobalite. (figure 3.6)

Figure 3.6
Diagramme de Diffraction X
silice de diatomées
celite 281



En résumé, la Diffraction des Rayons X permet l'identification des diverses phases cristallines pour la majorité des minéraux incorporés dans les peintures.

Les remarques suggérées par l'examen des compositions chimiques et par les Analyses Thermiques trouvent pleinement leur justification.

Des charges artificielles telles que les kaolins calcinés du type 200P et le silicate d'alumine P820 et certaines silices ne peuvent pas être identifiées en raison de leurs structures amorphes.

III-3-3 IDENTIFICATION MINERALE DES PEINTURES

Pour répondre à notre objectif d'optimisation de la caractérisation de compositions minérales les plus diversifiées, différentes peintures tests ont été préparées selon la méthodologie précisée dans le chapitre I, puis calcinées à 400°C.

Les limites de détection propres à chaque minéral ont été évaluées. D'autre part, nous soulignons les insuffisances d'identification qui peuvent survenir pour certaines compositions et proposons des solutions pour y pallier.

III-3-3-1 LIMITES DE DETECTION

Avec la phase de calcination à 400°C, les limites de détection se trouvent améliorées par la suppression quasi-totale du liant. Parallèlement, elles peuvent être légèrement dégradées en raison de l'affaiblissement des intensités pour les raies de certains minéraux. De plus, les valeurs des coefficients d'absorption massique pour la longueur d'onde de la raie $\text{CuK}\alpha$, ont une influence directe sur les intensités diffractées détectées. L'intensité diffractée par un minéral à une teneur faible donnée est en effet très variable suivant la nature de la matrice qui le contient (voir chapitre IV-1).

Ainsi, pour chaque minéral étudié, deux peintures ont été élaborées. Leurs compositions minéralogiques ont été étudiées de manière à ce que le coefficient d'absorption massique soit très élevé pour l'une et faible pour l'autre.

Les limites de détection obtenues avec ces conditions sont rassemblées dans le tableau 3.7.

Excepté pour les charges *kaolin* et *mica*, elles sont de l'ordre de 3 %.

Les raies du *kaolin*, en cours d'amorphisation, se trouvent affaiblies par la calcination, aussi sa présence sera difficilement perceptible dans toutes les peintures le contenant à des teneurs de l'ordre de 5 %.

Tableau 3.7
Identification des minéraux
dans les peintures
Limites de détection obtenues

MINERAUX	Limites de détection % (ref 400°C)
rutile	<5.0
calcite	<5.0
dolomie	2.5
talc	1.5
chlorite	2.0
kaolin	>5.0
mica	5.0
baryte	1.5
silice	2.5
cristobalite	

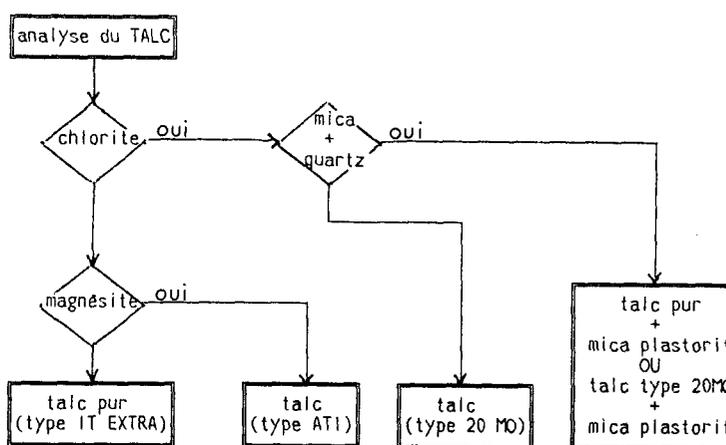
III-3-3-2 DIFFICULTES D'IDENTIFICATION. COMPLEMENTARITE DE LA FLUORESCENCE X

Pour les peintures étudiées, trois sources de difficultés d'identification sont rencontrées : l'impossibilité de discerner l'origine de certaines phases cristallines communes à plusieurs minéraux, des diffractogrammes quasiment identiques pour des minéraux différents et enfin la présence de composés amorphes.

La première source de difficulté évoquée est liée à la chlorite et au mica.

La phase chlorite est commune au *talc 20 MO* et au *mica Plastorit* ; si les trois minéraux talc, mica et chlorite sont identifiés, il est très difficile de déduire le talc en présence (figure 3.7).

Figure 3.7
Optimisation de
l'identification du talc



D'autre part, dans une peinture, quand le mica est décelé, il est difficile de savoir s'il a été incorporé ou s'il n'est qu'associé à un kaolin calciné ou non.

Le cas du *kaolin* est particulièrement complexe. A lui seul, il représente deux des trois sources de difficultés évoquées. Il peut être amorphe et s'il ne l'est pas, il peut être difficile à caractériser dans une peinture où la chlorite est présente. Toutes leurs raies intenses se confondent (figure 3.3).

Evidemment, il est possible de calciner l'échantillon à 500°C ; si les raies en question disparaissent, on obtient confirmation de la présence de kaolin. Dans le cas contraire, on ne peut cependant pas apporter de conclusion.

La Fluorescence X peut aider à lever l'ambiguïté. La teneur en K_2O , en l'absence de mica évidemment, est uniquement caractéristique d'un kaolin.

Grâce à la détermination de la teneur en SiO_2 , elle peut également permettre de déceler la présence de silices et de silicates amorphes dans des compositions précises.

Ainsi pour des peintures dont le diagramme ne révèle que pigment et carbonate, seul le pigment est à l'origine de la teneur en SiO_2 .

La teneur maximale en SiO_2 , rencontrée dans un pigment, est de l'ordre de 10 % pour une teneur en TiO_2 d'environ 80 %

Aussi, pour une peinture où le ratio $\% SiO_2 / \% TiO_2$ est supérieur à 0.125, on peut conclure à la présence de silices amorphes.

CHAPITRE IV

ANALYSE MINÉRALOGIQUE QUANTITATIVE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Pour certaines peintures fortement chargées en silicates, les informations issues des analyses chimiques quantitatives et minéralogiques qualitatives risquent d'être insuffisantes pour atteindre des compositions minérales précises car silice, alumine et magnésium sont difficiles à "ventiler" correctement entre les différentes phases présentes.

Des données minéralogiques quantitatives s'avèrent absolument nécessaires.

D'après la théorie de H. P. KLUG et L. E. ALEXANDER établie en 1954 (26), l'analyse minéralogique quantitative par Diffraction des Rayons X n'est possible que si l'effet d'absorption dû à la matrice est estimé ou éliminé.

Les techniques d'élimination de cet effet, par ajout d'un standard interne, sont souvent préférées à celles de son évaluation, par mesure des coefficients d'absorption sur un échantillon mince en position de transmission d'une part, ou par mesure du Rayonnement Compton sur l'échantillon (30), d'autre part.

Parmi les autres techniques disponibles, des méthodes telles que celle de R. F. KARLAK et D. S. BURNETT publiée en 1966 (31), sans étalon interne, ne sont envisageables que pour l'analyse de mélanges où les phases, en nombre limité, sont parfaitement identifiées.

Jusqu'en 1973, peu de développements quantitatifs relatifs à des phases minérales de peintures sont signalés dans les travaux de synthèse déjà évoqués (6,24).

Seuls A. SUZUKI, M. MOTOYAMA et G. HASHIZUME (32) ont développé en 1970 l'analyse non destructive de peintures émulsions contenant les minéraux rutil, anatase, calcite, mica et oxyde de fer, avec comme étalon interne, la silice cristobalite.

Dans ces conditions, les déviations standards se révèlent acceptables, 2.7 % pour le rutil, 4.8 % pour l'anatase et la calcite. Elles sont plus élevées pour l'oxyde de fer et le mica, atteignant respectivement 8.8 et 10.5 %.

Néanmoins, la généralisation d'une telle méthode est difficile car elle conduit souvent à la multiplication des étalonnages et devient inexploitable en cas de présence de composés amorphes.

Avec les développements apportés par F. H. CHUNG (33 à 35) en 1973, l'analyse de systèmes multicomposants se trouve simplifiée.

Deux formulations sont proposées suivant la complexité du mélange étudié.

L'introduction d'un *Agent Flushing* n'est requise que pour des mélanges pouvant contenir des minéraux amorphes et constitue la base du *MATRIX-FLUSHING*.

Pour les autres compositions, l'*ADIABATIC PRINCIPLE* est aisément exploitable.

Les précisions obtenues par CHUNG, pour des mélanges synthétiques, sont tout à fait acceptables, et ce pour chaque formulation.

Aucun résultat relatif au dosage de minéraux lamellaires n'est cependant disponible.

P. KAMARCHIK(36) a adapté en 1980 le second principe de la théorie de F. H. CHUNG à l'analyse sur film de neuf peintures ne contenant aucune phase amorphe.

Les difficultés inhérentes au dosage des silicates sont soulignées, mais peu de résultats sont présentés, excepté pour un talc.

Dans le cas du mica, une technique de minimisation des effets d'orientations préférentielles dans le film a été ultérieurement étudiée en collaboration avec J. RATLIFF (7).

Nous nous proposons de développer, pour l'analyse de poudres de peintures aux compositions très diverses, le principe *MATRIX-FLUSHING*, choisi en raison de son caractère non restrictif. Les exigences analytiques, sélection de l'*Agent Flushing* et détermination des *Intensités Références*, imposées par la Méthode et les conditions de mise en forme des échantillons à respecter, taille des particules et homogénéité, sont précisées. Le dosage des silicates sera particulièrement étudié. La variabilité d'une espèce à l'autre de ces minéraux tant au niveau chimique que structural laisse présager des difficultés dans l'application de la Méthode.

IV-1 THEORIE DU *MATRIX-FLUSHING*

L'intensité I_i d'une raie diffractée par le minéral i , dans un mélange parfaitement homogène, est liée à sa concentration X_i par l'équation [4.1] proposée par H. P. KLUG et L. E. ALEXANDER (26) :

$$I_i = K_i \frac{X_i}{\rho_i \mu_T} \quad [4.1]$$

- Avec K_i : constante qui dépend de la géométrie du diffractomètre et de la nature du minéral i
- ρ_i : masse volumique du minéral i
- μ_T : coefficient d'absorption massique du mélange considéré.

Dans notre cas, les coefficients d'absorption massique μ calculés pour la radiation $\text{Cu K}\alpha$, sont très différents d'une famille de minéraux à une autre (tableau 4.1). Le terme μ_T est alors sujet à d'importantes fluctuations suivant la composition de la peinture étudiée.

Tableau 4.1
Coefficients d'absorption massique (cm^2/g) calculés pour les minéraux d'après les Tables de K.F.G. HEINRICH, 1966 - radiation $\text{Cu K}\alpha$ -

MINERAUX	μ - $\text{Cu K}\alpha$
* pigments TiO_2 type RCR2	118.6
* carbonates calcite durcal 5	69.5
dolomie DRB 20	49.3
* silicates talc 20 MD	34.1
kaolin suprême	32.8
mica mas 10	44.9
* autres silice celite 281	37.6
baryte blanc fixe F	221.4
lithopone (30% ZnS)	175.8

Dans un premier temps, la constante K_i et la masse volumique ρ_i peuvent être supprimées en considérant non plus l'intensité I_i mais le ratio I_i / I_i^0 , rapport de l'intensité de la raie du minéral dans le mélange et de l'intensité de la raie du minéral pur ; on obtient la relation [4.2] :

$$\frac{I_i}{I_i^0} = X_i \frac{\mu_i}{\mu_T} \quad [4.2]$$

Avec μ_i : coefficient d'absorption massique du minéral i

Pour éliminer de l'équation [4.1] le terme d'absorption μ_T qui entrave l'analyse, F. H. CHUNG préconise l'addition de l' *Agent Flushing* au mélange étudié, composé de n minéraux. Nous avons alors, en ce qui concerne les concentrations, la relation [4.3] :

$$X_f + X_o = X_f + \sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad [4.3]$$

La relation [4.2] peut s'appliquer pour chaque *minéral i* et pour l'*Agent Flushing*, μ_T étant relatif maintenant au spécimen Minéraux + Agent Flushing :

$$\frac{I_i}{I_i^o} = X_i \frac{\mu_i}{\mu_T} \quad \text{et} \quad \frac{I_f}{I_f^o} = X_f \frac{\mu_f}{\mu_T} \quad [4.4]$$

De ce système d'équations, peut être déduite la relation [4.5] dans laquelle le terme μ_T n'apparaît plus

$$\frac{I_i}{I_f} \frac{I_f^o}{I_i^o} = \frac{X_i}{X_f} \frac{\mu_i}{\mu_f} \quad [4.5]$$

La simplification de cette équation est obtenue par la considération des *Intensités Références*, définies, suite à la suggestion originelle de DE WOLFF et VISSER, par le J.C.P.D.S en 1970 (37).

Pour un minéral pur donné, l' *Intensité Référence* représente le ratio I / I_c de l'intensité I de sa raie la plus intense et de l'intensité I_c de la raie la plus intense du *Matériau Référence* : le *CORINDON* ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pour un mélange 50/50 en poids des deux phases.

Ainsi pour le mélange 50/50 du minéral i et du corindon c , l'équation [4.5] peut s'écrire sous la forme :

$$k_i \frac{I_c^o}{I_i^o} = \frac{\mu_i}{\mu_c} \quad [4.6]$$

avec $k_i = \frac{I_i}{I_c}$: ratio *Intensité Référence*.

Et de la même façon, pour l'*Agent Flushing* :

$$k_f \frac{I_c^o}{I_f^o} = \frac{\mu_f}{\mu_c} \quad [4.7]$$

A partir des relations [4.6] et [4.7], par élimination de l'intermédiaire corindon, le rapport I_f° / I_i° peut être calculé :

$$\frac{I_f^\circ}{I_i^\circ} = \frac{k_f}{k_i} \frac{\mu_i}{\mu_f} \quad [4.8]$$

Par simple substitution de ce ratio dans l'équation [4.5], nous obtenons l'équation de base [4.9] du principe *MATRIX-FLUSHING* qui relie de façon simple X_i à I_i :

$$X_i = X_f \frac{k_f}{k_i} \frac{I_i}{I_f} \quad [4.9]$$

Cette relation peut être simplifiée si l'*Agent Flushing* choisi est le corindon ; dans ce cas $k_f = k_c = 1$, elle s'écrit alors pour chaque minéral i du spécimen étudié :

$$X_i = \frac{X_c}{k_i} \frac{I_i}{I_c} \quad [4.10]$$

La pente de cette droite : X_c / k_i est à la fois caractéristique du minéral analysé et indépendante de la matrice étudiée.

L'établissement de courbes d'étalonnages est ainsi évité.

Peu de valeurs de " k_i " sont disponibles dans le POWDER DIFFRACTION FILE (PDF) (37). Ne sont en effet publiées que les *Intensités Références* des minéraux de compositions stables. Ainsi dans notre cas, seuls les " k_i " du rutile, de l'anatase, de la calcite, de la baryte et du quartz sont connus (Tableau 4.2).

Aucune donnée n'est fournie pour les silicates en raison de leurs compositions chimiques trop variables.

Tableau 4.2
Intensités Références
(PDF) disponibles
pour les minéraux
étudiés

----- Intensités Références k_i PDF -----	
MINÉRAUX	
rutile	3.40
anatase	4.30
calcite	2.00
baryte	2.60
quartz	3.60

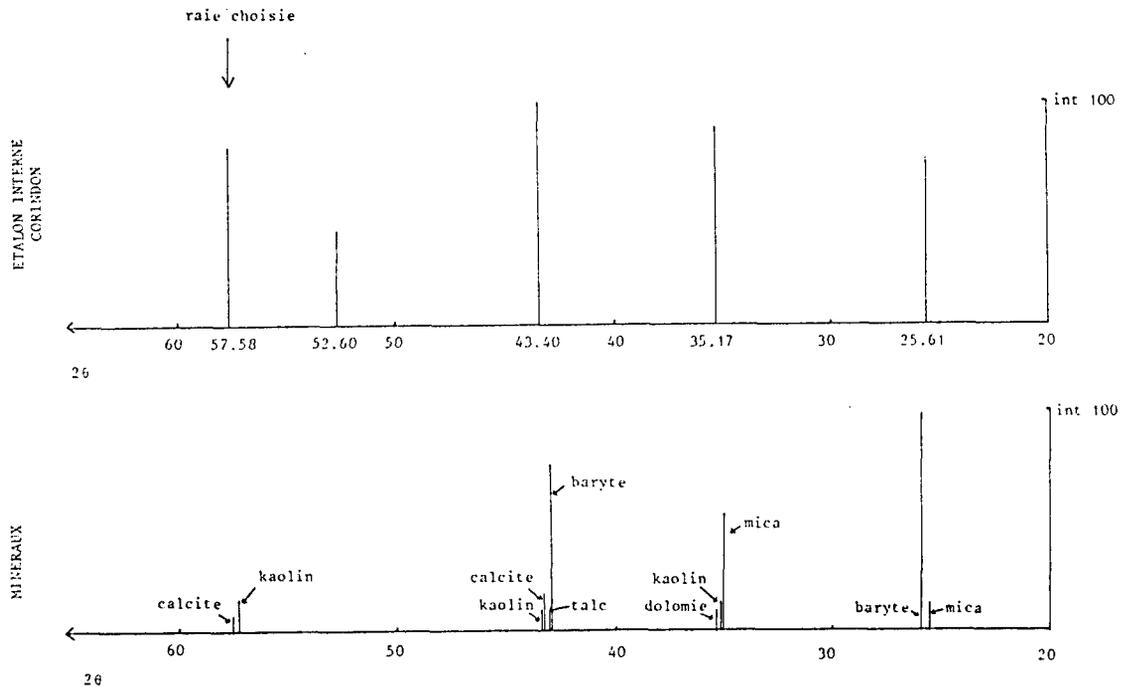


Figure 4.1 : Sélection d'une raie analytique pour le corindon (fiche J.C.P.D.S : 10.173)

Parmi les autres raies les plus intenses, seule la raie d'intensité relative 80 ($2\theta = 57.58^\circ$), légèrement en dehors de la zone des raies des minéraux, est réellement libre de toute interférence.

F. H. CHUNG (33) utilise la raie d'intensité 100 en cas d'absence de minéral interférent ; dans le cas contraire, il mesure l'intensité d'une raie isolée légèrement moins intense et en déduit l'intensité de la raie la plus intense.

Dans notre cas, la *calcite*, pratiquement présente dans toutes les peintures, impliquerait de généraliser ce type de correction.

Pour que le corindon puisse de façon aisée servir au dosage de tous les minéraux, nous préférons choisir, comme raie référence, la raie d'intensité 80.

La signification des " k_i " devient différente et exclut toute comparaison avec les " k_i " publiés par le PDF (tableau 4.2).

Cet inconvénient est largement compensé par la qualité du corindon commercial disponible (BDH Chemicals Ltd. POOLE). Il répond parfaitement aux impératifs de pureté et de cristallinité et possède une granulométrie bien définie ($0.3 \mu\text{m}$). Les raies observées sont fines et intenses et aucun phénomène d'orientation préférentielle n'est constaté.

IV-2-2 MISE EN FORME DES ECHANTILLONS

Si l'analyse qualitative exige seulement une attention particulière pour l'application de l'échantillon sur la plaquette de diffraction, l'analyse quantitative, avec la mesure des intensités, implique que les composés soient suffisamment fins et distribués de façon homogène dans le mélange échantillon + corindon.

Selon G. W. BRINDLEY et G. BROWN (28), le critère à respecter est que chaque particule ne doit pas absorber plus de 1 % de l'intensité incidente ; cela nécessite que la taille des cristallites ne soit pas supérieure à $0.01/\rho\mu_T$. Elle dépend donc de la composition de la peinture étudiée.

Avec des densités de l'ordre de 4 et un μ_T moyen estimé à $80 \text{ cm}^2/\text{g}$ (tableau 4.1), la taille des cristallites doit être de l'ordre de $0.3 \mu\text{m}$ dans notre cas d'analyse.

Pour assurer des tailles de cet ordre et l'homogénéité du spécimen, une phase de broyage s'impose ; elle est réalisée avec le système cylindrique "Mc CRONE Micronising Mill" composé d'éléments en agathe disposés de façon régulière.

Pour augmenter l'efficacité, le broyage est effectué en présence d'acétone.

De même, le temps de broyage est limité à quinze minutes. Nous préférons en effet travailler avec des cristallites de taille plus large plutôt que d'endommager la structure des minéraux, et donc de réduire les intensités diffractées, par un broyage prolongé.

IV-3 CONDITIONS INSTRUMENTALES

Les échantillons sont analysés sur le Diffractomètre PHILIPS PW 1710 en utilisant le rayonnement X fourni par le tube à anticathode de cuivre.

Le monochromateur courbe graphite, placé devant le dispositif de comptage, permet la suppression de la raie $\text{CuK}\alpha_2$ contrairement au système classique filtre Nickel.

Bien que possible après déconvolution, l'analyse par le calcul des aires a été abandonnée en raison des multiples chevauchements de raies dans le domaine angulaire concerné. Nous avons préféré utiliser, pour la mesure des intensités, les hauteurs nettes des pics après soustraction du bruit de fond, déterminé de part et d'autre de la raie.

IV-4 DETERMINATION DES INTENSITES REFERENCES

IV-4-1 CHOIX DES MINERAUX

Les ratios *Intensités Références* n'ont de signification que s'ils sont déterminés pour des minéraux purs. Ainsi, par exemple, un " k_i " obtenu par un *talc 20 MO* ou *AT1* n'est pas exploitable.

Parmi les carbonates commerciaux caractérisés, *calcite Durcal 5* et *dolomie Microdol Super* sont utilisés.

En ce qui concerne les silicates, le choix s'est porté sur le *talc IT Extra*, le *mica Mas 10* et sur le *kaolin Suprême*, malgré pour celui-ci la présence d'un peu de mica.

Pour la détermination des " k_i " pour la silice cristobalite et la baryte, ont été sélectionnées respectivement la *silice celite 281* et la *baryte Blanc Fixe F*.

Un *sulfure de zinc* a également été utilisé pour permettre le dosage des peintures contenant du lithopone.

Pour les pigments TiO_2 , en raison d'un enrobage minéral spécifique à chaque grade, on peut prévoir l'existence de " k_i " différents d'un pigment à l'autre.

Nous avons retenu pour la détermination de l'*Intensité Référence* le pigment *Tioxyde R-CR2* qui contient environ 93 % de TiO_2 sous forme rutile.

Pour les trois phases aragonite, chlorite et magnésite, non disponibles à l'état pur, les " k_i " n'ont pas pu être atteints expérimentalement.

IV-4-2 CHOIX DES RAIES D'ANALYSE

Notre objectif est de sélectionner une raie libre d'interférences pour chaque minéral dans chaque peinture étudiée, pour la détermination du " k_i " correspondant qui sera pris en compte dans l'analyse.

La plupart des raies les plus intenses se situent entre 20 et 30° 2 θ (figure 3.3).
Le tableau 4.3 rassemble les raies utilisables quelque soit le mélange pour six des minéraux étudiés.

Tableau 4.3
Minéraux et raies
de diffraction choisies

MINÉRAUX	raies de diffraction	
	d(A°)	2 θ
RUTILE	3.25	27.45°
CALCITE	3.03	29.43°
DOLOMIE	2.88	30.99°
BARYTE	2.84	31.50°
ZnS	1.91	47.55°
SILICE cristobalite	4.05	21.95°

L'analyse des silicates dans certaines peintures peut être compliquée par la présence de minéraux à l'origine d'interférences avec les raies les plus intenses (tableau 4.4).

Tableau 4.4
Interférence pour les raies
les plus intenses des
silicates

MINÉRAL	raie		INTERFERENT	raie	
	2 θ	Int		2 θ	Int
KAOLIN	12.35°	100	CHLORITE	12.50°	100
	24.88°	80	CHLORITE	25.09°	80
TALC	28.61°	100	BARYTE	28.77°	95
	28.61°	100	ZnS	28.54°	86
	19.05°	90	CHLORITE	19.17°	10
MICA	26.86°	100	SILICE (QUARTZ)	26.68°	100
	26.86°	100	BARYTE	26.86°	70
	26.86°	100	ZnS	26.95°	100

Pour y pallier, nous choisissons des raies moins intenses mais isolées pour lesquelles les " k_i " sont également à déterminer.

Pour le talc et le mica, nous utilisons alternativement suivant les cas les raies à 28.61° et 26.86° ou les raies à 9.47°(int 100) et 8.89°(int 95) (Figures 4.2 et 4.3).

Pour ces deux dernières raies, la détermination des " k_i " est moins favorable en raison du bruit de fond plus élevé dans cette zone angulaire.

Le dosage du kaolin en présence de chlorite reste sans solution malgré la détermination des " k_i " pour les raies à 24.88° et 12.35°.

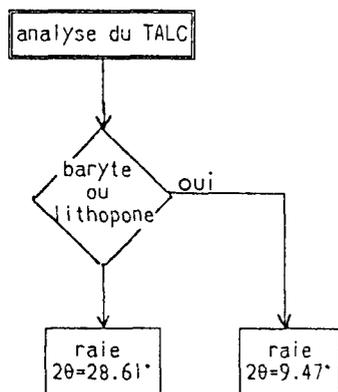


Figure 4.2
Diagramme de sélection
d'une raie pour le talc

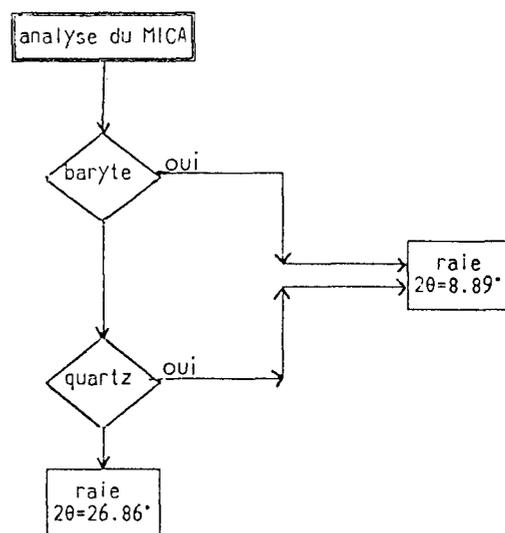


Figure 4.3
Diagramme de sélection
d'une raie pour le mica

IV-4-3 INTENSITES REFERENCES

Chaque " k_i " est déterminé à partir du mélange 50/50 du minéral, obtenu par calcination à 400°C de sa peinture "mère" correspondante, et du corindon, suivant les conditions d'homogénéisation précisées précédemment.

Les conditions de détermination diffèrent suivant la structure des minéraux.

Pour chaque minéral non lamellaire étudié, le mélange est préparé en double exemplaire. Chaque mélange est déposé sur un support par simple *pressage*. Deux acquisitions successives des intensités sont réalisées sauf pour les produits ZnS et baryte.

Les " k_i " ainsi obtenus sont précisés dans le tableau 4.5.

MINÉRAUX		I_m (cps/s)	I_c (cps/s)	k	
RUTILE	prep N° 1	- mes 1	2094.7	576.7	3.63
		- mes 2	2086.0	523.7	3.98
	prep N° 2	- mes 1	2075.3	546.0	3.80
		- mes 2	2055.3	561.0	3.66
				$k_{moy} = 3.77$	
CALCITE	prep N° 1	- mes 1	3172.7	830.0	3.82
		- mes 2	3203.0	826.0	3.88
	prep N° 2	- mes 1	3274.3	833.0	3.71
		- mes 2	3268.3	853.3	3.83
				$k_{moy} = 3.81$	
DOLOMIE	prep N° 1	- mes 1	2607.0	819.0	3.18
		- mes 2	2531.3	739.3	3.42
	prep N° 2	- mes 1	2646.3	923.0	2.87
		- mes 2	2656.3	918.7	2.89
				$k_{moy} = 3.09$	
SILICE (cristobalite)	prep N° 1	- mes 1	2611.3	893.3	2.92
		- mes 2	2711.0	889.0	3.05
	prep N° 2	- mes 1	2729.0	958.0	2.85
		- mes 2	2632.0	954.3	2.76
				$k_{moy} = 2.89$	
ZnS	prep N° 1		4023.7	1168.5	3.44
	prep N° 2		4098.8	1366.2	3.00
				$k_{moy} = 3.22$	
BARYTE	prep N° 1		1085.3	523.0	2.07
	prep N° 2		1134.5	463.0	2.45
				$k_{moy} = 2.26$	

Tableau 4.5
Intensités Références
des minéraux non lamellaires

La valeur moyenne de 3.81, obtenue dans ces conditions pour l'*Intensité Référence* de la calcite, recoupe celle de 3.98, obtenue si chaque mélange préparé est analysé selon la technique du *free-falling* (tableau 4.6).

Avec cette technique, F. H. CHUNG (33) a trouvé un " k_i " de 2.98, pour la raie d'intensité relative 100 du corindon. Ramené à la raie d'intensité 80 que nous utilisons, il serait de l'ordre de 3.70, valeur tout à fait comparable à la valeur trouvée de 3.98.

Pour le rutile, le " k_i " est très directement dépendant de la technique d'application employée, 3.77 contre 4.67 pour les techniques de *pressage* (tableau 4.5) et de *free-falling* (tableau 4.6), respectivement. Il est à prévoir que nous devons tenir compte de la composition en minéraux lamellaires de la peinture analysée, pour le choix du " k_i " à utiliser.

MINÉRAUX		I_m (cps/s)	I_c (cps/s)	k
RUTILE	prep N° 1	2440.2	533.0	4.58
	prep N° 2	1921.0	403.8	4.76
				$k_{moy} = 4.67$
CALCITE	prep N° 1	3306.8	796.0	4.15
	prep N° 2	2933.0	769.7	3.81
				$k_{moy} = 3.98$

Tableau 4.6
Intensités Références des
minéraux rutile et calcite
Technique *free-falling*

Pour les minéraux lamellaires, un seul mélange est préparé. La reproductibilité de l'application *free-falling* nous intéresse principalement ; ainsi à partir du même mélange, pour la détermination des *Intensités Références* moyennes, neuf essais d'applications ont été réalisés pour le talc, cinq pour le mica et quatre pour le kaolin, et ce pour chaque raie analytique jugée indispensable.

Tableau 4.7
Intensités Références
des minéraux
lamellaires

MINÉRAUX	Ic (cps/s)	raie 2θ = 28.61°			raie 2θ = 9.47°	
		Im (cps/s)	k	Im (cps/s)	k	
TALC	prep N° 1	423.3	398.0	0.94	927.3	2.19
	prep N° 2	526.3	537.3	1.02	976.6	1.85
	prep N° 3	426.0	425.3	1.00	948.7	2.23
	prep N° 4	406.0	440.0	1.08	963.3	2.37
	prep N° 5	624.3	632.5	1.01	1581.3	2.53
	prep N° 6	253.7	241.7	0.95	618.0	2.43
	prep N° 7	212.7	208.0	0.98	584.3	2.75
	prep N° 8	241.7	209.0	0.86	612.3	2.53
	prep N° 9	257.7	247.3	0.96	610.3	2.37
			k _{moy} = 0.98		k _{moy} = 2.36	

MINÉRAUX	Ic (cps/s)	raie 2θ = 26.86°			raie 2θ = 8.89°	
		Im (cps/s)	k	Im (cps/s)	k	
MICA	prep N° 1	382.7	218.7	0.57	271.3	0.71
	prep N° 2	928.7	570.3	0.61	643.2	0.69
	prep N° 3	572.7	283.0	0.49	379.0	0.66
	prep N° 4	511.0	291.7	0.57	370.0	0.72
	prep N° 5	523.3	273.7	0.52	303.7	0.58
			k _{moy} = 0.55		k _{moy} = 0.67	

MINÉRAUX	Ic (cps/s)	raie 2θ = 24.88°			raie 2θ = 12.35°	
		Im (cps/s)	k	Im (cps/s)	k	
KAOLIN	prep N° 1	799.3	832.3	1.04	1317.0	1.65
	prep N° 2	917.3	901.2	0.98	1203.8	1.31
	prep N° 3	856.0	875.2	1.02	1284.5	1.50
	prep N° 4	783.8	837.2	1.07	1207.2	1.54
			k _{moy} = 1.03		k _{moy} = 1.50	

Comme prévu, la dispersion des résultats est plus importante pour les raies situées aux faibles angles de diffraction. Ainsi, pour la raie à 28.61° du talc, avec un "k_i" moyen de 0.98 et un écart-type de 0.06, le coefficient de variation est de 6.1 % alors qu'il est de 10.8 % pour la raie à 9.47° ; de même pour le kaolin, il est de 3.70 % pour la raie à 24.88° contre 9.4 % pour la raie à 12.35°.

IV-5 ANALYSE QUANTITATIVE DE PEINTURES RÉFÉRENCES

IV-5-1 COMPOSITIONS MINÉRALOGIQUES

Le principe *MATRIX-FLUSHING*, avec les paramètres "k_i" déterminés précédemment, est appliqué à l'analyse quantitative de quatorze peintures références contenant toutes des silicates. Les compositions des phases minérales élaborées sont très variables (tableau 4.8 - a).

Les peintures 1 à 4 ne contiennent que les minéraux purs sélectionnés pour la mesure des *Intensités Références*.

L'introduction de baryte (ou de lithopone) a été évitée, car deux de ses raies les plus intenses interfèrent avec les raies 100 du talc et du mica (tableau 4.4). Du kaolin amorphe 200P a été intégré à la composition de la peinture 1.

La peinture 2 a la même formulation minérale qu'une des peintures étudiées par P. KAMARCHIK (36). La comparaison des compositions expérimentales trouvées sera ainsi permise.

Dans les peintures 5 à 9, la baryte n'est également pas présente. Par contre, des silicates "impurs" ont été incorporés.

L'analyse des peintures 10 à 14 est compliquée par la présence des différents silicates mais aussi de la baryte et du lithopone.

La composition minérale après calcination de la peinture à 400°C, constitue notre référence analytique (tableau 4.8 - b). Elle est calculée à partir de la composition minérale élaborée, en prenant en compte les pertes au feu individuelles des minéraux inclus, mesurées à cette température (tableau 2.3). Comme celles-ci sont généralement faibles, les compositions minérales se trouvent peu modifiées par la phase de calcination ; les compositions 20°C et 400°C sont donc très proches.

		COMPOSITIONS MINÉRALES (%)														
		PIGMENTS			DOLOMITES		TALCS			KAOLINS		MICAS		BARYTE	SILICE	
peint		RCR2	LITH D	CALCITE	ARAGONITE	DRB 20	MICRODOL	IT	20 MO	ATI	SUP	200P	MAS	PLAST		
1	a	19.00	-	40.00	-	-	-	-	-	-	-	4.00	20.00	-	-	17.00
	b	18.83	-	40.30	-	-	-	-	-	-	-	4.00	19.75	-	-	17.10
2	a	44.80	-	25.00	-	-	-	9.60	-	-	-	-	-	-	-	20.60
	b	44.41	-	25.20	-	-	-	9.65	-	-	-	-	-	-	-	20.73
3	a	52.00	-	32.00	-	-	-	-	-	-	-	-	8.00	-	-	8.00
	b	51.67	-	32.33	-	-	-	-	-	-	-	-	7.92	-	-	8.07
4	a	62.50	-	19.00	-	-	-	12.50	-	-	-	-	6.00	-	-	-
	b	62.20	-	19.23	-	-	-	12.62	-	-	-	-	5.95	-	-	-
5	a	13.50	-	-	-	-	77.95	-	-	8.55	-	-	-	-	-	-
	b	13.39	-	-	-	-	78.30	-	-	8.31	-	-	-	-	-	-
6	a	10.00	-	12.00	-	28.00	-	11.00	-	-	-	16.00	23.00	-	-	-
	b	9.91	-	12.10	-	28.15	-	11.06	-	-	-	16.05	22.73	-	-	-
7	a	41.50	-	-	28.50	-	-	-	-	19.00	-	-	5.00	-	-	6.00
	b	41.62	-	-	28.60	-	-	-	-	18.67	-	-	5.00	-	-	6.11
8	a	22.00	-	24.00	-	-	-	-	18.00	-	-	13.00	13.00	-	-	10.00
	b	21.74	-	24.12	-	-	-	-	18.08	-	-	13.00	13.02	-	-	10.03
9	a	55.50	-	-	-	14.00	-	-	-	-	13.00	-	-	17.50	-	-
	b	55.22	-	-	-	14.12	-	-	-	-	13.00	-	-	17.65	-	-
10	a	29.00	-	56.00	-	-	-	-	3.50	-	-	-	-	-	11.50	-
	b	28.66	-	56.28	-	-	-	-	3.52	-	-	-	-	-	11.54	-
11	a	8.50	25.00	33.50	-	-	-	-	25.00	-	-	8.00	-	-	-	-
	b	8.37	25.04	33.57	-	-	-	-	25.04	-	-	7.97	-	-	-	-
12	a	14.50	10.00	25.00	35.00	-	-	-	15.50	-	-	-	-	-	-	-
	b	14.37	10.07	25.20	34.72	-	-	-	15.62	-	-	-	-	-	-	-
13	a	4.00	20.00	-	-	30.50	-	-	8.50	-	37.00	-	-	-	-	-
	b	3.96	20.11	-	-	30.59	-	-	8.54	-	36.79	-	-	-	-	-
14	a	17.00	41.00	-	-	-	17.00	-	7.00	-	8.00	-	-	-	10.00	-
	b	16.79	41.19	-	-	-	17.00	-	7.03	-	7.95	-	-	-	10.03	-

a : référence peinture liquide

b : référence peinture calcinée à 400°C

Tableau 4.8

Composition des phases minérales des peintures références avant (a) et après (b) la phase de calcination à 400°C

L'analyse quantitative des peintures ne sera pas perturbée par la présence de résidus organiques. Nous avons en effet observé (tableau 4.9) que les pertes au feu des peintures, mesurées à 400°C, sont soit au moins égales aux pertes "théoriques" en organiques ou soit très légèrement inférieures dans le cas des peintures 2, 11 et 12.

Tableau 4.9
Pertes au feu expérimentales à 400°C
et "théoriques" des
peintures références

peintures	PERTES AU FEU (%)	
	mesurées	théoriques d'après la formulation
	400°C	
1	50.90	50.74
2	52.71	53.20
3	45.57	45.26
4	46.28	46.04
5	51.44	50.99
6	48.66	48.54
7	53.93	53.09
8	51.67	51.69
9	44.90	43.45
10	42.31	42.33
11	45.00	45.72
12	46.59	47.06
13	45.30	44.85
14	42.77	42.66

IV-5-2 MISE EN OEUVRE ET RESULTATS

Pour chaque peinture, une masse de 2.4 grammes du résidu minéral de la calcination à 400°C est mélangé à 0.6 gramme de corindon (rapport 80/20) dans les conditions précisées antérieurement. Les échantillons sont appliqués en double exemplaire, selon la technique du *free-falling*, nécessaire car ils sont tous à base de silicates.

Les tableaux 4.10 à 4.13 montrent, pour chaque minéral dans les 14 échantillons préparés, la comparaison des concentrations références et des concentrations calculées d'après l'équation [4.10], à partir des " k_i " moyens et des intensités mesurées.

Peintures 1 à 4 (tableau 4.10)

Dans les peintures 1 à 4, pour l'analyse du *rutile*, les deux " k_i ", *pressage* et *free-falling*, ont été successivement employés. Le *rutile* semble avoir un comportement intermédiaire, car l'optimisation de l'analyse est obtenue pour un " k_i " de 4.22, valeur moyenne du " k_i " *pressage* et du " k_i " *free-falling*.

L'adéquation de cette valeur a été confirmée pour les dix autres peintures.

Dans ces conditions, dans les quatre premières peintures, le *rutile* est bien dosé ; la *silice cristobalite* l'est également. Les écarts relatifs observés sont inférieurs à 3 % pour le *rutile* et 2 % pour la *silice*, excepté dans la peinture 3.

La *calcite* semble moins bien dosée ; pour les peintures 1 et 2, la précision obtenue est de l'ordre de 2 % alors qu'elle est plus faible pour les deux autres : 14.3 % pour la peinture 3 et 8.2 % pour la peinture 4.

Tableau 4.10
Analyse
MATRIX-FLUSHING
des peintures
références 1 à 4

PEINTURES		raies (2 θ)	k	Int (cps/s)	COMPOSITIONS (%)	
					référence	calculées
1	pigm rutile	27.45*	4.22	389.0	15.06	15.07
	calcite	29.43*	3.81	764.7	32.24	32.82
	mica	26.86*	0.55	35.0	15.81	10.41
	silice	21.95*	2.89	244.7	13.68	13.85
	cristobalite					
	kaolin calciné	-	-	-	3.21	7.85
	corindon	57.58*	-	122.3	20.00	-
2	pigm rutile	27.45*	4.22	940.0	35.53	36.52
	calcite	29.43*	3.81	474.0	20.16	20.39
	talc	28.61*	0.98	49.3	7.73	8.25
	silice	21.95*	2.89	297.3	16.58	16.86
	cristobalite					
	corindon	57.58*	-	122.0	20.00	-
3	pigm rutile	27.45*	4.22	1877.0	41.33	39.14
	calcite	29.43*	3.81	959.7	25.87	22.16
	mica	26.86*	0.55	57.8	6.34	9.25
	silice	21.95*	2.89	247.8	6.46	7.54
	cristobalite					
	corindon	57.58*	-	227.3	20.00	-
4	pigm rutile	27.45*	4.22	1342.0	49.76	49.80
	calcite	29.43*	3.81	343.3	15.38	14.11
	talc	28.61*	0.98	67.3	10.10	10.75
	mica	26.86*	0.55	5.7	4.76	1.61
		corindon	57.58*	-	127.7	20.00

Avec l'application du " k_1 " moyen de 0.98, la précision de 6.5 % obtenue pour le *talc* reste satisfaisante pour les peintures 2 et 4.

Elle peut même être nettement améliorée si, tenant compte de la dispersion du " k_1 ", nous utilisons la valeur extrême de 1.04.

Les concentrations calculées deviennent alors 7.77 % et 10.13 % pour des concentrations références respectives de 7.73 % et 10.10 %.

Le dosage du talc est ainsi réalisable à 1 % près.

Pour le *mica*, au " k_1 " faible de 0.55, même après considération de la dispersion, la précision reste insuffisante pour des concentrations références inférieures à 10 %.

L'application de la relation [4.11] permet de déceler la présence, dans la peinture 1, d'un *minéral amorphe*, ici du *kaolin calciné*.

Nous obtenons en effet l'inégalité $[A] < [B]$ avec comme valeurs expérimentales respectives pour A et B, 441 et 489.

Sa concentration de 7.85 % est obtenue simplement par différence entre 80 et la somme des concentrations calculées des autres minéraux.

Nous observons que tous les minéraux contenus dans l'échantillon de peinture 2 sont bien dosés. En considérant les concentrations ramenées à la peinture à l'état liquide, nous constatons, d'après le tableau 4.11, que nos résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus par P. KAMARCHIK (36) avec l'application sur film de l'*ADIABATIC PRINCIPLE* (34).

Tableau 4.11
Analyse de la peinture 2
résultats de P. KAMARCHIK
(36) et nos résultats

PEINTURE 2	COMPOSITIONS (%)		
	FORMULATION	EXPERIMENTALES	
	(ref peinture liquide)	valeurs KAMARCHIK	valeurs trouvées
pigm rutile	44.80	45.20	45.60
calcite	25.00	27.20	25.50
talc(type 1T)	9.60	9.70	10.30
silice cristobalite	20.60	17.90	21.00

Peintures 5 à 9 (tableau 4.12)

Pour des concentrations références supérieures à 15 %, la précision du dosage du *rutile* est de l'ordre de 1 %, excepté pour la peinture 9. Aux concentrations inférieures, les écarts observés sont de 20 %.

La *silice cristobalite*, bien que présente à des teneurs inférieures à 10 %, est relativement bien dosée.

Les résultats obtenus pour la *dolomie* sont corrects, qu'elle soit présente à l'état pur dans le produit Microdol Super comme dans la peinture 5 ou qu'elle soit associée à la calcite dans la dolomie DRB 20 comme dans les peintures 6 et 9.

Pour la peinture 5, pour la concentration référence élevée de 62.64 %, la précision obtenue est de 3.5 %.

Pour les peintures 6 et 9, les concentrations calculées pour la phase dolomie sont de 18.43 % et de 10.95 %, pour des concentrations références de 20.49 % et de 10.27 %, avec l'hypothèse que la dolomie est contenue à environ 91 % dans la charge DRB 20.

De même, quelque soit son origine, les résultats obtenus pour la *calcite* restent acceptables.

Elle est dosée à 6.5 % près, dans la peinture 8, pour une concentration de 19.29 % en calcite pure durcal 5.

Dans les peintures 6 et 9, les concentrations références respectives en calcite sont de 11.71 % et de 1.02 %, compte tenu du fait qu'elle est présente avec une teneur de l'ordre de 9 % dans la charge DRB 20. Elle se trouve donc dosée en excès avec des teneurs calculées de 16.33 % et de 2.94 %.

Nous ne connaissons pas de façon exacte le taux de transformation à 400°C de l'aragonite en calcite ; il est donc difficile de conclure sur le résultat relatif au dosage de la calcite provenant du produit Socal P2 dans la peinture 7. Après calcination la teneur en calcite de cette charge serait de l'ordre de 75 %, d'après sa concentration calculée.

PEINTURES		raies (2θ)	K	Int (cps/s)	COMPOSITIONS (%)	
					référence	calculées
5	pigm rutile	27.45*	4.22	726.2	10.71	13.32
	dolomie	30.99*	3.09	2413.3	62.64	60.47
	(type microdol)					
	talc (type AT1)				6.65	
	- talc	28.61*	0.98	90.2		7.13
	- magnésite	32.68*	NE	101.2		
	corindon	57.58*	-	258.3	20.00	-
6	pigm rutile	27.45*	4.22	500.3	7.93	9.21
	dolomie				22.52	
	(type DRB 20)					
	- dolomie	30.99*	3.09	733.3		18.43
	- calcite	29.43*	3.81	801.2		16.33
	calcite				9.68	
	talc (type IT)	28.61*	0.98	187.7	8.85	14.88
	mica (type MAS 10)	26.86*	0.55	141.3	18.18	19.95
	kaolin calciné	-	-	-	12.84	1.20
	corindon	57.58*	-	257.5	20.00	-
7	pigm rutile	27.45*	4.22	1641.8	33.29	33.04
	aragonite				22.88	
	(type SOCAL P2)					
	- aragonite	26.24*	NE	85.2		
	- calcite	29.43*	3.81	771.3		17.19
	talc (type AT1)				14.94	
	- talc	28.61*	0.98	128.3		11.12
	- magnésite	32.68*	NE	113.5		
	mica (type MAS 10)	26.86*	0.55	38.0	4.00	5.87
	silice	21.95*	2.89	173.2	4.89	5.09
crystalbite						
corindon	57.58*	-	235.5	20.00	-	
8	pigm rutile	27.45*	4.22	1154.3	17.40	17.50
	calcite	29.43*	3.81	1223.7	19.29	20.55
	talc (type 20 MD)				14.47	
	- talc	28.61*	0.98	164.3		10.73
	- chlorite	6.30*	NE	NE		
	mica	8.89*	0.67	223.5	10.42	21.35
	(type plistorit)					
	silice	21.95*	2.89	436.7	8.02	9.67
	crystalbite					
	kaolin calciné	-	-	-	10.40	
corindon	57.58*	-	312.5	20.00	-	
9	pigm rutile	27.45*	4.22	2168.2	44.17	48.13
	dolomie				11.29	
	(type DRB 20)					
	- dolomie	30.99*	3.09	361.3		10.95
	- calcite	29.43*	3.81	119.5		2.94
	kaolin non calciné	24.88*	1.03	91.3	10.40	8.30
	mica	8.89*	0.67	210.5	14.12	29.43
	(type plistorit)					
corindon	57.58*	-	213.5	20.00	-	

NE = non étudié

Tableau 4.12 : Analyse *MATRIX-FLUSHING* des peintures références 5 à 9

Pour la peinture 6, contrairement aux peintures 2 et 4, le résultat de l'analyse du *talc* pur IT Extra n'est pas satisfaisant.

De même que pour l'aragonite dans le produit Socal P2, la teneur en magnésite dans le talc AT1 après calcination à 400°C n'est pas connue avec exactitude car le " k_i " de la magnésite n'est pas disponible. Il est ainsi difficile, pour les peintures 5 et 7, de conclure sur la teneur en talc trouvée.

Avec une proportion de 48 % de talc dans le produit 20 MO, la concentration référence en talc devrait être de 6.94 % dans la peinture 8. La teneur calculée de 10.73 % est donc trop élevée.

En ce qui concerne le *mica*, son origine est d'une extrême importance. S'il est issu du produit mica Mas 10, l'écart relatif n'excède pas 10 % pour la teneur référence de 18.18 % dans l'échantillon 6. La précision reste acceptable dans la peinture 7 malgré la faible concentration introduite.

Si l'origine du mica est le mica Plastorit, les résultats trouvés sont par contre totalement inacceptables. Hormis le fait que nous devons utiliser la raie moins favorable à $8.89^\circ 2\theta$ en raison du chevauchement observé pour sa raie à $26.86^\circ 2\theta$ en présence de quartz (figure 3.3), nous pouvons confirmer l'hypothèse émise lors de l'analyse qualitative selon laquelle mica Mas 10 et mica Plastorit ont des comportements très différents.

Le " k_i " déterminé sur le mica Mas 10 ne peut pas être appliqué au dosage du mica dans la charge Plastorit.

L'analyse de ce produit doit donc être exclue en raison de l'absence d'une *Intensité Référence* adéquate.

La peinture 9 ne contient pas de chlorite, l'analyse du *kaolin* est donc possible. La détermination est par défaut avec un écart relatif de 20 % par rapport à la valeur référence de 8.30 %.

En raison de la non disponibilité du " k_i " de la chlorite, la relation [4.11] ne peut pas être appliquée pour la peinture 8 ; la présence de kaolin calciné ne peut donc pas être détectée.

Peintures 10 à 14 (tableau 4.13)

L'analyse des minéraux non lamellaires ne semble pas perturbée par la présence de baryte ou (et) de lithopone.

Le *rutile* reste bien dosé pour des concentrations références supérieures à 15 % avec des écarts relatifs de l'ordre de 1 % sauf pour la peinture 10 où il est de 9.3 %.

Pour des concentrations références de l'ordre de 22.27 % dans la peinture 13, et de 13.60 % dans la peinture 14, les concentrations trouvées sont, pour la *dolomie*, de 19.40 % et de 13.97 % respectivement. Comme pour les peintures 6 et 9, celle-ci est mesurée à 10 % près, pour l'une et à moins de 6 % près, pour l'autre.

Pour les peintures 10 et 11 où elle est pourtant présente à l'état pur dans le produit durcal 5, la *calcite* se trouve nettement dosée par défaut. Les précisions observées sont ici amoindries avec les valeurs respectives de 13.3 % et de 14.3 %.

Avec comme hypothèse, la teneur de 75 % dans le Socal P2 après la phase de calcination, la valeur référence pour la calcite dans la peinture 12 peut être évaluée à 41 %. Un écart relatif de 14 % est encore obtenu, mais avec cette fois-ci un dosage par excès.

Qu'elle soit le seul carbonate ou qu'elle soit en présence d'aragonite ou de dolomie, la calcite semble être le minéral non lamellaire le plus difficile à doser.

PEINTURES		raies (2θ)	K	Int (cps/s)	COMPOSITIONS (%)	
					référence	calculées
10	pigm rutile	27.45*	4.22	892.7	22.93	20.79
	calcite	29.43*	3.81	1512.0	45.02	39.00
	talc (type 20 MO)				2.82	
	- talc	9.47*	2.36	241.3		10.05
	- chlorite	6.30*	NE	NE		
	baryte	31.50*	2.26	189.0	9.23	8.22
	corindon	57.58*	-	203.5	20.00	-
11	pigm rutile	27.45*	4.22	347.5	6.70	6.79
	calcite	29.43*	3.81	1063.5	26.86	23.02
	talc (type 20 MO)				20.03	
	- talc	9.47*	2.36	379.3		13.25
	- chlorite	6.30*	NE	282.2		
	lithopone				20.04	
	- baryte	31.50*	2.26	346.3		12.64
	- ZnS	47.55*	3.22	306.3		7.84
kaolin calciné	-	-	-	6.37		
corindon	57.58*	-	242.5	20.00	-	
12	pigm rutile	27.45*	4.22	421.3	11.50	11.46
	aragonite				27.78	
	(type SOCAL P2)					
	- aragonite	26.24*	NE	62.2		
	- calcite	29.43*	3.81	1551.8		46.76
	calcite				20.16	
	talc (type 20 MO)				12.50	
	- talc	9.47*	2.36	286.0		13.91
	- chlorite	6.30*	NE	210.3		
	lithopone				8.06	
- baryte	31.50*	2.26	158.2		8.04	
- ZnS	47.55*	3.22	168.0		5.99	
corindon	57.58*	-	174.2	20.00	-	
13	pigm rutile	27.45*	4.22	200.3	3.17	4.33
	dolomie				24.47	
	(type DRB 20)					
	- dolomie	30.99*	3.09	657.2		19.40
	- calcite	29.43*	3.81	205.8		4.93
	talc (type 20 MO)				6.83	
	- talc	9.47*	2.36	247.5		9.57
	- chlorite	6.30*	NE	208.8		
	kaolin non calciné	12.35*	1.50	369.2	29.43	22.46
	lithopone				16.10	
- baryte	31.50*	2.26	305.0		12.31	
- ZnS	47.55*	3.22	133.0		3.77	
corindon	57.58*	-	219.2	20.00	-	
14	pigm rutile	27.45*	4.22	482.3	13.44	16.48
	dolomie	30.99*	3.09	299.3	13.60	13.97
	(type microdol)					
	talc (type 20 MO)				5.62	
	- talc	9.47*	2.36	239.7		14.64
	- chlorite	6.30*	NE	NE		
	kaolin non calciné	12.35*	1.50	141.2	6.36	13.57
	lithopone				32.96	
	- ZnS	47.55*	3.22	199.3		8.92
	- baryte	31.50*	2.26	508.5		32.44
baryte				8.02		
corindon	57.58*	-	138.7	20.00	-	

NE = non étudié

Tableau 4.13 : Analyse MATRIX-FLUSHING des peintures références 10 à 14

En effet, comme pour le rutile et la dolomie, les précisions obtenues pour la *baryte* sont nettement meilleures.

Qu'elle appartienne à la baryte blanc Fixe F ou au lithopone choisi dans lequel elle est contenue à 70 %, la baryte est dosée avec des précisions d'environ 10 % dans les peintures 10, 11 et 13 pour des teneurs variant de 10 à 15 %. Elle est de 5 % pour la valeur référence de 31 % dans la peinture 14.

ZnS, contenu uniquement dans le lithopone avec la teneur de 30 % n'est présent dans les peintures qu'à des concentrations références faibles inférieures à 10 %.

Compte tenu de cette remarque, les concentrations calculées sont en accord avec les valeurs introduites.

En ce qui concerne les minéraux lamellaires, nous pouvons remarquer que le talc est très difficile à doser avec la raie à $9.47^{\circ}2\theta$, pour des teneurs en produit 20 MO inférieures à 15 %. Il est toujours nettement dosé par excès.

Dans la peinture 11, pour une concentration introduite en charge 20 MO de 20.03 % et par conséquent pour une teneur en talc correspondante d'environ 9.6 %, la concentration trouvée est de 13.25 %.

Compte tenu de la dispersion importante du " k_1 " observée pour la raie à $9.47^{\circ}2\theta$ (tableau 4.7), le " k_1 " extrême de 2.61 peut être toléré pour l'analyse et être préféré au " k_1 " moyen de 2.36. La teneur en talc calculée devient 11.98 % et est ainsi plus en accord avec celle introduite.

Le kaolin est très mal dosé dans les peintures 13 et 14 car elles contiennent de la chlorite ; ces résultats étaient prévisibles suite à l'analyse qualitative.

IV-6 APPLICABILITE DE LA METHODE : ANALYSE DE PEINTURES TESTS

La validité des *Intensités Références* déterminées a été testée jusqu'à présent pour l'analyse de peintures élaborées par mélanges à partir de minéraux donnés.

Pour compléter le jugement sur l'efficacité de la méthode, trois peintures tests ont été préparées indépendamment de nous et mises à notre disposition sans que nous ayons connaissance de leurs compositions.

Toutes trois comportent en fait des pigments autres que le pigment Tioxyde-RCR2 préalablement étudié. De même, deux d'entre elles contiennent des calcites différentes de la calcite Durcal 5. L'une est à base de kaolin D non encore testé (tableau 4.14).

COMPOSITIONS MINERALOGIQUES AVANT CALCINATION A 400°C

Peintures tests

Tableau 4.14

Composition minéralogiques des 3 peintures tests

1	26.31 % pigment Tioxyde TC 90 +	63.16 % calcite Durcal 5 10.53 % talc 20 MO
2	36.69 % pigment Tioxyde RXL +	38.76 % calcite 24.55 % kaolin grade D
3	58.00 % pigment Tioxyde TR 92 +	42.00 % calcite

Les poudres, obtenues par calcination des peintures à 400°C, sont mélangées au corindon selon la méthodologie employée pour les peintures références.

Comme pour celles-ci, nous avons vérifié que les pertes au feu mesurées à 400°C correspondaient bien aux pertes "théoriques" en organiques d'après la formulation employée (tableau 4.15). Nous constatons par ailleurs, pour la peinture 2, que la perte au feu expérimentale à 500°C est très supérieure à la perte "théorique" ; cette différence peut s'expliquer par la perte en H₂O structurale du kaolin à cette température qui correspond à son amorphisation.

Tableau 4.15
Pertes au feu expérimentales
et "théoriques" des peintures tests

peintures tests	PERTES AU FEU (%)		
	mesurées		théoriques d'après la formulation
	400°C	500°C	
1	61.80	62.14	62.00
2	61.72	63.11	61.30
3	74.55	74.83	75.00

Les teneurs calculées selon la méthode *MATRIX-FLUSHING*, pour chaque minéral, sont précisées dans le tableau 4.16.

Elles sont confrontées aux teneurs références à 400°C. Celles-ci sont obtenues à partir des compositions qui nous ont été communiquées (tableau 4.14) en tenant compte des pertes au feu moyennes des espèces minérales, décelées par l'analyse qualitative des trois peintures tests.

La peinture test 3 ne contient pas de silicates, ce que nous avons vérifié en Fluorescence X, aussi la technique du *pressage* a été utilisée, avec pour le *rutile*, l'utilisation du "k_i" correspondant.

PEINTURES TESTS		raies (2θ)	K	Int (cps/s)	COMPOSITIONS (%)	
					référence	calculées
1	pigm rutile	27.45*	4.22	891.3	20.86	17.58
	calcite	29.43*	3.81	2166.3	50.68	47.32
	taic (type 20 M0)				8.46	
	- talc	28.61*	0.98	68.0		5.77
	- chlorite	6.30*	NE	NE		
	corindon	57.58*	-	240.3	20.00	-
2	pigm rutile	27.45*	4.22	1356.2	29.09	29.71
	calcite	29.43*	3.81	1510.7	31.31	36.66
	kaolin non calciné	24.88*	1.03	176.0	19.60	15.80
	corindon	57.58*	-	216.3	20.00	-
3	pigm rutile	27.45*	3.77	3405.8	46.27	46.48
	calcite	29.43*	3.81	2643.2	33.73	35.69
	corindon	57.58*	-	388.7	20.00	-

NE = non étudié

Tableau 4.16 : Analyse *MATRIX-FLUSHING* des trois peintures tests

Pour les *pigments*, les concentrations obtenues sont tout à fait convenables compte tenu du fait qu'ils ne devraient pas posséder un " k_i " semblable à celui déterminé pour le pigment RCR2, en raison de leurs pourcentages en TiO_2 et donc en rutile différents.

La *calcite* est dosée avec une précision d'environ 6 % dans les peintures 1 et 3 malgré son origine différente.

Dans la peinture 2, l'écart relatif observé est de 17 % pour des teneurs référence et calculée respectives de 31.31 % et de 36.66 %.

Les deux minéraux *talc* et *kaolin* dans leurs formes respectives talc 20 MO et kaolin grade D sont bien dosés.

Ainsi, la teneur calculée pour le talc, dans la peinture 1, est de 5.77 % pour une teneur référence évaluée à 4.06 %.

De même, à partir de sa teneur estimée à 80 % dans le kaolin grade D calciné à 400°C, la concentration référence en kaolin serait de 15.68 % ; la concentration trouvée de 15.80 % est donc en bon accord.

L'analyse *MATRIX-FLUSHING* de la peinture 3 donne des résultats très satisfaisants. Puisque nous sommes en présence d'un mélange binaire, nous pouvons lui préférer *AUTO-FLUSHING*, dont le principe est résumé par le système d'équations [12].

L'ajout du corindon au résidu minéral de la calcination n'est plus nécessaire. Les intensités mesurées sont de 3328 coups/seconde et de 2755 coups/seconde pour le rutile et la calcite respectivement.

Les concentrations trouvées d'après la relation [13] sont de 54.98 % et de 45.02 % pour des compositions références à 400°C de 57.84 % en pigment et de 42.16 % en calcite.

Rutile et calcite sont donc déterminés avec une précision de l'ordre de 5 %.

IV-7 DISCUSSION

Si à l'évidence, un certain nombre d'informations intéressantes est accessible par la technique de Diffraction X quantitative développée, notamment la possibilité de déceler et de quantifier par les bilans les composés amorphes, certains inconvénients subsistent.

On ne peut en effet faire abstraction des limitations rencontrées qui, dans certains cas, affectent la précision des résultats ; la technique du *MATRIX-FLUSHING* ne peut en effet être utilisée dans des conditions idéales et se trouve singulièrement compliquée dans le cas de la présence de silicates et de baryte, sans négliger les risques induits par la calcination.

La non disponibilité de certains " k_i ", pourtant indispensables, entrave l'application à l'ensemble des minéraux concernés.

Le bilan des essais expérimentaux amène à la conclusion que l'analyse quantitative par Diffraction X s'avère insuffisante. Comme pour l'analyse qualitative, nous nous sommes orientés vers la Spectrométrie de Fluorescence X en vue d'acquérir un ensemble d'informations quantitatives plus conséquent.

Troisième partie

ETUDE CHIMIQUE
PAR FLUORESCENCE X

ANALYSE QUANTITATIVE
DES MAJEURS

CHAPITRE V

ANALYSE QUANTITATIVE METHODOLOGIE ET EXIGENCES ANALYTIQUES

La Fluorescence X est très sollicitée pour ses possibilités en matière d'analyse qualitative des pigments et des peintures.

Dès 1969, elle est largement utilisée pour la caractérisation des enrobages (SiO_2 , Al_2O_3 ,...) et des impuretés de divers pigments (40).

Pour les peintures, d'après R. W. SCOTT (24, 41), les applications potentielles sont très diverses : identification des éléments majeurs et des métaux traces, études de contamination de surface et de phénomènes de dégradation, caractérisation des métaux dans les siccatifs, ...

En ce qui concerne les aspects quantitatifs, les travaux sur les peintures ont été presque exclusivement orientés vers le contrôle des éléments traces (42) susceptibles de faire l'objet de Normes. Le plomb a été particulièrement étudié que ce soit en dispersion de longueur d'onde (43) ou en dispersion d'énergie (44). Les dosages du cuivre, du mercure et de l'arsenic ont été également développés (45).

Les recherches relatives au dosage des éléments majeurs par Fluorescence X sont peu nombreuses en raison des deux difficultés suivantes :

- 1) la nature des éléments à doser ; ce sont en effet principalement des éléments légers : Si, Al et Mg dont l'analyse est peu sensible.
- 2) la présence d'effets d'absorption et de renforcement, non négligeables dans le cas présent, vu les larges gammes de compositions rencontrées.

R. W. SCOTT, en 1969 en collaboration avec J. D. Mc GINNESS et J. S. MORTENSEN (46) puis en 1974 avec F. H. CHUNG et A. J. LENTZ (43), a prouvé que l'on pouvait éliminer ces effets de matrice en travaillant sur couches minces.

L'échantillon de peinture est fortement dilué dans une matrice organique légère à laquelle on ajoute une faible quantité de cuivre (ou de zinc) ; celui-ci sert de standard interne et permet de corriger les variations des épaisseurs de films d'un échantillon à l'autre.

La méthode donne de bons résultats pour les dosages de Ti et de Ca.

Néanmoins, en raison des taux de dilution élevés, l'analyse des éléments légers est difficilement envisageable.

Pour pouvoir généraliser l'analyse par Fluorescence X à tous les majeurs, il est nécessaire d'atténuer voire de corriger les effets de matrice, à défaut de pouvoir totalement les supprimer. La préparation selon la technique de fusion ou technique des *perles* permet leur atténuation (47).

En Fluorescence X à dispersion de longueur d'onde, avec cette technique des perles, C. R. ANDREWS et R. K. MAYS (48) ont proposé, en 1979, le dosage de TiO_2 , SiO_2 et Al_2O_3 à partir de mélanges de pigments TiO_2 et de différents silicates d'alumine.

Pour TiO_2 et Al_2O_3 , la linéarité est obtenue entre les intensités et les concentrations pour leurs intervalles de variation respectifs 0 - 50 % et 20 - 45 %.

Par contre, pour SiO_2 , une correction des effets d'absorption s'avère indispensable. Avec la méthode de LUCAS-TOOTH-PRICE, cet oxyde est dosé à 1 % près sur la gamme de concentrations : 30 à 50 %.

D'autre part, en Fluorescence X à dispersion d'énergie, L. H. CHRISTENSEN et I. DRABAK (49) ont mis au point, pour le dosage dans la peinture liquide de quelques éléments aux numéros atomiques supérieurs à 19 tels que Ca, Ti, Cr, Fe, Zn et Pb, une méthode de calcul des effets de matrice, basée sur la détermination des paramètres fondamentaux et sur la mesure des raies diffusées par la source d'excitation.

Elle donne de bons résultats pour les analyses des éléments majeurs Ti et Ca, présents respectivement à des teneurs de 12 % et de 3 % dans chacune des deux peintures étudiées.

Notre objectif est de développer, par Fluorescence X à dispersion de longueur d'onde, une méthodologie analytique qui permette d'atteindre les concentrations des 7 oxydes majeurs suivants : ZnO , TiO_2 , CaO , K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 et MgO dans diverses qualités de peintures.

Conformément aux conclusions du chapitre II, nous excluons le film comme support analytique. Les natures et proportions des pigments et charges varient très largement d'une qualité de peinture à une autre, avec pour conséquences immédiates des matrices très différentes et des gammes de concentrations très larges pour les oxydes.

L'examen de diverses formulations minéralogiques types a ainsi révélé que la méthode à développer doit permettre le dosage des différents oxydes sur les intervalles de variation suivants :

- 0 à 80 %, pour TiO_2
- 0 à 45 %, pour CaO
- 0 à 25 %, pour SiO_2
- 0 à 20 %, pour Al_2O_3 et MgO
- 0 à 1 %, pour ZnO
- 0 à 1 %, pour K_2O

V-1 METHODOLOGIE ANALYTIQUE

Nous nous proposons de développer une méthode qui consisterait à travailler *directement* sur le *résidu minéral* 500 °C obtenu dans le cadre de la détermination de la teneur en poudre.

Elle sera substituée à la technique actuelle qui nécessite l'addition du standard interne lanthane au résidu de la calcination puis la fusion des produits sous forme de perles.

Sa mise en oeuvre apparaît plus simple et plus rapide car elle permet d'éliminer la phase de calcination supplémentaire.

Dans un autre contexte (voir quatrième partie), le travail sur la poudre nous permettra le développement de l'analyse des éléments traces contrairement aux systèmes dilués tels que les perles.

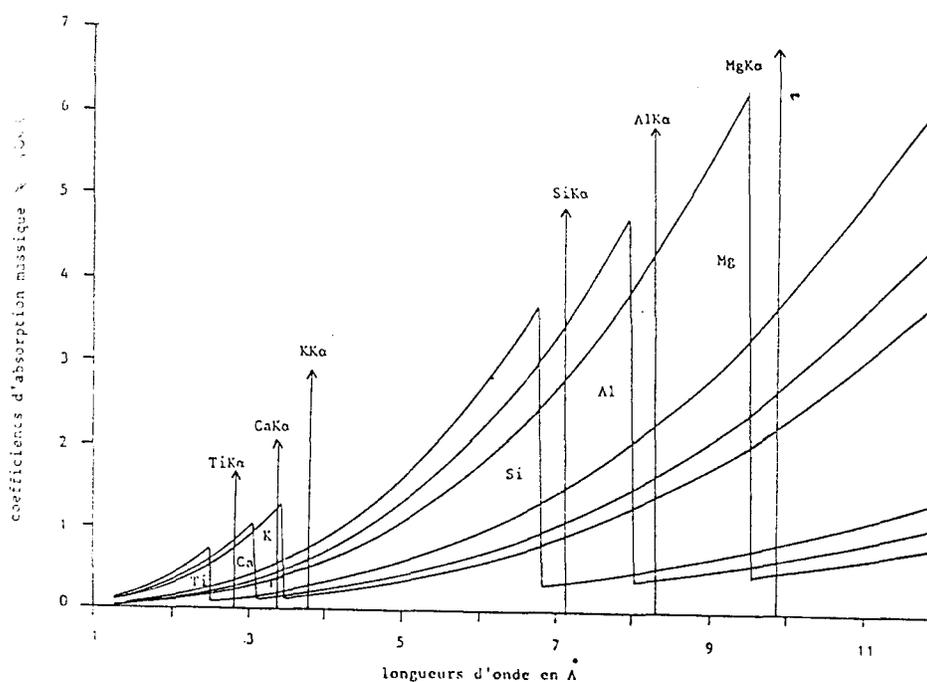
L'utilisation de standards synthétiques à base d'oxydes purs comme pour les systèmes fondus est exclue. La mise en oeuvre sur produits pulvérulents implique *la conception de phases minérales étalons* et parallèlement exige *le développement de techniques de contrôle des compositions chimiques des pigments et charges sélectionnés* et des *poudres de peintures après calcination à 500 °C*.

Les recherches expérimentales sont principalement consacrées à l'étude des influences des effets physiques : minéralogie et granulométrie, conjointement à l'optimisation de la technique de préparation des étalons pulvérulents.

L'analyse quantitative de tels systèmes dits "compacts" ne sera effective qu'avec la correction des effets de matrice ou effets interéléments. Ces effets ne sont aucunement atténués contrairement au cas des systèmes dilués.

Les courbes des coefficients d'absorption massique (d'après les tables de K.F.G. HEINRICH) en fonction des longueurs d'onde, présentées dans la figure 5.1, laissent prévoir l'importance de ces phénomènes matriciels.

Figure 5.1
Coefficients d'absorption massique en fonction des longueurs d'onde pour les éléments majeurs



Les coefficients d'absorption massique des principaux minéraux, calculés pour chaque longueur d'onde caractéristique, d'après leurs compositions évaluées à 500°C, sont rassemblés dans le tableau 5.1.

Nous pouvons estimer l'importance des variations des coefficients d'absorption lorsque la composition de l'échantillon est modifiée et donc prévoir les effets interéléments les plus significatifs.

Tableau 5.1
Coefficients d'absorption massique des minéraux 500°C pour les raies caractéristiques des éléments analysés

MINÉRAUX	COEFFICIENTS D'ABSORPTION MASSIQUE (cm ² /g)						
	Zn Kα	Ti Kα	Ca Kα	K Kα	Si Kα	Al Kα	Mg Kα
* pigments TiO ₂							
type RXL	92	102	177	238	1243	1809	2899
type RCR2	99	94	164	220	1276	1905	3051
type RHD2	100	94	164	220	1296	1916	3068
* carbonates							
calcite	57	341	117	158	943	1458	2326
dolomie	42	251	142	191	1150	1780	2046
* silicates							
talc	28	156	269	363	1273	1727	1467
kaolin	29	172	300	391	1364	988	1583
mica	38	207	361	364	1333	1071	1709
* baryte	66	202	350	470	1217	1865	2802

Le minéral baryte est très absorbant quelle que soit la longueur d'onde. Ainsi, pour éviter des effets interéléments particulièrement importants, nous avons décidé pour les premiers développements de ne pas l'inclure dans les phases étalons.

Ceci ne limite pas l'application de la méthode en raison de sa faible représentativité dans les peintures commerciales.

Les travaux de développement des *corrections des effets de matrice*, orientés vers la recherche d'une méthode qui éviterait la multiplication des étalonnages malgré les larges gammes de concentrations à couvrir, font l'objet du chapitre VI.

V-2 CONTROLE DES COMPOSITIONS

Il nous est indispensable de disposer de *techniques analytiques* qui permettent de *contrôler les teneurs des oxydes majeurs* dans la phase de développement de la méthode, avec l'élaboration des compositions minérales standards puis dans sa phase d'application, avec l'analyse de compositions tests.

Pour la phase de développement, elles doivent ainsi être appliquées aux contrôles des compositions "fournisseurs" des minéraux sélectionnés et des résidus minéraux de la calcination à 500°C.

Sans elles, nous ne disposerions en effet que de concentrations approchées en oxydes majeurs, estimées à partir des compositions initiales en tenant compte des pertes au feu individuelles des minéraux.

Les compositions des minéraux et des phases minérales calcinées sont difficilement contrôlées par voie chimique.

En effet, seul le dosage de TiO_2 par titrimétrie est aisément réalisable dans les pigments mais également dans les peintures (3) que ce soit selon la Norme ASTM D 1394-76 (50) ou selon la Norme ISO 591 plus communément désignée par la *méthode du Réducteur de Nakazono* dont le principe est présenté dans l'Annexe 3-C.

Par contre, les dosages des autres oxydes par voie chimique, mais également par spectrométrie d'absorption atomique et par émission en plasma induit par haute fréquence, restent relativement complexes et lents malgré les travaux récents de R. HAUTBOUT, G. LEGRAND et I.A. VOINOVITCH (51).

Nous avons retenu pour le contrôle des compositions *la technique des résines échangeuses d'ions en Fluorescence X*, mise au point en 1968 par K. GOVINDARAJU (52, 53 et 54) et utilisée depuis 1974 par R. MONTANARI (55) pour l'analyse des oxydes majeurs des roches : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , CaO et K_2O .

De façon générale, la méthode donne des résultats d'une très bonne précision dans tous les types d'échantillons géologiques. Elle s'est également révélée très efficace pour le contrôle des compositions d'étalons internationaux de minerais de fer (56).

Elle consiste, après fusion de l'échantillon au borate de lithium, à dissoudre une partie du verre ainsi formé à l'aide de résines cationiques ; les cations initialement présents dans le verre sont transférés quantitativement sur la résine qui est ensuite analysée sur spectromètre X. Les éléments Al, Fe, Ti, Mg, Ca et K peuvent ainsi être dosés simultanément avec une bonne précision.

L'intérêt principal de la méthode réside dans l'absence presque totale d'effets de matrice du fait de la dilution élevée de l'échantillon dans une matrice organique légère et de la faible épaisseur de l'échantillon qui peut être assimilé à une couche mince.

Les résultats des mesures d'intensité ne demandent donc aucune correction d'effets interéléments. Quatre étalons en général, standards géochimiques et (ou) synthétiques, suffisent pour établir les droites d'étalonnages des divers éléments.

Outre la chaîne de préparation relativement longue, l'inconvénient majeur de la méthode est qu'elle ne permet pas le dosage simultané des cations et des anions ; cela justifie dans notre cas son utilisation *uniquement au titre de technique de contrôle* et non *au titre de méthode de développement*.

Si et P, non fixés sur les résines cationiques se retrouvent dans l'effluent lors de la dissolution du verre respectivement sous forme d'acide silicique et d'acide phosphorique (53) ; leurs dosages nécessitent une phase de fixation sur résine anionique, à partir de l'effluent (57,58).

L'adaptation de la méthode des résines à l'analyse des majeurs dans les pigments TiO_2 et des charges minérales a fait l'objet des premiers essais.

Les teneurs obtenues avec cette technique de contrôle pour deux pigments standards sont comparées à celles annoncées par le fournisseur dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2
Compositions en oxydes majeurs de pigments standards
a) valeurs références
b) valeurs méthode des résines

PIGMENTS		CONCENTRATIONS (%)					
		TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
RCR2-CLDD 1164	a	92.70	0.066	0.02	1.30	2.60	0.025
	b	92.30	0.050	0.02	1.65	2.58	0.030
RXL-CLDD 1165	a	80.70	0.064	0.16	9.20	4.20	1.80
	b	80.20	0.060	0.18	9.20	4.21	1.67

a : valeurs références producteur b : valeurs méthode des résines

Hormis pour le dosage de SiO_2 dans le standard RCR2, les teneurs obtenues par cette technique pour les trois principaux oxydes TiO_2 , SiO_2 et Al_2O_3 sont en parfaite concordance avec les valeurs références.

Trois pigments différents des précédents ainsi que six charges minérales parmi lesquelles trois carbonates et trois silicates, préalablement sélectionnés pour les recherches relatives à l'Identification minérale (Chapitre III) ont également été étudiés avec les conditions opératoires précisées dans l'Annexe 3-A.

Pour le dosage de SiO_2 , de manière à éviter la phase de fixation sur résine anionique, il a été décidé de recourir à la spectrométrie d'absorption atomique sur une nouvelle mise en solution d'une partie du verre dans de l'acide nitrique dilué (voir Annexe 3-A).

R. MONTANARI et ses collaborateurs (58) ont en effet vérifié que le dosage par absorption atomique donne d'excellents résultats pour des roches dont les teneurs en SiO_2 peuvent atteindre jusqu'à 70 %.

A titre d'exemple, le dosage de CaO aux faibles et fortes teneurs dans des charges ou dans des peintures calcinées est également décrit dans l'Annexe 3-A.

Le tableau 5.3 présente pour les neuf minéraux la comparaison entre les teneurs obtenues par la méthode des résines et les données moyennes des différents fournisseurs.

Les teneurs inférieures à 1.5 % ont également été contrôlées pour les charges minérales par spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique, avec pour principe de mise en solution, une fusion au tétraborate de lithium puis une solubilisation à l'acide nitrique (voir Annexe 3-B).

MINÉRAUX	CONCENTRATIONS (%)									
	Fe2O3	TiO2	CaO	K2O	SiO2	Al2O3	MgO	Na2O	PF(*)	
*pigments										
type RXL	a	-	82.22	0.04	0.10	8.77	4.11	-	NE	3.66
	b	<0.01	82.20	-	0.03	8.89	3.98	<0.05	0.39	3.63
type RCR2	a	-	92.68	-	0.024	1.30	2.40	-	-	2.72
	b	<0.01	92.70	-	0.01	1.23	2.34	<0.05	0.08	2.60
type RHD2	a	-	94.48	-	0.02	0.07	3.15	-	-	2.09
	b	<0.01	94.10	-	0.01	0.11	3.09	<0.05	0.04	2.16
*carbonates										
calc durcal5	a	0.04	-	55.44	-	0.15	0.05	0.50	-	43.80
	b	<0.01	<0.01	55.23	0.01	0.15	0.05	0.43	0.02	43.82
	c	0.048	<0.045	NE	<0.006	<0.02	0.086	0.256	<0.02	
arag social P2	a	NE	NE	>55.16	NE	NE	NE	NE	NE	>43.34
	b	<0.01	-	55.57	<0.010	<0.10	0.02	0.19	0.01	44.07
	c	0.055	<0.045	NE	<0.006	<0.02	0.16	0.573	<0.02	
dol DRB 20	a	<0.01	-	31.21	-	-	<0.02	21.11	-	47.42
	b	0.03	<0.01	32.86	0.01	0.23	0.09	19.68	0.01	46.67
	c	0.075	<0.045	NE	0.034	0.10	0.31	NE	<0.02	
*silicates										
talc 20 MO	a	1.30	-	0.60	-	47.80	9.40	32.00	-	8.90
	b	1.45	0.09	0.42	0.03	47.84	9.02	32.13	0.04	8.80
	c	1.26	0.12	0.54	0.026	NE	NE	NE	<0.02	
kaolin suprême	a	0.50	0.05	0.20	0.68	47±1	38±1	0.20	0.07	13.4±0.5
	b	0.56	0.01	<0.01	1.06	46.76	37.20	0.21	0.07	13.79
	c	0.38	0.33	<0.01	1.12	NE	NE	0.033	0.073	
mica mas 10	a	1.68	0.33	-	8.70	47.00	34.00	0.40	0.93	6.00
	b	1.94	0.29	0.04	9.92	44.52	36.07	0.39	0.79	6.06
	c	1.35	0.38	<0.01	NE	NE	NE	0.077	0.73	

a : données fournisseur b : méthode des résines c : absorption atomique (ou émission)
composition moyenne

PF(*) : perte au feu à 1000°C NE : non étudié

Tableau 5.3 : Compositions en oxydes majeurs de 9 minéraux

Comparaison :

a) valeurs références

b) valeurs méthodes des résines

c) valeurs spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique.

Pour les seuls minéraux dolomie DRB 20 et mica Mas 10, des divergences importantes peuvent être observées. Ainsi, dans la dolomie, CaO est dosé par excès avec la méthode des résines ; l'écart relatif observé est de 5 %, par contre MgO est dosé par défaut avec un écart relatif de près de 7 %. De même, pour le mica Mas 10, SiO₂ est dosé par défaut alors que Al₂O₃ l'est par excès, ceci avec des écarts relatifs respectifs de 5 et de 6 %.

Pour K₂O, la teneur de 1.06 % obtenue par la méthode des résines pour le kaolin suprême, trouvée nettement supérieure à la valeur annoncée de 0.68 %, est parfaitement vérifiée par spectrométrie d'émission atomique.

Par contre, pour le mica, la valeur de 9.92 % contre 8.70 % pour la valeur de référence n'a pas pu être vérifiée.

De ces diverses comparaisons, il ressort que la méthode des résines est une technique tout à fait adéquate pour le contrôle des teneurs des oxydes majeurs contenus dans les pigments et les charges minérales.

Il est donc tout à fait légitime de l'exploiter pour le *contrôle des compositions des phases minérales standards*.

En cas de non concordance de certaines teneurs, le dosage par spectrométrie d'absorption atomique pourra être utilisé à titre de contrôle complémentaire (Annexe 3-B ; Principe N° 2).

Pour la plupart de ces phases minérales, la teneur en TiO_2 sera également contrôlée par voie chimique selon la Norme ISO 591 (Annexe 3-C).

Pour des poudres de peintures tests, la mise en oeuvre de la technique des résines s'avèrera indispensable pour conclure sur l'efficacité de la méthode que nous développons.

Tous les travaux de contrôle de compositions réalisés pour des phases minérales de peintures sont présentés dans le chapitre VII consacré aux développements analytiques proprement dits.

V-3 CONDITIONS INSTRUMENTALES

Les phases minérales des peintures sont analysées avec le spectromètre PHILIPS PW 1400 couplé à un micro-ordinateur HEWLETT-PACKARD 86 B qui assure l'acquisition des mesures.

Le programme analytique (chapitre VI) a été développé sur système IBM PC-XT.

La nature et l'alimentation du tube ainsi que le milieu d'analyse sont maintenus constants pour assurer la stabilité des mesures.

Ces paramètres et les conditions analytiques spécifiques à chaque élément majeur analysé sont précisés dans le tableau 5.4.

TUBE : Rhodium
ALIMENTATION : 45KV - 40mA
MILIEU : Le vide
ORDRE DES CRISTAUX ANALYSEURS : 1
DETECTEUR : flux gazeux
TEMPS DE MESURE : - raie : 40s (200s pour Mg)
- fond : 20s (40s pour Mg)

Tableau 5.4
Conditions de mesure
Éléments majeurs des
peintures

ELEMENT	RAIE ANALYSEE	CRISTAL	ANGLE 2θ		COLLIMATEUR
			raie	fond	
Ba	Lβ2 (2.404 Å)	LIF 200	73.330°	71.330°	fin
Zn	Kα (1.437 Å)	LIF 200	41.740°	40.240°	large
Ti	Kα (2.749 Å)	LIF 200	86.185°	84.185°	fin
Ca	Kα (3.359 Å)	LIF 200	113.225°	115.225°	fin
K	Kα (3.744 Å)	LIF 200	136.710°	139.210°	large
Si	Kα (7.125 Å)	PE	109.150°	111.150°	large
Al	Kα (8.339 Å)	PE	145.010°	146.910°	large
Mg	Kα (9.889 Å)	TLAP	45.255°	44.255°	fin

collimateurs - large = 550 μ
fin = 150 μ

La raie Ba Lβ2 n'est analysée que pour confirmer l'absence de baryum dans des peintures inconnues. Nous avons en effet exclu le dosage des éléments majeurs en présence de baryte pour les raisons signalées dans la section V.I.

La raie Ba Lβ2 est la seule raie intense du baryum qui n'interfère pas avec le titane lors de l'utilisation du cristal LIF 200.

V-4 EXAMEN DES EFFETS LIES A L'ANALYSE SUR POWDRE

De nombreuses publications, en particulier celles de F. CLAISSE (47, 59), ont signalé dès 1957 les difficultés qui entourent l'analyse des matériaux pulvérulents de composition complexe.

La difficulté essentielle réside dans l'obtention d'une surface homogène et représentative de la composition de l'échantillon à analyser. La pénétration du rayonnement X n'affecte en effet qu'une couche très mince du spécimen.

La limite de pénétration ou épaisseur critique est d'ailleurs d'autant plus faible que la longueur d'onde de fluorescence est élevée ou, en d'autres termes, que l'élément émetteur est léger : Mg, Al, Si... On se heurte ainsi à des phénomènes qui perturbent l'émission de fluorescence ; ceux-ci peuvent être regroupés sous l'appellation "d'effets d'hétérogénéité" ; il s'agit :

- des effets de granulométrie.
- des effets dus à la nature chimique du composé fluorescent.

Nous rappelons l'essentiel de la théorie de ces effets qui, en pratique, s'interpénètrent pour livrer l'aspect complexe de leurs interactions.

Par ailleurs, lors de la mise en forme des échantillons pulvérulents intervient l'*effet de compression*, lié aux caractéristiques physiques des minéraux telles que la dureté et la plasticité, qui peut se concrétiser par une ségrégation des particules à la surface.

L'optimisation du mode de préparation se résume principalement ici à décider de l'alternative de l'utilisation ou non d'un liant lors de la compression des résidus minéraux, à partir de l'étude des dispersions globales des mesures des intensités.

V-4-1 EFFETS D'HETEROGENEITE

V-4-1-1 INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

F. CLAISSE et C. SAMSON (60) ont été en 1962 les premiers à étudier théoriquement et expérimentalement, les effets de taille de grains que l'on rencontre dans l'analyse des mélanges binaires.

Par la suite, d'autres théories ont été développées parmi lesquelles celle de P. BLANQUET (61) pour l'étude des mélanges, poudres ou pulpes à n constituants, en 1966.

Les travaux de P. F. BERRY, T. FURUTA et J. R. RHODES (62) en 1969 et de A. R. HAWTHORNE et R. P. GARDNER (63) en 1978 ont mis en évidence les disparités entre les théories existantes et souligné certains écarts entre des résultats expérimentaux et des résultats prévus par les modèles.

Les théories proposées utilisent toutes des hypothèses différentes notamment en ce qui concerne la forme et la distribution des particules. Elles prennent en considération différentes propriétés physiques de l'échantillon (taux de tassement, ...) ; *pour des mélanges binaires, toutes s'accordent sur la variation rapide de l'intensité de fluorescence avec la granulométrie dans une zone dite de transition*. Par contre, aucune dépendance avec la granulométrie n'est relevée ni en-deçà ni au-delà de cette zone.

Dans le cas de systèmes plus complexes tel que celui qui nous intéresse, la description exacte des effets de granulométrie s'avère impossible car les tailles des particules et les distributions de forme à la surface sont multiples, inconnues et différentes d'un échantillon à l'autre. Même si ces caractéristiques étaient connues, quelle que soit la théorie utilisée, un calcul correct de l'effet de grain serait difficilement exécutable.

En conséquence, il faut se limiter à *déterminer les zones granulométriques* telles qu'elles ont été définies pour l'analyse de spécimens contenant deux minéraux, l'élément fluorescent étant présent dans un seul de ceux-ci.

Dans les travaux de F. CLAISSE et de C. SAMSON (60), les limites granulométriques de la zone de transition dépendent de la longueur d'onde de la radiation incidente et de la nature des composés du mélange binaire.

Pour un mélange comprenant deux phases granulométriques régulièrement calibrées, l'une contenant l'élément fluorescent, l'autre non, elles sont définies par :

$$[5.1] \quad L_{\min} = \frac{1}{5 \mu''_f} \quad \text{et} \quad L_{\max} = \frac{10}{\mu''_f} \quad [5.2]$$

Avec $\mu''_f = \mu'_f(\lambda_p) + \mu'_f(\lambda_s)$: Somme des coefficients d'absorption linéaires de la phase fluorescente pour la radiation primaire considérée monochromatique λ_p et la radiation de fluorescence λ_s

Cette formule ne s'applique qu'aux faibles et moyennes concentrations, jusque 20 ou 30 % en volume, de la phase fluorescente. Aux fortes concentrations, la zone de transition peut se déplacer davantage et, en règle générale, il est plus facile d'atteindre la finesse des grains permettant d'éviter les effets perturbateurs.

Les auteurs insistent sur le fait que l'utilisation d'une radiation polychromatique étalée et pénétrante peut avoir pour effet d'estomper la zone de transition et de rendre dans certains cas les conditions granulométriques moins critiques que celles annoncées par les relations [5.1] et [5.2]. Il est d'usage de définir la condition granulométrique requise pour une phase fluorescente en supposant des particules sphériques de la façon suivante :

$$\text{diamètre des grains} \leq \frac{3}{10 \mu''_f} \quad \text{à partir de} \quad L_{\min} = \frac{2}{3} \times \text{diamètre des grains} \quad [5.3]$$

ou, en d'autres termes, le diamètre maximum tolérable des grains est :

$$d = \frac{3}{10 \mu''_f} \quad [5.4]$$

Le tableau 5.5 donne le diamètre maximum tolérable dans des grains supposés sphériques de minéraux types inclus dans des peintures, calculé d'après la relation [5.4] pour les trois éléments majeurs : Mg, Al et Ca puis en considérant une excitation monochromatique λ_p par la raie $L\alpha$ de Rh ou la raie $K\alpha$ de Rh suivant le cas.

Tableau 5.5
Diamètre maximum tolérable de grains de charges minérales types pour l'analyse de Mg, Al et Ca

MINÉRAUX	rayonnement		diamètre maximum (µm)
	primaire	fluorescence	
talc zolomite	Rh $L\alpha$	Mg $K\alpha$	0.48
	Rh $L\alpha$	Mg $K\alpha$	0.44
kaolin mica	Rh $L\alpha$	Al $K\alpha$	0.70
	Rh $L\alpha$	Al $K\alpha$	0.63
calcite zolomite	Rh $K\alpha$	Ca $K\alpha$	8.90
	Rh $K\alpha$	Ca $K\alpha$	7.40

Nous pouvons remarquer, dans le cas de l'analyse du magnésium, que la zone de transition est déplacée vers les très fins diamètres, en raison de caractéristiques d'absorption très élevées. Avec des granulométries courantes des minéraux talcs et dolomies (se référer pour exemple à l'annexe 2-B), la finesse requise des grains n'est pas atteinte pour pouvoir considérer les effets de granulométrie comme totalement inexistantes ; dans ces conditions, la précision de l'analyse de Mg est limitée et les résultats sont semi-quantitatifs.

Pour l'aluminium, les exigences granulométriques sont moins sévères ; l'analyse risque cependant d'être entravée dans les phases micas en raison de leurs granulométries encore trop grossières par rapport à celle maxima requise de $0.63 \mu\text{m}$, contrairement aux phases kaolins beaucoup plus fines.

Par contre, pour le calcium et pour le titane, légèrement plus lourds, la contrainte granulométrique est inexistante et les effets de grains peuvent être négligés.

De ces calculs des effets de granulométrie, il ressort principalement que l'analyse sur poudre des éléments Al et Mg nécessite quelques précautions. Les divers effets de grains peuvent difficilement être minimisés par broyage des minéraux ; en effet, nous avons constaté que leur broyage pose de réelles difficultés, en raison, pour une large part, des propriétés physiques : la structure lamellaire dans le cas de charges telles que le mica, le talc,... et la dureté (Annexe 2-B).

V-4-1-2 INFLUENCE DE LA NATURE CHIMIQUE DU COMPOSE FLUORESCENT

Dans leurs travaux relatifs aux effets d'hétérogénéité (60), F. CLAISSE et C. SAMSON attirent l'attention sur l'effet lié à la nature chimique du composé dans lequel est engagé l'élément fluorescent, à l'aide des équations établies pour étudier l'influence de la granulométrie.

Considérant le cas du strontium, ils mettent en évidence, pour une même concentration de 1 % de l'élément fluorescent, des variations importantes des intensités en relation avec la nature du composé fluorescent : SrCO_3 , SrSO_4 , SrCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et SrF_2 , dans une matrice restant inchangée.

Cet effet est particulièrement significatif si les conditions suivantes sont réunies : granulométrie grossière et faible concentration de l'élément fluorescent dans une matrice légère.

La théorie montre que dans ce cas l'intensité est gouvernée principalement par le coefficient d'absorption linéaire μ''_f du composé fluorescent.

Dans le cas d'une fine granulométrie ou plus précisément dans le cas où la taille des grains d'un échantillon est plus petite que la taille L_{min} de chaque composé fluorescent étudié, l'influence de la composition chimique s'estompe fortement ; les intensités tendent vers une limite commune, fonction du coefficient d'absorption linéaire de la matrice.

A l'évidence, dans notre cas, la contribution individuelle de l'effet de la nature chimique ne peut être facile à étudier car les effets d'hétérogénéité et les effets propres à la préparation et aux minéraux deviennent inextricables.

V-4-2 OPTIMISATION DU MODE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'addition d'un liant au résidu à analyser présente l'avantage de conférer à une pastille une bonne solidité mécanique, avantage appréciable surtout dans le cas de peintures à très fortes concentrations en talc.

La dilution avec un liant permet également la diminution des effets de matrice ; néanmoins il faut s'assurer que le liant n'introduise pas d'effets d'hétérogénéité.

A partir de l'élaboration de dix peintures de compositions totalement identiques, l'influence de l'introduction d'un liant, en l'occurrence ici de la cire organique, a pu être étudiée.

La phase minéralogique de ces peintures est constituée de quatre minéraux dont la contribution est chacune de 25 % avant la phase de calcination à 500°C :

25 % pigment TiO_2 - RCR2 + 25 % calcite Durcal 5
 + 25 % talc 20 MO
 + 25 % kaolin Suprême

Après calcination, une première série des dix peintures a été pastillée directement sur moules préformés ; chaque résidu de la seconde série a été mélangé dans un mortier à de la cire dans les proportions respectives de 80/20 avant d'être soumis également à une compression de 10kN.

Les dispersions des intensités mesurées pour les majeurs, oxydes ou carbonates, obtenues dans l'un puis dans l'autre cas avec les conditions analytiques précisées dans la section V-3, sont rassemblées dans le tableau 5.6.

La méthode utilisée pour l'évaluation des concentrations des différents oxydes dans les phases calcinées telles que celles-ci est détaillée dans la section VII-1.

A 500°C, la calcite n'est nullement dégradée ; la dilution due à CO_2 est donc prise en compte en exprimant l'élément Ca sous sa forme carbonate $CaCO_3$.

Tableau 5.6
 Influence de l'introduction de liant aux résidus pulvérulents sur la dispersion des intensités

OXYDES (OU CAR- BONATES)	CONCENTRATIONS "EVALUEES 500°C" (%)	PARAMETRES STATISTIQUES					
		ETUDE SANS LIANT			ETUDE AVEC LIANT		
		l moy	σ	ϵ (%)	l moy	σ	ϵ (%)
TiO_2	24.27	87.890	0.385	0.438	79.073	0.488	0.618
$CaCO_3$	25.98	56.905	0.279	0.490	49.116	0.284	0.578
K_2O	0.29	4.781	0.022	0.467	4.237	0.041	0.977
SiO_2	25.10	15.440	0.096	0.623	12.273	0.295	2.400
Al_2O_3	12.71	7.790	0.042	0.540	6.109	0.199	3.260
MgO	8.57	1.192	0.015	1.232	0.853	0.029	3.390

Avec la technique de pastillage sans liant, les écarts-types σ obtenus sont tels que les coefficients de variation ϵ (%) sont inférieurs à 1 % sauf dans le cas de l'oxyde MgO .

La sensibilité de l'analyse de cet oxyde, 140 coups/s/%, est faible comparativement par exemple à celle de $CaCO_3$ qui est 15 fois supérieure.

Les coefficients de variation déterminés à partir des dix préparations avec liant sont nettement plus élevés ; les dispersions se révèlent particulièrement importantes pour les trois oxydes plus légers : 2.40 % pour SiO_2 , 3.26 % pour Al_2O_3 et 3.39 % pour MgO en raison de pertes de sensibilité particulièrement accentuées.

L'emploi d'un broyeur à anneaux comme système d'homogénéisation a été testé pour des essais sur cinq mélanges résidu + liant. Les dispersions obtenues pour tous les éléments analysés sont inférieures à celles observées avec le système de mélange dans un mortier ; elles restent néanmoins dans tous les cas supérieures à celles obtenues avec un pastillage sans liant.

L'emploi de liant pour les essais ultérieurs est donc à proscrire car l'amélioration de la tenue mécanique des pastilles s'obtient au détriment de la dispersion des intensités.

Avec les conditions de préparation préalablement définies, une étude de répétabilité a été réalisée à partir de trois peintures aux compositions minéralogiques différentes, chaque peinture ayant été préparée en quatre exemplaires.

Ces douze peintures ont été calcinées, *pastillées sans liant* puis analysées avec les diverses conditions opératoires précédentes. Les concentrations "évaluées 500°C" (voir section VII-1) et les dispersions des intensités pour chaque majeur sont précisées dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7
Etude de
répétabilité des
intensités sur
trois peintures

	CONCENTRATIONS (%) ET PARAMETRES STATISTIQUES						
	ZnO	TiO2	CaCO3	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
PEINTURE 1							
Conc évaluées 500°C	-	9.58	62.03	1.27	13.25	6.32	5.36
Int moy (Kcps/s)	NE	14.426	128.058	20.115	8.033	3.569	0.587
σ	NE	0.214	0.804	0.133	0.055	0.026	0.005
ε comptage (%)	NE	0.13	0.04	0.11	0.18	0.26	0.29
ε total (%)	NE	1.48	0.63	0.66	0.68	0.74	0.94
PEINTURE 2							
Conc évaluées 500°C	0.26	24.27	25.98	0.29	25.10	12.71	8.57
Int moy (Kcps/s)	8.814	70.342	47.254	4.029	12.374	6.205	0.706
σ	0.025	0.446	0.105	0.022	0.082	0.045	0.002
ε comptage (%)	0.17	0.06	0.07	0.25	0.14	0.20	0.27
ε total (%)	0.28	0.63	0.22	0.55	0.66	0.72	0.34
PEINTURE 3							
Conc évaluées 500°C	0.41	38.01	18.30	2.55	20.23	11.76	5.77
Int moy (Kcps/s)	11.914	113.542	34.525	34.339	10.817	5.815	0.551
σ	0.029	0.236	0.237	0.058	0.053	0.018	0.002
ε comptage (%)	0.14	0.05	0.08	0.08	0.15	0.21	0.30
ε total (%)	0.24	0.21	0.69	0.17	0.49	0.30	0.43

NE : non étudié

Compositions minéralogiques avant calcination à 500°C

peinture 1

10 % pigment TiO₂ - RHD2 + 62 % calcite Durcal 5
+ 15.5 % talc 20 MO
+ 12.5 % mica Mas 10

peinture 2

25 % pigment TiO₂ - RCR2 + 25 % calcite Durcal 5
+ 25 % talc 20 MO
+ 25 % kaolin Suprême

peinture 3

40 % pigment TiO₂ - RCR2 + 18 % calcite Durcal 5
+ 17 % talc 20 MO
+ 25 % mica Mas 10

Quels que soient les matrices et les niveaux de concentrations des majeurs, les coefficients de variation obtenus sont dans la majorité des cas inférieurs à 0.7 % pour le mode de préparation préconisé.

Au vu des résultats des études des dispersions des intensités, la potentialité de l'analyse sur poudre des résidus minéraux de peintures, avec une préparation aussi simplifiée, est confirmée, même dans le cas extrême des éléments légers pour lesquels les erreurs statistiques de comptage sont loin d'être négligeables, malgré les divers phénomènes physiques et chimiques en présence.

Cette potentialité est aussi confortée par les résultats des dispersions σ en termes de concentrations (Tableau 5.8), obtenus à partir de l'exploitation (voir chapitres VI et VII) des mesures des intensités sur les dix résidus minéraux conditionnés sans liant (voir première partie de la Section V-4-2).

Tableau 5.8
Ecart-types sur les concentrations calculées obtenus sur dix peintures identiques

	CONCENTRATIONS (%)						
	ZnO	TiO ₂	CaCO ₃	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
* conc évaluées 500°C	0.26	24.27	25.98	0.29	25.10	12.71	8.57
* conc calculées							
C moy	0.230	23.82	24.32	0.298	24.17	12.55	7.60
σ	0.004	0.29	0.34	0.007	0.58	0.29	0.19

V-4-3 DISCUSSION DE COURBES D'ETALONNAGE

Seuls les oxydes majeurs ZnO et TiO₂ ne sont caractéristiques que d'un seul composé, en l'occurrence ici le pigment.

Les autres majeurs ont au moins deux origines minérales possibles voire jusqu'à cinq ou six dans le cas de SiO₂.

Ainsi, dans une peinture, SiO₂ peut provenir du pigment et des divers silicates : silice, talc, mica et kaolin, aux caractéristiques d'absorption (Tableau 5.1) et caractéristiques physiques (Annexes 2-B) différentes.

Pour rendre compte de l'influence globale des effets d'hétérogénéité, de préparation et de matrice sur le dosage de chaque majeur, cinquante sept peintures aux compositions minéralogiques très diversifiées ont été préparées et réparties en trois séries (Annexe 4-A). Les gammes de concentrations couvertes peuvent ainsi correspondre à celles précisées en début de chapitre.

Les minéraux utilisés sont dans la majorité des cas ceux précisés dans la section V-2.

Les courbes d'étalonnage reliant les intensités aux concentrations "évaluées 500°C" font l'objet des figures 5.2 à 5.8.

Cas de TiO₂ (Figure 5.2)

Des effets d'absorption de la raie Ti K α sont observés. Les intensités se révèlent particulièrement affaiblies dans l'intervalle de concentrations 30 - 60 %.

La présence de phénomènes d'hétérogénéité n'est pas mise en évidence pour cet oxyde.

Cas de CaO (Figure 5.3)

La nature chimique des minéraux calcite et dolomie ne semble pas influencer sur l'analyse de CaO. Par contre, l'influence de la matrice est facilement discernable, la raie Ca K α est en effet particulièrement absorbée dans les peintures 1, 2 et 13 à fortes concentrations en SiO₂.

Cas de SiO₂ (Figures 5.4 a et 5.4 b)

Dans les peintures de la série I où SiO₂ ne provient que du talc et du kaolin en plus du pigment, aucun effet lié à l'origine minérale n'est apparent dans la gamme de concentrations de 0 à 11 % (Figure 5.4 a). De même, aucun phénomène d'absorption n'est mis en évidence.

Il n'en est pas de même pour la gamme allant de 12 à 21 % ; l'analyse de SiO₂ apparaît en effet difficile en présence de fortes teneurs en TiO₂ comme dans les peintures 19, 20 et 21, par exemple. Pour la seconde série de peintures, sur pratiquement toute la gamme de travail, ce même effet d'affaiblissement des intensités est observé en présence de teneurs importantes en TiO₂. Des effets liés aux natures minéralogiques diverses sont par contre imperceptibles.

Cas de Al₂O₃ (Figure 5.5)

L'absorption de Al K α par TiO₂ (peintures 8, 15, 21,...) est très visible dans la zone des concentrations "évaluées 500°C" en Al₂O₃ comprises entre 5 et 14 %. Comme dans le cas de SiO₂, la coexistence dans l'étalonnage des deux origines minérales possibles, talc et kaolin, ne semble pas engendrer d'effets d'hétérogénéité significatifs.

Cas de MgO (Figure 5.6)

Le dosage de MgO se révèle impossible dès les faibles concentrations en n'employant qu'une seule courbe d'étalonnage ; les intensités mesurées semblent en effet étroitement liées à l'origine minérale de MgO. Des caractéristiques physiques telles que la granulométrie et la dureté différentes peuvent permettre d'expliquer pour cet oxyde les différences de réponses observées avec cet étalonnage unique.

Cas de ZnO (Figure 5.7)

Pour toutes les concentrations "évaluées 500°C" supérieures à 0.3 %, la raie Zn K α subit de toute évidence des effets d'absorption importants en relation avec les teneurs en TiO₂ des matrices étudiées.

Cas de K₂O (Figure 5.8)

Dans la gamme de concentrations "évaluées 500°C" de 0 à 0.6 %, l'analyse de K₂O est aisément réalisable quels que soient le minéral utilisé et la matrice étudiée. Pour les teneurs plus élevées, des perturbations au niveau des intensités sont observées dans des matrices fortement chargées en SiO₂ (peintures 3, 7,...).

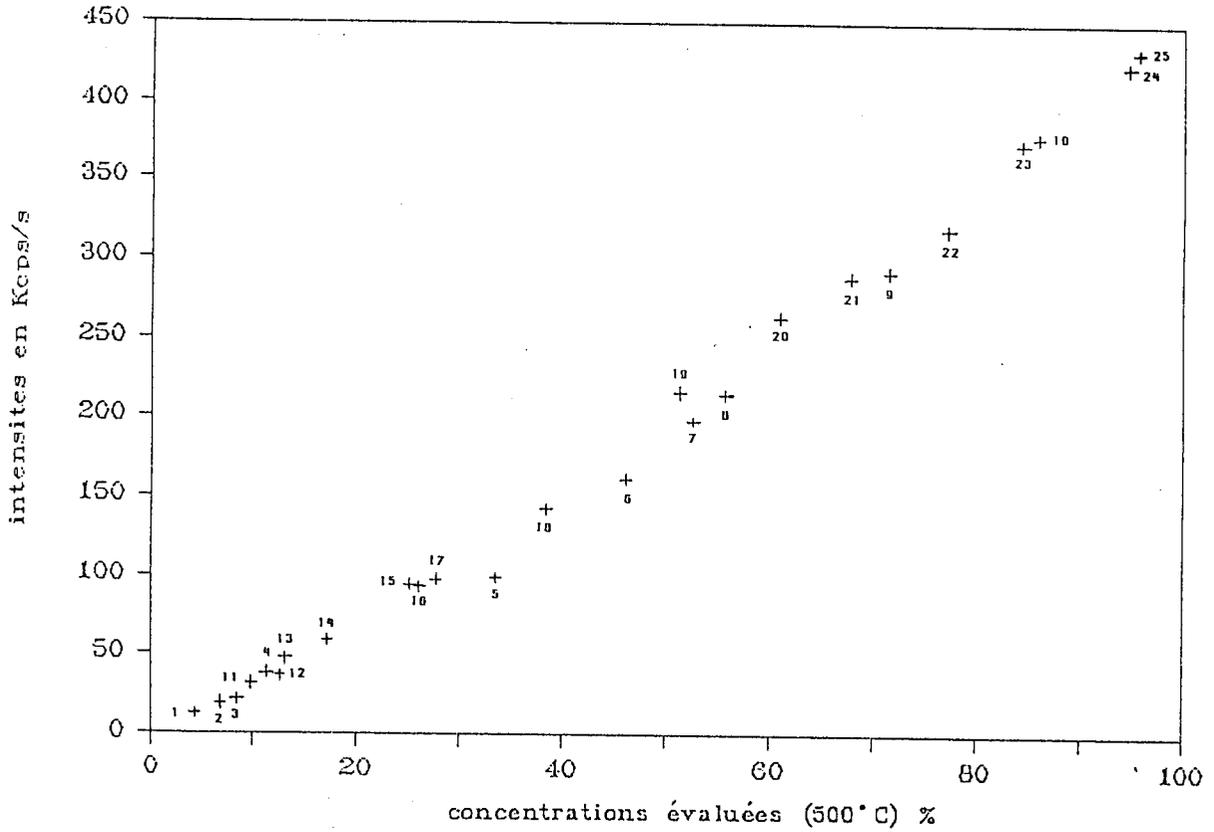


Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de TiO₂ (peintures de la série I)

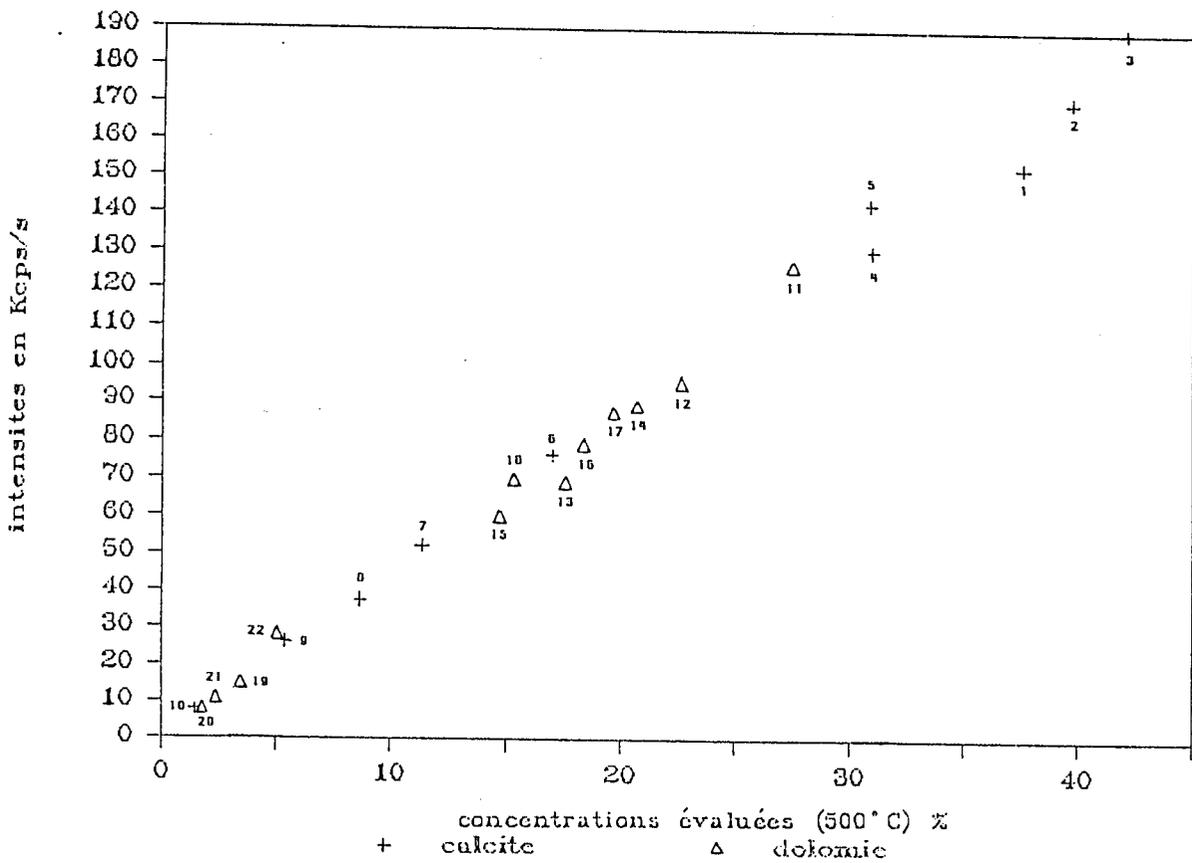


Figure 5.3 : Courbe d'étalonnage de CaO (peintures de la série I)

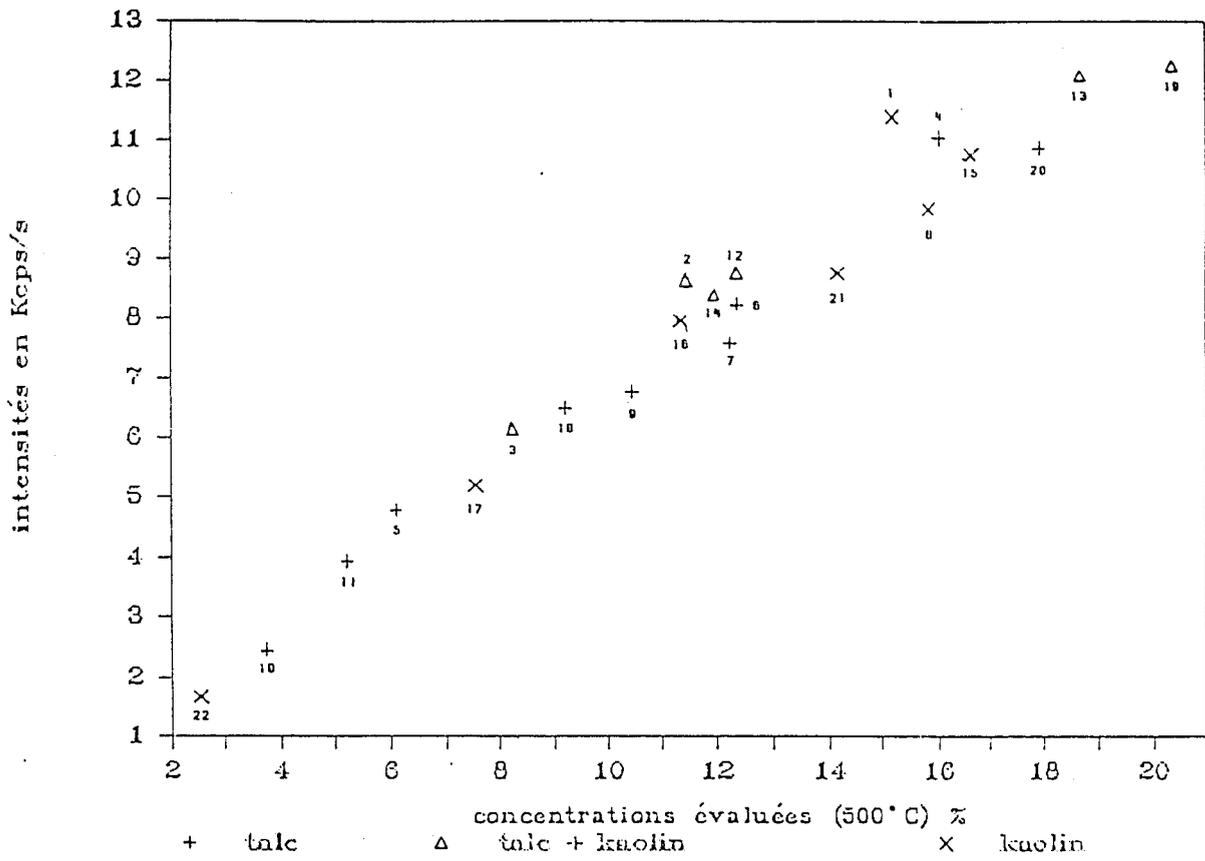


Figure 5.4 a : Courbe d'étalonnage de SiO₂ (peintures de la série I)

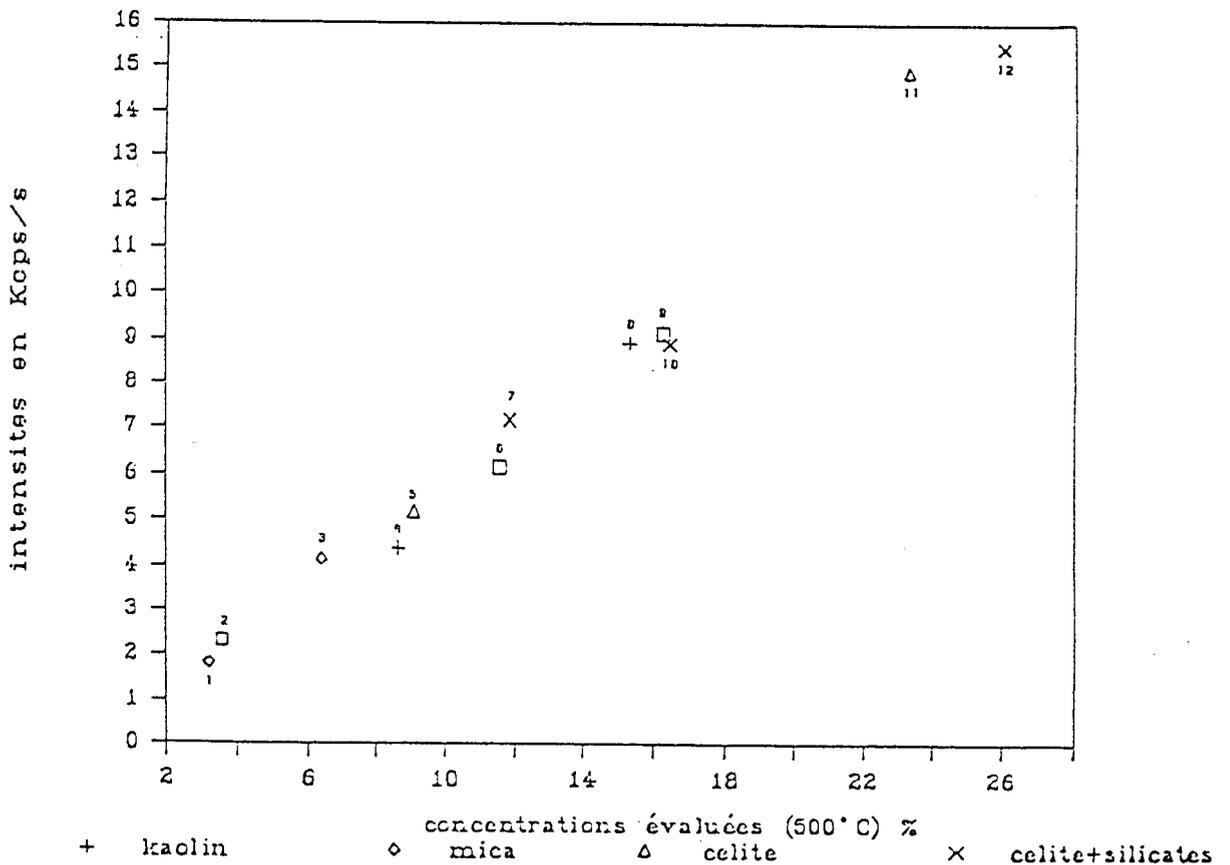


Figure 5.4 b : Courbe d'étalonnage de SiO₂ (peinture de la série II)

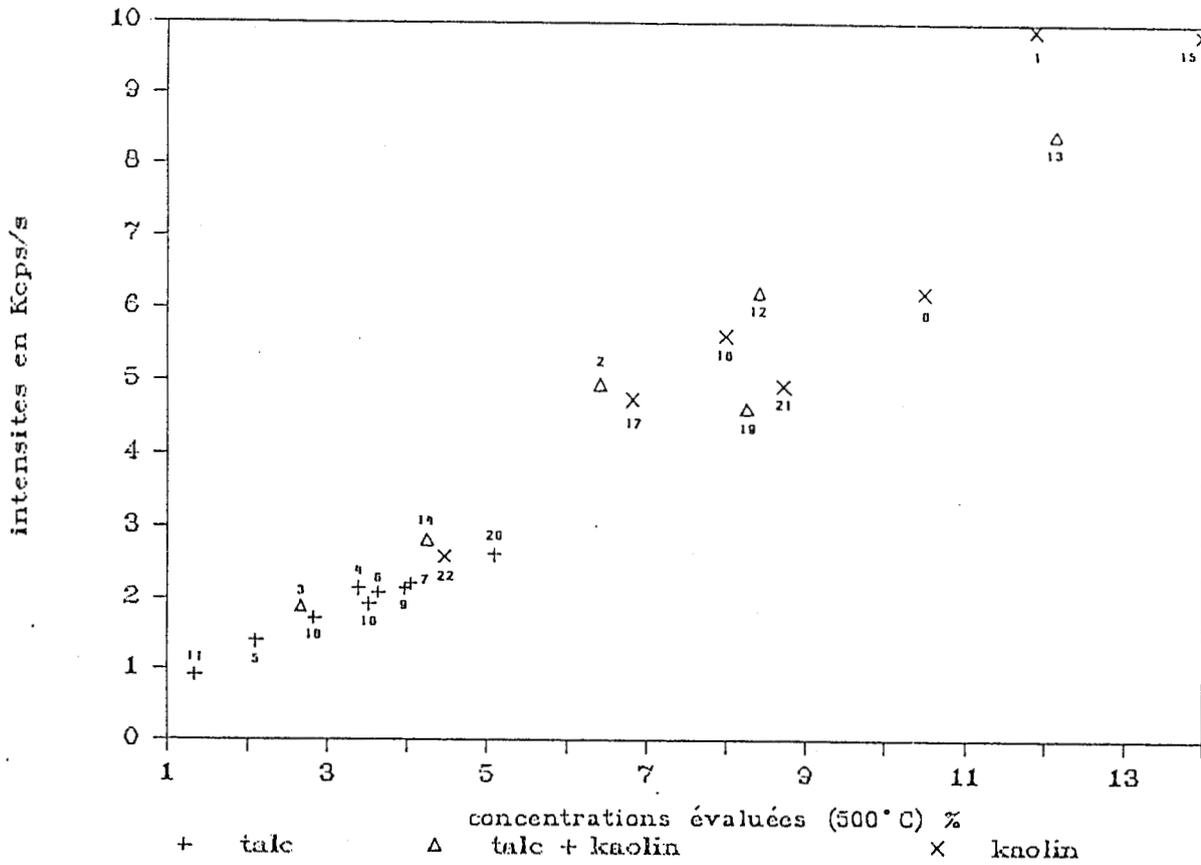


Figure 5.5 : Courbe d'étalonnage de Al₂O₃ (peintures de la série I)

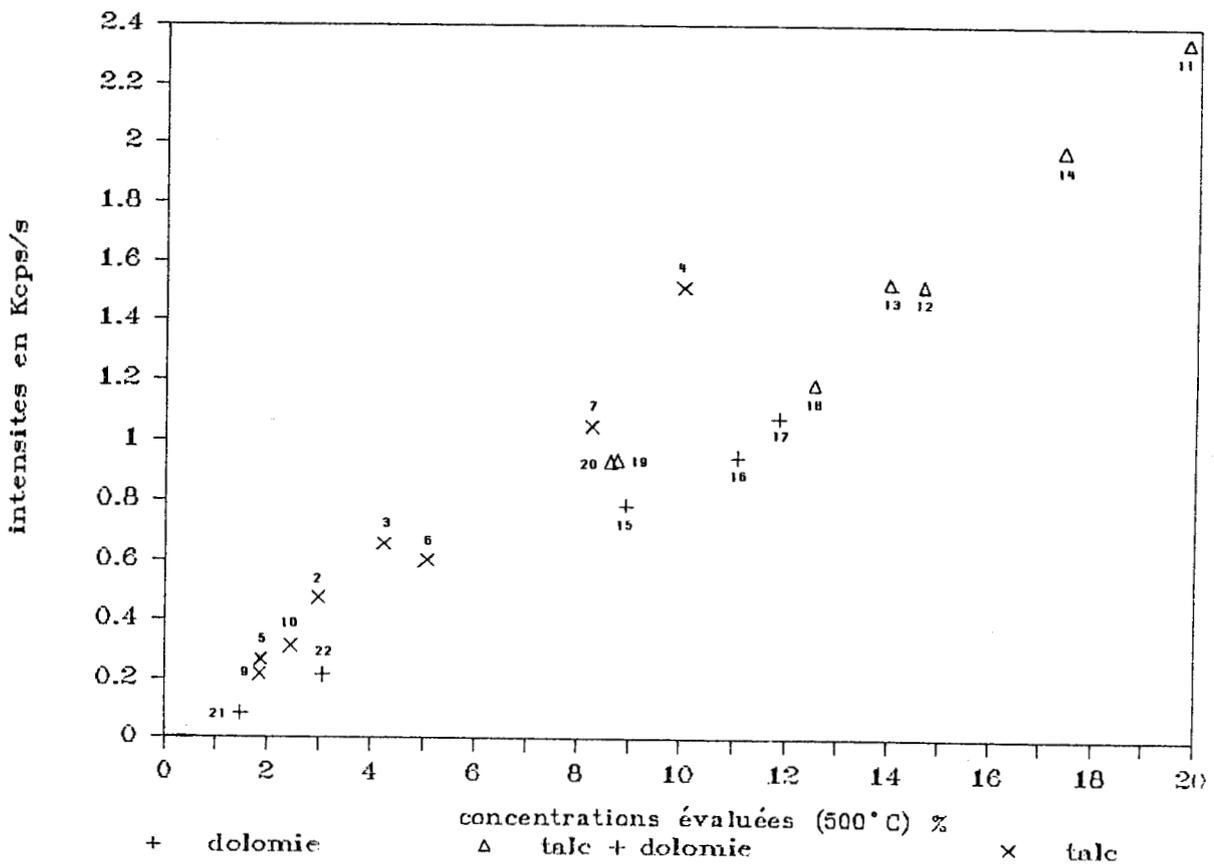


Figure 5.6 : Courbe d'étalonnage de MgO (peintures de la série I)

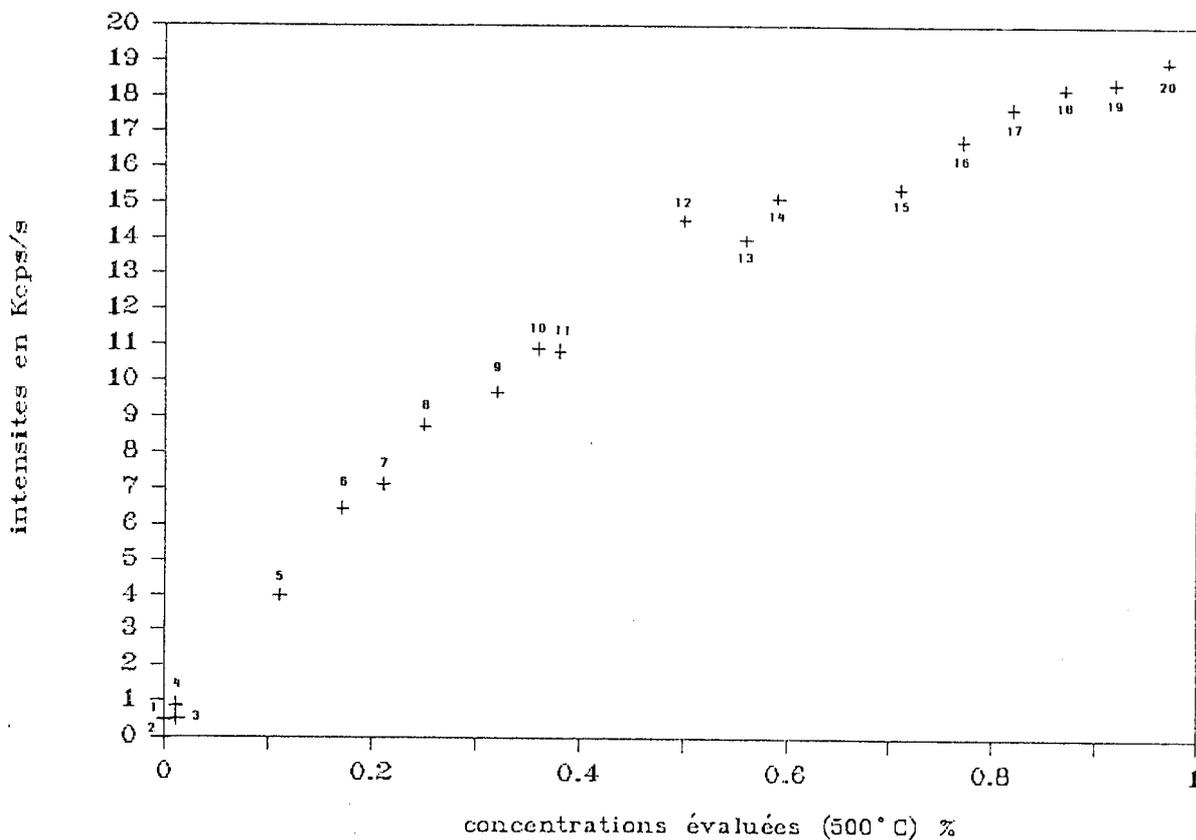


Figure 5.7 : Courbe d'étalonnage de ZnO (peintures de la série III)

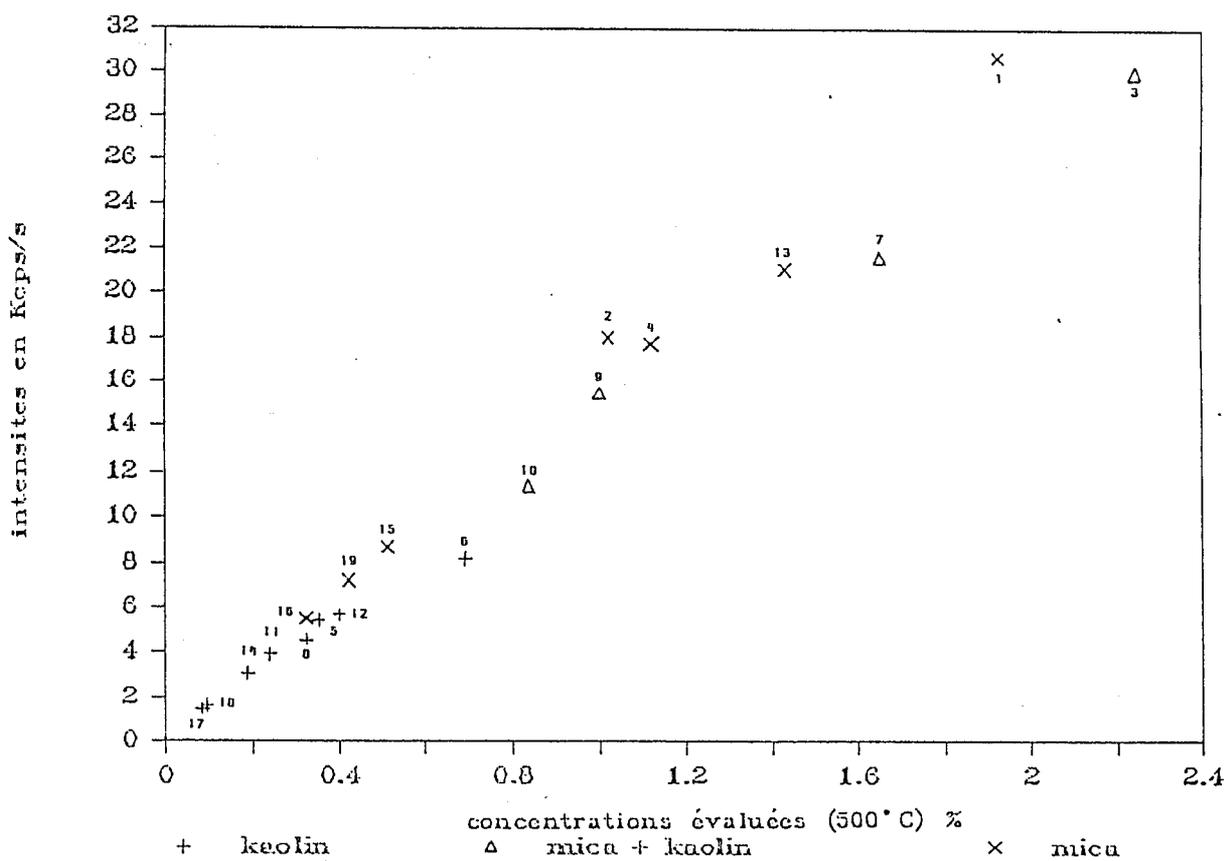


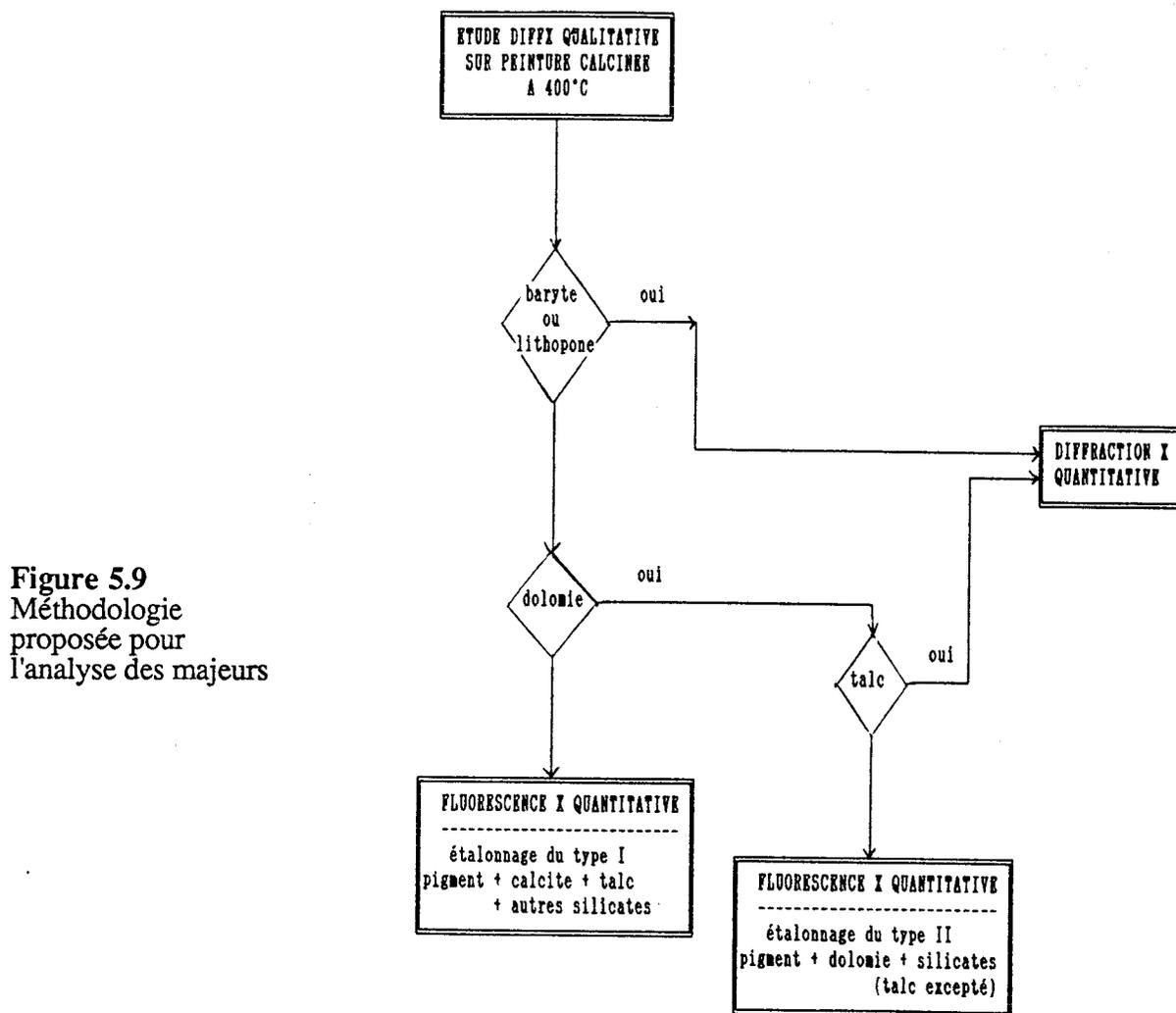
Figure 5.8 : Courbe d'étalonnage de K₂O (peintures de la série III)

V-4-4 CONSEQUENCES ANALYTIQUES

L'examen théorique et expérimental des divers effets physiques et chimiques confirme la potentialité de l'analyse sur poudre pour les six majeurs ZnO, TiO₂, CaO, K₂O, SiO₂ et Al₂O₃.

Le cas de MgO pose problème. Il est en effet difficile d'atteindre les limites de granulométrie imposées par la théorie de F. CLAISSE et de C. SAMSON.

Son dosage dans des peintures contenant du talc et de la dolomie est impossible. Un dosage semi-quantitatif sera cependant réalisable pour les développements ultérieurs selon la méthodologie proposée sur la figure 5.9.



Elle consiste à identifier par la Diffraction des Rayons X l'origine minérale de MgO. Selon celle-ci, talc ou dolomie, la teneur en MgO sera atteinte par Fluorescence X, à partir de deux étalonnages spécifiques :

- 1) étalonnage du type I : pigment + calcite (ou aragonite) + talc + autres silicates
- 2) étalonnage du type II : pigment + dolomie + silicates *hors* talc

L'analyse des peintures contenant du talc et de la dolomie nécessitera le recours à la Diffraction des Rayons X quantitative, comme par ailleurs celles à base de baryte ou de lithopone.

CHAPITRE VI

METHODE DE CORRECTION DES EFFETS INTERELEMENTS

L'analyse quantitative des majeurs par Spectrométrie de Fluorescence X peut être réalisée dans les systèmes dilués où les effets de matrice ou effets interéléments sont atténués par les techniques de neutralisation, addition ou substitution, ..., décrites par R. TERTIAN et F. CLAISSE dans leur ouvrage de synthèse en 1982 (64).

L'analyse des systèmes multicomposants pulvérulents et des alliages métalliques ou plus généralement des systèmes compacts à effets interéléments sévères requiert l'application de méthodes mathématiques de correction.

La figure 6.1, extraite du travail de R. JENKINS (65), illustre les principaux types de correction développés jusqu'en 1976.

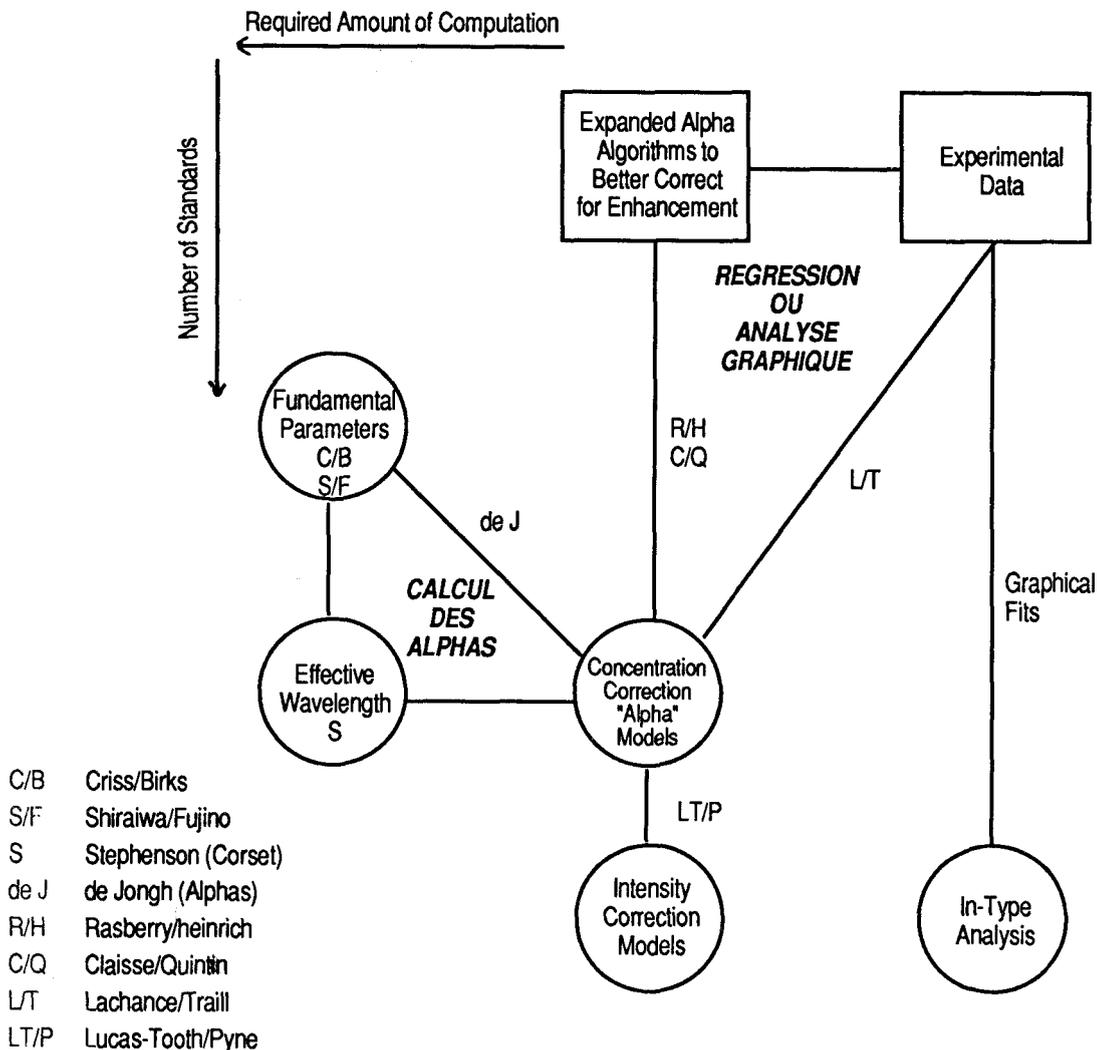
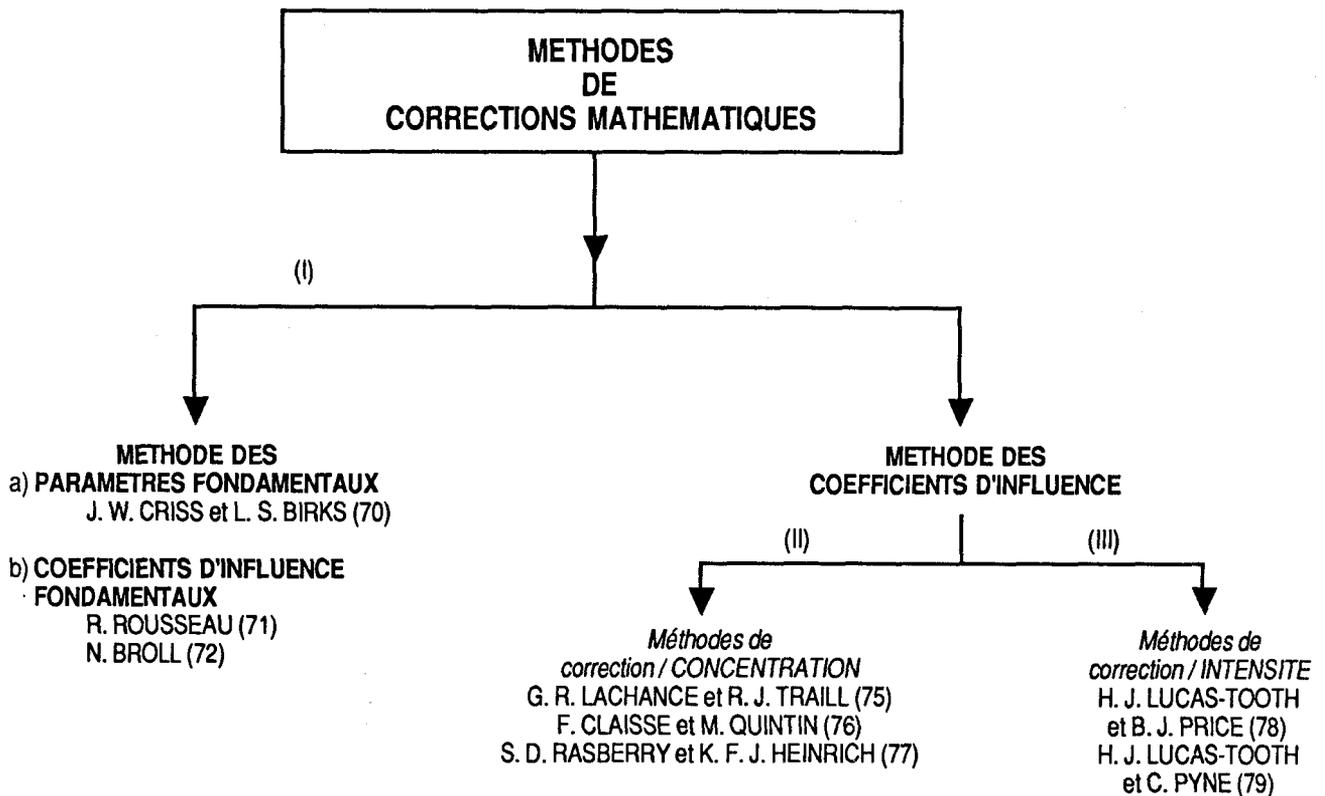


Figure 6.1 : Méthodes de corrections mathématiques des effets de matrice

Le schéma ci-dessous réactualise la classification des méthodes mathématiques de correction :



Les méthodes mathématiques s'appuient principalement sur l'utilisation et la simplification des équations théoriques du phénomène de Fluorescence X, développées par E. GILLAM et H. T. HEAL (66), reprises par J. SHERMAN (67, 68), puis modifiées et corrigées par T. SHIRAIWA et N. FUJINO (69).

A partir de ces équations, J. W. CRISS et L. S. BIRKS (70) ont développé en 1968 la méthode des Paramètres Fondamentaux. Cette méthode a été récemment reconsidérée par R. ROUSSEAU (71) et par N. BROLL (72) ; leurs travaux ont conduit aux développements des méthodes de Coefficients d'Influence Fondamentaux.

Leur utilisation reste limitée en raison du paramétrage, de mise en œuvre difficile et dépendant du spectromètre. De plus, elle implique de disposer de matrices standards aux compositions proches de celles à analyser.

Parallèlement, les modèles empiriques dont les modes de dérivation à partir des équations de J. SHERMAN et les limitations sont explicités par R. TERTIAN (64, 73), font encore actuellement l'objet de nombreuses recherches.

Les différents modèles reliant la concentration d'un élément à son intensité de fluorescence sont discutés par B. VREBOS et T.A. HELSEN (74).

De façon générale, les *modèles en concentration* du type G. R. LACHANCE et R. J. TRAILL (75), F. CLAISSE et M. QUINTIN (76) ou encore S. D. RASBERRY et K. F. J. HEINRICH (77) et les *modèles en intensité* représentés par ceux de H. J. LUCAS-TOOTH et B. J. PRICE (78) et de H. J. LUCAS-TOOTH et C. PYNE (79) font tous intervenir des *coefficients d'influence*.

Le problème essentiel de la mise en œuvre de ces méthodes pour des systèmes multicomposants réside dans leurs modes de déterminations.

Pour de tels systèmes, les coefficients peuvent être obtenus, à partir d'une série de standards appartenant au domaine de compositions, par *Régression Multiple* ; ils ont alors une signification essentiellement statistique.

Le principe de détermination, exposé par R. MULLER (80), est applicable au cas de modèles linéaires en fonction des coefficients. Celui de W. N. SCHREINER et R. JENKINS (81, 82) peut s'appliquer en cas de non linéarité.

Pour le développement de l'analyse des majeurs dans nos systèmes pulvérulents, nous avons choisi d'établir une méthode du type *correction-concentration* qui soit applicable pour nos *gammes de compositions très étendues*.

Les coefficients d'influence ne peuvent être considérés fixes pour de tels systèmes. En effet, si on ne peut pas resserrer les limites de variation des diverses compositions autour d'une composition type, la variation des coefficients avec la composition ne peut plus être négligée.

En pratique, l'équation de base que nous utilisons est celle de G. R. LACHANCE et R. J. TRAILL (75) (équation [6.1]) dont la flexibilité a été prouvée à propos de l'analyse dans des systèmes simples en termes de phénomènes d'absorption et de compositions (voir section VI-1 pour la définition des différents termes).

$$C(i,n) = R(i,n) \left[1 + \sum_{j \neq i} (\alpha(i,j) C(j,n)) \right] \quad [6.1]$$

La formulation de F. CLAISSE et M. QUINTIN (76) permet sa généralisation avec l'introduction de termes de correction d'ordres supérieurs et la prise en compte d'effets croisés :

$$C(i,n) = R(i,n) \left[1 + \sum_{j \neq i} [\alpha(i,j) C(j,n)] + \sum_{j \neq i} [\alpha(i,j,j) [C(j,n)]^2] + \sum_{j \neq i \neq k} [\alpha(i,j,k) C(j,n) C(k,n)] \right] \quad [6.2]$$

Dans le cas d'un système binaire, l'équation [6.2] se simplifie de la façon suivante :

$$C(i,n) = R(i,n) \left[1 + [\alpha_0(i,j) + \alpha_1(i,j) C(j,n)] C(j,n) \right] \quad [6.3]$$

Cette formulation correspond à celle utilisée dans les travaux de G.R. LACHANCE et de F. CLAISSE (83).

En ce qui nous concerne, à partir de l'équation [6.2], nous avons écarté la prise en compte des effets croisés ; *l'extension du modèle de G. R. LACHANCE et R. J. TRAILL* (équation [6.1]) aux larges gammes de compositions a été assurée en *intégrant la variation des coefficients avec la concentration* telle qu'elle est exprimée dans l'équation [6.3].

La formulation ainsi choisie a été améliorée en séparant les termes instrumentaux de ceux dépendants de la matrice ; une technique de *régression non linéaire multiple* a été utilisée pour la détermination des différents coefficients.

VI-1 REGRESSION NON LINEAIRE MULTIPLE

VI-1-1 FORMULATION DU MODELE DE CORRECTION

La concentration $C(i,n)$ de l'élément fluorescent i dans l'étalon n , corrigée des effets interéléments, est donnée par l'équation [6.4] :

$$C(i,n) = (E_i R(i,n) + D_i) \left[1 + \sum_{j \neq i} (\alpha(i,j) C(j,n)) \right] \quad [6.4]$$

- avec
- E_i : sensibilité pour l'élément i
 - D_i : résidu ou ordonnée à l'origine pour l'élément i
 - $C(j,n)$: concentration de l'élément perturbateur j dans l'étalon n
 - $R(i,n)$: ratio d'intensités nettes = $I(i,n) / I(i,m)$
 - où $I(i,n)$: intensité mesurée de l'élément i dans l'étalon n
 - $I(i,m)$: intensité mesurée de l'élément i dans le moniteur m
 - $\alpha(i,j)$: coefficient d'influence de l'élément j sur l'élément i

Cette formulation permet de séparer les termes dépendants de l'instrument : $E_i R(i,n) + D_i$ de ceux qui ne dépendent que de la matrice : $1 + \sum_{j \neq i} (\alpha(i,j) C(j,n))$, ce qui présente l'avantage de permettre une procédure aisée de recalibrage (voir section VI-2-2).

La formulation établie diffère de celle de W. K. DE JONGH (84) sur deux définitions.

Tout d'abord, les termes de correction $\alpha(i,i)$ sont dans le modèle de W. K. DE JONGH non nuls alors qu'ils doivent être considérés comme nuls par définition, comme dans les travaux de G. R. LACHANCE et R. J. TRAILL (75). De plus, à $R(i,n)$ qui représente pour W. K. DE JONGH une intensité nette, est substitué $R(i,n)$ qui correspond à un rapport d'intensités nettes.

La notion de *moniteur* a été introduite pour permettre de contrôler la dérive du spectromètre.

La méthode mise au point utilise les *intensités mesurées le jour de l'étalonnage* pour chaque élément analysé dans l'échantillon moniteur et les *estimateurs de contrôle* : *LBC* (limite basse de contrôle) et *LHC* (limite haute de contrôle). Ces estimateurs qui correspondent à des multiples des erreurs statistiques de comptage fixent les limites de fluctuation des mesures et définissent trois zones de fonctionnement (Figure 6.2) : la zone de tolérance, la zone de mise à jour et la zone d'alerte qui signale la nécessité d'un recalibrage (voir section VI-2-2).

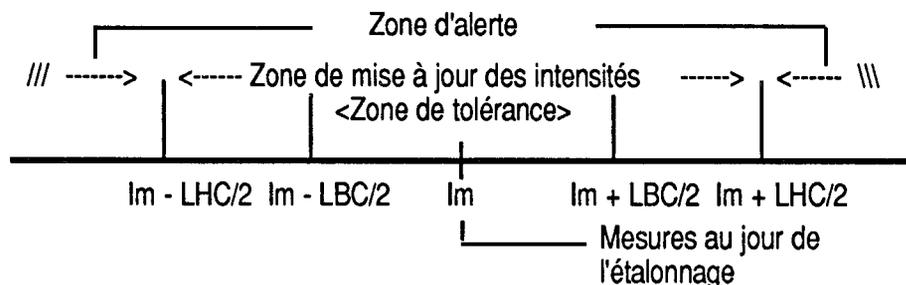


Figure 6.2 : Contrôle de la dérive du spectromètre

La multiplication de part et d'autre de l'égalité par $[\Omega(T)]$, transposée de la matrice $[\Omega]$, conduit à l'équation matricielle [6.9] utilisée pour l'estimation des paramètres de régression :

$$\begin{bmatrix} \Sigma[\Phi(C(i)) \ \Omega(E_i)] \\ \Sigma[\Phi(C(i)) \ \Omega(D_i)] \\ \vdots \\ \Sigma[\Phi(C(i)) \ \Omega(\alpha(i,j))] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Sigma[\Omega(E_i)^2] & \Sigma[\Omega(E_i) \ \Omega(D_i)] & \dots & \Sigma[\Omega(E_i) \ \Omega(\alpha(i,j))] \\ \Sigma[\Omega(E_i) \ \Omega(D_i)] & \Sigma[\Omega(D_i)^2] & & \Sigma[\Omega(D_i) \ \Omega(\alpha(i,j))] \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Sigma[\Omega(E_i) \ \Omega(\alpha(i,j))] & \Sigma[\Omega(D_i) \ \Omega(\alpha(i,j))] & & \Sigma[\Omega(\alpha(i,j))^2] \end{bmatrix} \quad [X] \quad [6.9]$$

VI-1-2-2 TECHNIQUE DES APPROXIMATIONS SUCCESSIVES

Le processus itératif d'approximations successives développé pour détermination de la matrice $[X]$ à partir de l'équation [6.9] est synthétisé dans le tableau 6.1.

Il fait intervenir l'inversion de matrice selon la méthode de GAUSS-JORDAN (86).

L'itération 0 permet d'approcher les paramètres E et D et ainsi d'obtenir une convergence plus rapide.

Les itérations suivantes permettent le calcul des coefficients d'influence avec l'ajustement des valeurs de E et de D.

Le processus est stoppé quand, pour une itération donnée, les valeurs des ΔE_i , ΔD_i et $\Delta \alpha(i,j)$ obtenues après inversion de matrice sont inférieures à la précision requise, ici 0.001.

<p>Itération 0 :</p> <p>Phase d'estimation des paramètres E et D</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. initialisations : EO = 1, DO = 0 2. Constitution des termes des matrices Φ et Ω 3. Inversion de matrice 4. Estimation : E = EO + ΔE D = DO + ΔD
<p>Itération 1 et suivantes :</p> <p>phases itératives</p> <ul style="list-style-type: none"> . d'ajustement de E et de D . de calcul des $\alpha(i,j)$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Constitution des termes des matrices 2. Inversion de matrice détermination : $\Delta E, \Delta D, \Delta \alpha(i,j)$ 3. Estimation E = E [itération précédente] + ΔE D = D [itération précédente] + ΔD $\alpha(i,j) = \alpha(i,j)$ [it précédente] + $\Delta \alpha(i,j)$ 4. Test de convergence sur les valeurs des paramètres entre 2 itérations successives 5. Si convergence non atteinte, itération suivante Si convergence, fin d'itération

Tableau 6.1 : Approximations successives des paramètres de régression

VI-1-3 CRITERES DE VALIDITE

Pour chaque élément fluorescent et pour chaque étalon, la validité des coefficients déterminés peut s'exprimer par un écart faible entre la concentration chimique de référence et la concentration calculée par l'équation [6.4].

Parmi les estimateurs statistiques possibles (81, 87) nous avons retenu *la déviation standard* et le *facteur K*.

La *déviation standard* ou *sigma de régression* rend compte de l'incertitude globale pour chaque élément fluorescent.

Elle s'exprime, pour l'élément *i*, en fonction de l'écart quadratique entre les concentrations chimiques et calculées, par le rapport :

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_n^N (C(i,n)_{\text{calc}} - C(i,n)_{\text{chim}})^2}{N-P}} \quad [6.10]$$

avec N : nombre d'étalons introduits dans la régression

P : nombre de paramètres inconnus : E_i , D_i et les $\alpha(i,j)$

Le nombre $(N-P)$ traduit le nombre de degrés de liberté.

La préparation d'un nombre N important d'étalons permet de minimiser les déviations standards et par conséquent d'obtenir une meilleure précision statistique.

Trente deux peintures étalons permettront dans notre cas d'affiner la précision de la détermination des différents paramètres et parallèlement d'affiner la précision statistique avec pour la plupart des éléments analysés un nombre de degrés de liberté au moins égal à 25.

Le *facteur K* est lié à la déviation standard par la relation [6.11] :

$$K = \frac{\sigma_i}{\sqrt{(C_i + 0.1)}} \quad [6.11]$$

avec C_i : concentration moyenne de l'élément *i* sur sa gamme d'étalonnage

Cette relation a été obtenue (81) à partir de l'estimation des trois erreurs constituant l'erreur totale σ_i :

$$\sigma_i^2 = \sigma_m^2 + \sigma_s^2 + \sigma_e^2 \quad [6.12]$$

avec σ_m : erreur sur l'estimation des effets de matrice telle que $\sigma_m^2 \approx K_1 C_i$

σ_s : erreur statistique de comptage telle que $\sigma_s^2 = R \approx K_2 C_i \approx K_3 C_i$

σ_e : erreur sur l'équipement de mesure telle que $\sigma_e^2 \approx K_4$ (pour des conditions de mesures fixes)

et donc $\sigma_i = \sqrt{(K_1 C_i + K_3 C_i + K_4)} \approx K \sqrt{(C_i + K_5)}$

Expérimentalement, $K_5 = 0.1$ et les valeurs de K se trouvent comprises entre 0.005 et 0.05 ; une valeur de 0.005 signifie une bonne précision analytique alors qu'une valeur égale ou supérieure à 0.05 témoigne d'une précision analytique médiocre.

VI-2 PROGRAMME ANALYTIQUE - FONCTIONS COMPLEMENTAIRES

En plus de la fonction analytique de régression multiple avec l'étape préliminaire d'assemblage des programmes analytiques, le logiciel comprend deux autres fonctions très importantes :

- 1) l'exploitation analytique ou l'analyse d'échantillons de compositions inconnues
- 2) le contrôle et la correction des dérives du spectromètre avec :
 - a) la surveillance et la mise à jour des mesures du moniteur
 - b) la procédure de recalibrage

L'annexe 5-B décrit l'organisation entre les fichiers et ces diverses fonctions.

VI-2-1 ANALYSE D'UN SPECIMEN DE COMPOSITION INCONNUE

Dans un spécimen inconnu t , les concentrations des éléments i, j, \dots peuvent être déterminées par processus itératif, à partir des intensités mesurées et des paramètres de régression précédemment obtenus, en utilisant en première approximation les concentrations apparentes calculées :
 $E_i R(i,t) + D_i, E_j R(j,t) + D_j, \dots$

Pour l'élément i , le processus est le suivant :

$$\begin{aligned} \text{Itération 0 :} \quad C^0_i &= E_i R(i,t) + D_i \\ & C^0_j = E_j R(j,t) + D_j \\ \text{Itération 1 :} \quad C^1_i &= C^0_i [1 + \sum_{j \neq i} (\alpha(i,j) C^0_j)] \\ \text{Itération 2 :} \quad C^2_i &= C^0_i [1 + \sum_{j \neq i} (\alpha(i,j) C^1_j)] \end{aligned}$$

Les itérations se poursuivent jusqu'à ce que la différence des concentrations calculées entre deux itérations successives soit inférieure à une limite fixée dans notre cas à 0.01 en %.

L'organigramme correspondant est donné dans l'Annexe 5-C.

VI-2-2 PROCEDURE DE RECALIBRAGE

Comme nous l'avons déjà souligné, dans l'équation [6.5], le terme dépendant de l'instrument est séparé du terme ne dépendant que de la matrice.

La procédure de recalibrage peut ainsi être réalisée à partir de cette équation, en réutilisant plusieurs étalons, choisis de manière à couvrir de façon homogène les différentes gammes de concentrations

des éléments à analyser.

Les concentrations apparentes chimiques obtenues au moment de l'étalonnage pour ces étalons ne sont aucunement affectées par la dérive de la mesure. En effet, nous avons pu vérifier que les coefficients d'influence ne dépendent pas de l'instrument et peuvent être considérés comme constants (tableau 6.2, se référer au chapitre VII pour les explications expérimentales).

Tableau 6.2
Vérification de la non
variabilité des
coefficients d'influence
dans le temps

oxydes fluorescents		oxydes correcteurs	COEFFICIENTS D'INFLUENCE		
			étalonnage temps t	étalonnage temps t+j	
ZnO	TiO ₂ + CaCO ₃		α TiO ₂	2.895	2.926
			α CaCO ₃	1.371	1.373
K ₂ O	SiO ₂		α SiO ₂	2.809	2.754
SiO ₂	TiO ₂ + Al ₂ O ₃ + MgO		α TiO ₂	0.328	0.326
			α Al ₂ O ₃	1.366	1.349
			α MgO	1.757	1.667

Les valeurs recalibrées des couples (E,D) sont obtenues par régression linéaire en utilisant les nouvelles intensités mesurées intervenant dans les concentrations apparentes calculées, d'une part et les concentrations apparentes chimiques, d'autre part.

Le tableau 6.3 présente pour l' "élément" CaCO₃ le résultat d'une procédure de recalibrage réalisée à l'aide de neuf peintures étalons.

Trois peintures contrôle sont analysées pour juger de la validité des valeurs recalibrées.

Tableau 6.3
Résultat de l'application
d'une procédure de
recalibrage pour
l' "élément" CaCO₃

VALEURS ETALONNAGE : E(CaCO ₃) = 0.54946 D(CaCO ₃) = -0.50389			
PEINTURES ETALONS DE RECALIBRATION	INTENSITES MESUREES (Kcps/s)	CONC. APPARENTES CHIM (%)	
3	138.1577	66.729	
5	95.5263	46.179	
12	96.6160	47.324	
13	66.9187	32.321	
20	55.0478	26.375	
21	86.2433	41.447	
22	21.9799	10.142	
24	27.6097	12.822	
31	14.9625	6.489	
VALEURS RECALIBREES : E(CaCO ₃) = 0.49031 D(CaCO ₃) = -0.65101 coefficient de corrélation r ² = 0.99991			
		CONC CALC (%)	
PEINTURES CONTROLE	CONC REF (%)	ETALONNAGE	RECALIBRATION
2	70.82	71.34	71.88
17	18.19	18.35	18.25
19	27.11	27.37	26.80

CHAPITRE VII

APPLICATIONS

A partir des diverses vérifications expérimentales et des différents développements mathématiques, le dosage des majeurs a été développé en respectant néanmoins les contraintes mises en évidence. Deux étalonnages, l'un correspondant à la présence de dolomie en l'absence de talc et l'autre à l'absence de dolomie ont été élaborés.

Des peintures contrôles d'origines multiples, préparées ou acquises sur le marché, ont été soumises à la procédure en vue de juger de l'efficacité de la méthodologie analytique proposée. Ces divers résultats ont fait l'objet d'une communication en 1988 (88).

VII-1 DOSAGE DANS LES PHASES : PIGMENT + DOLOMIE + SILICATES HORS TALC

VII-1-1 DEVELOPPEMENT DE L'ETALONNAGE

VII-1-1-1 COMPOSITIONS DES PHASES MINERALES STANDARDS

Les charges dolomie DRB20 et kaolin Suprême dont les compositions ont été précédemment contrôlées par la Méthode des résines (voir Section V-2) ont été sélectionnées. De même, le choix des pigments s'est porté sur les produits Tioxide RXL, RCR2 et RHD2.

Pour simultanément couvrir les gammes de concentrations des différents oxydes et assurer une précision statistique suffisante (voir Section VI-1-3), un nombre minimum de trente deux peintures standards a été jugé nécessaire.

Les compositions minérales de ces peintures standards, préparées par mélanges des peintures mères selon la procédure explicitée dans la Section I-2, sont précisées dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1
Compositions minérales
des 32 peintures standards
avant calcination à 500°C

peintures étalons	COMPOSITIONS MINERALES (%)				
	PIGMENTS			CARBONATES	SILICATES
	RXL	RCR2	RHD2	dolomie	kaolin
1	3.00	-	-	83.50	13.50
2	5.00	-	-	59.00	36.00
3	-	-	7.00	90.00	3.00
4	12.00	-	-	80.00	8.00
5	-	-	12.00	88.00	-
6	-	-	15.00	62.00	23.00
7	-	18.50	-	78.00	3.50
8	-	-	20.00	72.00	8.00
9	-	21.50	-	54.00	24.50
10	-	-	25.00	69.00	6.00
11	-	-	25.00	42.00	33.00
12	30.00	-	-	53.00	17.00
13	-	-	28.00	57.00	15.00
14	-	-	29.00	34.00	37.00
15	38.00	-	-	48.50	13.50
16	-	38.00	-	32.50	29.50
17	47.00	-	-	46.00	7.00
18	52.00	-	-	38.00	10.00
19	-	47.00	-	18.00	35.00
20	57.00	-	-	21.00	22.00
21	-	56.00	-	28.00	16.00
22	-	-	57.50	30.00	12.50
23	-	-	60.00	10.00	30.00
24	73.00	-	-	27.00	-
25	79.00	-	-	7.00	14.00
26	-	72.50	-	10.50	17.00
27	-	78.00	-	16.50	5.50
28	-	-	80.00	15.00	5.00
29	-	-	84.50	13.50	2.00
30	-	89.00	-	3.50	7.50
31	-	-	91.00	9.00	-
32	-	95.00	-	5.00	-

Pour TiO_2 et Al_2O_3 , deux concentrations "évaluées 500°C" ont été contrôlées. Ainsi TiO_2 a été dosé par voie chimique (Annexe 3-C) dans les poudres étalons 11 et 13. Les concentrations obtenues par l'une et l'autre méthodes (tableau 7.2) sont en étroite concordance. De même, pour les poudres étalons 11 et 26, les teneurs en Al_2O_3 obtenues par Spectrométrie d'absorption atomique (Annexe 3-B ; Principe n° 2) confirment les teneurs "évaluées 500°C".

VII-1-1-2 CORRECTION DES EFFETS INTERELEMENTS

Après l'acquisition des intensités de fluorescence pour les sept oxydes majeurs sur chacune des poudres pastillées, la méthode de correction dont le principe a été exposé dans le chapitre VI a été appliquée.

Pour ces premiers essais, aucune poudre moniteur n'a été utilisée. La dilution due à l'oxyde CO_2 inclus dans la dolomie n'a pas été prise en compte.

Pour repérer les influences prépondérantes et les corriger de façon optimale, une démarche constituée de trois phases a été conçue, à partir de l'exploitation des couples (intensités, concentrations "évaluées 500°C") :

- Phase 1 : Identification de l'oxyde perturbateur principal
- Phase 2 : Intérêt de correction(s) supplémentaire(s) par prise en compte d'un second, troisième, ..., effet perturbateur
- Phase 3 : Optimisation par élimination de poudres standards dans la régression.

La Phase 1 consiste à calculer les paramètres $\alpha(i,j)$, σ et K pour chaque oxyde perturbateur possible, considéré comme interférent majeur et ce successivement pour les modèles à coefficients constants (tableau 7.3 a) et à coefficients variables (tableau 7.3 b).

Dans le cas de ZnO et de K_2O pour lesquels les gammes de concentrations étudiées sont très limitées, les calculs de coefficients variables sont superflus.

L'importance d'une correction tient dans l'ordre de grandeur des produits $\alpha(i,j) C_j$ pour la gamme de compositions et dans les valeurs trouvées pour les estimateurs σ et K qu'il s'agit de comparer à celles observées sans correction.

Si $\alpha(i,j) C_j \geq 0.1$, la correction est très importante, l'influence de l'oxyde j sur l'oxyde i est à prendre en compte.

Compte tenu de ces différents critères, cette première étape permet l'identification pour chaque oxyde fluorescent de l'effet perturbateur prépondérant, confirmant les observations relatives aux coefficients d'absorption massique (tableau 5.1) :

Oxyde fluorescent -----	Oxyde perturbateur prépondérant -----
ZnO	TiO_2
TiO_2	CaO
CaO	SiO_2
K_2O	SiO_2
SiO_2	Al_2O_3
Al_2O_3	TiO_2
MgO	TiO_2

A ce stade, la considération de coefficients variables n'améliore que très légèrement la régression ; les estimateurs σ et K se trouvent pratiquement inchangés.

Dans les tableaux 7.3 a et 7.3 b, les influences mutuelles de CaO et MgO repérées par * ne correspondent pas réellement à des effets interéléments en raison de leur appartenance unique au produit DRB 20. Nous aurions pu nous limiter au dosage de l'un ou de l'autre des oxydes. Malgré les difficultés évoquées dans le chapitre V pour l'analyse de MgO, nous avons préféré développer chaque dosage en ayant soin de corrélérer les teneurs calculées pour faire apparaître les divergences éventuelles.

Recherche des influences prépondérantes Phase 1

Tableau 7.3 a
Modèle à coefficients constants

oxydes		INFLUENCES ETUDIÉES							
		aucune	ZnO	TiO2	CaO	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
ZnO	α	-	-	1.682	-2.039	-85.024	-1.900	-2.282	-3.409
	σ	0.110	-	0.011	0.065	0.067	0.068	0.075	0.064
	K	0.174	-	0.019	0.090	0.139	0.146	0.153	0.090
TiO2	α	-	-6.313	-	1.671	11.583	0.267	0.201	2.792
	σ	2.869	2.760	-	0.748	2.767	2.730	2.835	0.728
	K	0.471	0.451	-	0.109	0.471	0.469	0.477	0.108
CaO	α	-	-0.748	-0.203	-	63.749	1.418	1.805	-0.469
	σ	1.154	1.173	1.173	-	0.367	0.386	0.394	1.066
	K	0.286	0.291	0.271	-	0.116	0.116	0.130	0.283
K2O	α	-	11.730	-0.106	0.024	-	1.518	3.031	0.049
	σ	0.017	0.017	0.017	0.017	-	0.014	0.011	0.017
	K	0.053	0.053	0.053	0.054	-	0.045	0.037	0.054
SiO2	α	-	7.979	0.117	-0.443	25.923	-	0.924	-0.737
	σ	0.476	0.438	0.420	0.313	0.400	-	0.361	0.315
	K	0.144	0.134	0.128	0.099	0.118	-	0.106	0.099
Al2O3	α	-	13.958	0.344	-0.744	-31.750	-0.568	-	-1.243
	σ	0.546	0.481	0.154	0.234	0.506	0.534	-	0.233
	K	0.193	0.169	0.059	0.091	0.173	0.184	-	0.091
MgO	α	-	4.644	0.663	-0.974	14.266	0.527	0.541	-
	σ	0.764	0.778	0.386	0.404	0.745	0.715	0.730	-
	K	0.246	0.250	0.143	0.141	0.245	0.235	0.240	-

Tableau 7.3 b
Modèle à coefficients variables

oxydes		INFLUENCES ETUDIÉES							
		aucune	ZnO	TiO2	CaO	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
TiO2	$\alpha 0$	-	23.779	-	1.710	53.602	1.270	1.794	2.846
	$\alpha 1$	-	-37.614	-	-0.169	-97.979	-2.205	-4.203	-0.238
	σ	2.869	2.540	-	0.759	2.718	2.586	2.462	0.740
	K	0.471	0.427	-	0.111	0.453	0.442	0.399	0.109
CaO	$\alpha 0$	-	-1.611	pas de conver	-	49.542	0.998	1.134	pas de conver
	$\alpha 1$	-	9.055	gence	-	96.286	2.925	4.659	gence
	σ	1.154	1.194	-	-	0.372	0.378	0.384	-
	K	0.286	0.296	-	-	0.113	0.108	0.120	-
SiO2	$\alpha 0$	-	-1.834	-0.025	-0.587	20.477	-	2.240	-0.982
	$\alpha 1$	-	103.995	1.585	1.730	24.695	-	-5.531	2.922
	σ	0.476	0.429	0.306	0.274	0.408	-	0.354	0.275
	K	0.144	0.127	0.093	0.090	0.120	-	0.104	0.091
Al2O3	$\alpha 0$	-	19.041	0.363	-0.429	-139.992	-0.571	-	-0.723
	$\alpha 1$	-	-61.627	-0.272	-4.142	576.533	0.016	-	-6.829
	σ	0.546	0.491	0.157	0.183	0.473	0.544	-	0.181
	K	0.193	0.171	0.059	0.068	0.157	0.188	-	0.068
MgO	$\alpha 0$	-	-13.768	0.555	-0.414	69.651	1.818	2.096	-
	$\alpha 1$	-	291.244	1.981	-2.376	-610.554	-14.339	-17.346	-
	σ	0.764	0.761	0.404	0.408	0.700	0.651	0.685	-
	K	0.246	0.248	0.142	0.142	0.224	0.210	0.220	-

La Phase 2 consiste à étudier l'influence d'effets perturbateurs supplémentaires sur les estimateurs σ et K . Le tableau 7.4 rassemble les résultats observés et met en évidence les influences à prendre en compte.

Il ressort que les corrections significatives à retenir sont, pour les modèles considérés :

Oxyde fluorescent -----	Corrections significatives par -----
* modèle à coefficients constants	
ZnO	TiO ₂ + CaO
K ₂ O	SiO ₂
* modèle à coefficients variables	
TiO ₂	CaO + SiO ₂
CaO	SiO ₂
SiO ₂	Al ₂ O ₃ + MgO
Al ₂ O ₃	TiO ₂
MgO	TiO ₂ + SiO ₂

La prise en compte d'une correction supplémentaire pour les oxydes K₂O, CaO et Al₂O₃ n'apporte aucune diminution sensible des valeurs de σ et K .

Tableau 7.4
Recherche des influences
prépondérantes
Phase 2

oxydes	----- INFLUENCES ETUDIÉES -----			
	modèle à α fixes -----	TiO ₂ -----	CaO -----	TiO ₂ + CaO -----
ZnO	σ	0.011	0.065	0.005
	K	0.019	0.090	0.007
K ₂ O	σ	SiO ₂ ----- 0.014	Al ₂ O ₃ ----- 0.011	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ ----- 0.009
	K	0.045	0.037	0.030
TiO ₂	σ	CaO ----- 0.759	SiO ₂ ----- 2.586	CaO + SiO ₂ ----- 0.507
	K	0.111	0.442	0.087
CaO	σ	SiO ₂ ----- 0.378	Al ₂ O ₃ ----- 0.384	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ ----- 0.380
	K	0.108	0.120	0.098
SiO ₂	σ	Al ₂ O ₃ ----- 0.354	MgO ----- 0.275	Al ₂ O ₃ + MgO ----- 0.151
	K	0.104	0.091	0.050
Al ₂ O ₃	σ	TiO ₂ ----- 0.157	MgO ----- 0.181	TiO ₂ + MgO ----- 0.141
	K	0.059	0.068	0.051
MgO	σ	TiO ₂ ----- 0.404	SiO ₂ ----- 0.651	TiO ₂ + SiO ₂ ----- 0.275
	K	0.142	0.210	0.105

La Phase 3 a pour but de *minimiser les valeurs des estimateurs σ et K par suppression dans la régression de certains couples (intensités, concentrations "évaluées 500°C")*.
Il s'agit d'éliminer les poudres étalons pour lesquelles les écarts relatifs entre concentrations calculées et concentrations "évaluées 500°C" restent élevés après les corrections optimales.

Tableau 7.5
Recherche des influences
prépondérantes
Phase 3

oxydes fluorescents		correcteurs	Poudres étalons supprimées	PARAMETRES DE REGRESSION		
-----		-----				
modèle à α fixes						
ZnO	TiO ₂ + CaO		aucune	α TiO ₂	2.964	
				α CaO	1.973	
				σ	0.005	
				K	0.007	
K ₂ O	SiO ₂		24;25	α SiO ₂	1.734	
				σ	0.010	
				K	0.027	
modèle à α variables						
TiO ₂	CaO + SiO ₂		11;12;13 23;25;28	α_0 CaO	1.899	
				α_1 CaO	-0.309	
				α_0 SiO ₂	-0.055	
				α_1 SiO ₂	0.556	
				σ	0.189	*
				K	0.032	0.047
CaO	SiO ₂		4;11;12 13;24	α_0 SiO ₂	0.994	
				α_1 SiO ₂	2.291	
				σ	0.242	*
				K	0.085	0.092
SiO ₂	Al ₂ O ₃ + MgO		12	α_0 Al ₂ O ₃	1.670	
				α_1 Al ₂ O ₃	-2.444	
				α_0 MgO	-0.236	
				α_1 MgO	-4.244	
				σ	0.126	*
				K	0.044	0.056
Al ₂ O ₃	TiO ₂		11;12;13	α_0 TiO ₂	0.356	
				α_1 TiO ₂	-0.406	
				σ	0.124	*
				K	0.047	0.049
MgO	TiO ₂ + SiO ₂		5;11;13 15;18;24	α_0 TiO ₂	0.325	
				α_1 TiO ₂	4.438	
				α_0 SiO ₂	0.935	
				α_1 SiO ₂	-2.357	
				σ	0.195	*
				K	0.085	0.110

* résultats modèle à α fixes

Malgré la réduction du nombre de degrés de liberté (voir Section VI-1-3) engendrée par l'exclusion dans la régression des poudres étalons précisées dans le tableau 7.5, les déviations standards σ se trouvent nettement diminuées.

Les coefficients d'influence correspondants à l'application de cette dernière phase figurent dans ce même tableau.

L'intérêt de l'introduction de coefficients variables semble particulièrement justifié pour le dosage des oxydes TiO_2 , CaO , SiO_2 et MgO .

Les équations de calibrage finales sont rassemblées dans le tableau 7.6.

A l'issue de ces trois phases, la validité de la configuration retenue est confortée par des valeurs du K facteur nettement inférieures à 0.05, sauf sans le cas de CaO et de MgO issus de la dolomie ; elles traduisent une parfaite concordance entre les concentrations calculées par régression et les concentrations "évaluées 500°C" pour les larges gammes de variations étudiées (tableau 7.7).

Les écarts absolus observés sont très rarement supérieurs à 0.3.

$$C(\text{ZnO}) = (0.0138 I(\text{ZnO}) + 0.0035) \quad [1 + 2.964 C(\text{TiO}_2) / 100 + 1.973 C(\text{CaO}) / 100]$$

$$C(\text{TiO}_2) = (0.2646 I(\text{TiO}_2) - 0.0586) \quad [1 + (1.899 - 0.309 C(\text{TiO}_2) / 100) \times C(\text{CaO}) / 100 \\ + (-0.055 + 0.556 C(\text{TiO}_2) / 100) \times C(\text{SiO}_2) / 100]$$

$$C(\text{CaO}) = (0.2265 I(\text{CaO}) - 0.3047) \quad [1 + (0.994 + 2.291 C(\text{CaO}) / 100) \times C(\text{SiO}_2) / 100]$$

$$C(\text{K}_2\text{O}) = (0.0539 I(\text{K}_2\text{O}) - 0.0180) \quad [1 + 1.734 C(\text{SiO}_2) / 100]$$

$$C(\text{SiO}_2) = (1.7091 I(\text{SiO}_2) - 0.0959) \quad [1 + (1.670 - 2.444 C(\text{SiO}_2) / 100) \times C(\text{Al}_2\text{O}_3) / 100 \\ + (-0.236 - 4.244 C(\text{SiO}_2) / 100) \times C(\text{MgO}) / 100]$$

$$C(\text{Al}_2\text{O}_3) = (1.672 I(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.0449) \quad [1 + (0.356 - 0.406 C(\text{Al}_2\text{O}_3) / 100) \times C(\text{TiO}_2) / 100]$$

$$C(\text{MgO}) = (13.4873 I(\text{MgO}) + 0.1576) \quad [1 + (0.325 + 4.438 C(\text{MgO}) / 100) \times C(\text{TiO}_2) / 100 \\ + (0.935 - 2.357 C(\text{MgO}) / 100) \times C(\text{SiO}_2) / 100]$$

Tableau 7.6 : Equations de calibrage

Les figures 7.1 à 7.7 permettent de juger pour chacun des oxydes de l'efficacité mais également de l'ampleur des corrections effectuées.

Pour chaque poudre étalon, la concentration apparente chimique ou concentration non corrigée, obtenue par application de l'équation 6.5 et la concentration calculée sont comparées à la concentration "évaluée 500°C".

De façon générale, les concentrations apparentes, nettement situées en dessous de la diagonale, traduisent l'importance des effets de matrice mis en évidence sur de tels échantillons pulvérulents. Les concentrations calculées sont situées très près de la diagonale, sauf dans le cas des poudres exclues de la régression ; elles symbolisent l'adéquation avec les valeurs introduites.

Malgré les réserves exprimées pour le dosage sur poudre des majeurs les plus légers, les résultats obtenus pour cet étalonnage aux gammes de travail relativement larges sont tout à fait acceptables.

Poudres étalons	CONCENTRATIONS (%)													
	ZnO		TiO ₂		CaO		K ₂ O		SiO ₂		Al ₂ O ₃		MgO	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	0.01	-	2.65	2.61	29.02	29.07	0.16	0.16	7.15	7.17	5.39	5.53	17.12	17.44
2	0.01	-	4.45	4.44	20.96	20.91	0.42	0.42	18.54	18.78	15.01	14.72	12.67	12.61
3	0.01	-	6.77	6.91	30.65	31.02	0.04	0.04	1.63	1.70	1.40	1.48	18.71	18.58
4	0.01	-	10.45	10.38	27.46	27.67*	0.11	0.10	5.28	5.25	3.64	3.71	16.45	16.59
5	0.01	-	11.81	11.79	29.88	30.20	0.01	0.01	0.26	0.23	0.53	0.47	18.70	18.09*
6	0.01	-	14.98	15.00	21.67	21.65	0.26	0.27	11.52	11.60	9.66	9.65	13.03	13.02
7	0.20	0.20	17.77	17.94	26.31	26.82	0.05	0.05	2.13	2.14	1.89	1.89	16.20	16.07
8	0.01	-	19.68	19.73	24.60	24.80	0.09	0.10	4.05	4.12	3.78	3.84	14.91	14.87
9	0.23	0.23	21.34	21.19	18.82	18.87	0.28	0.28	12.57	12.59	10.29	10.28	11.52	11.35
10	0.02	-	24.46	24.58	23.42	23.69	0.07	0.08	3.05	3.13	3.13	3.20	14.28	14.20
11	0.02	-	26.43	25.12*	13.97	14.74*	0.37	0.38	16.88	16.61	14.44	13.97*	9.39	8.90*
12	0.01	-	27.15	26.05*	17.47	18.39*	0.21	0.21	11.79	11.34	8.40	7.99*	11.20	11.05
13	0.02	-	29.12	27.70*	18.58	19.69*	0.17	0.18	7.75	7.54	7.17	6.83*	12.33	11.83*
14	0.02	-	28.94	29.20	11.93	11.95	0.42	0.43	18.69	18.63	15.97	15.72	7.54	7.24
15	0.01	-	33.22	32.84	16.92	16.75	0.19	0.17	10.50	10.30	6.97	6.92	9.73	10.06*
16	0.41	0.41	37.40	37.43	11.24	11.35	0.33	0.34	15.07	15.23	12.52	12.64	6.79	6.86
17	0.01	-	40.56	40.32	16.06	15.78	0.12	0.10	8.04	7.89	4.69	4.71	9.08	9.46
18	0.01	-	45.01	44.67	13.31	13.05	0.15	0.13	9.89	9.81	6.02	6.09	7.31	7.84*
19	0.50	0.50	46.20	46.38	6.18	6.30	0.39	0.40	18.08	18.08	14.95	15.05	3.84	3.85
20	0.01	-	49.38	49.39	7.28	7.27	0.29	0.27	16.23	16.23	10.93	11.04	4.02	4.40
21	0.58	0.59	54.16	54.28	9.73	9.62	0.18	0.19	8.45	8.61	7.47	7.62	5.67	5.80
22	0.02	-	56.01	56.19	10.52	10.24	0.14	0.15	6.19	6.21	6.84	6.70	6.17	6.16
23	0.03	-	59.13	59.41*	3.41	3.46	0.34	0.34	15.00	14.85	13.83	13.70	2.35	2.14
24	0.01	0.013	61.88	61.93	9.71	9.16*	0.06	0.03*	6.80	6.76	2.93	3.02	4.98	5.48*
25	0.01	-	69.05	67.68*	2.13	2.40	0.22	0.18*	14.05	14.16	8.48	8.71	1.34	1.47
26	0.76	0.76	70.02	70.00	3.58	3.59	0.19	0.20	9.07	9.23	8.39	8.36	2.18	2.19
27	0.80	0.80	74.30	74.51	5.78	5.59	0.06	0.07	3.59	3.68	4.00	4.00	3.15	3.36
28	0.03	-	77.90	77.13*	5.41	5.05	0.06	0.06	2.49	2.52	4.55	4.45	3.21	3.04
29	0.03	-	81.03	81.15	4.87	4.53	0.03	0.03	1.10	1.08	3.56	3.44	2.79	2.72
30	0.92	0.92	85.20	84.89	1.07	1.18	0.08	0.09	4.72	4.74	5.10	5.02	0.77	0.72
31	0.04	0.01	87.06	87.06	3.26	3.01	0.01	0.01	0.11	0.12	2.88	2.87	1.89	1.80
32	0.97	0.97	89.94	89.93	1.63	1.68	0.01	0.01	1.26	1.21	2.24	2.27	0.94	1.00

a : concentrations calculées

* : peinture étalon supprimée dans la régression

b : concentrations évaluées 500°C (valeurs ref)

Tableau 7.7 : Résultats de l'étalonnage

Comparaison :

a) concentrations calculées d'après les équations établies (Tableau 7.6)

b) concentrations "évaluées 500°C"

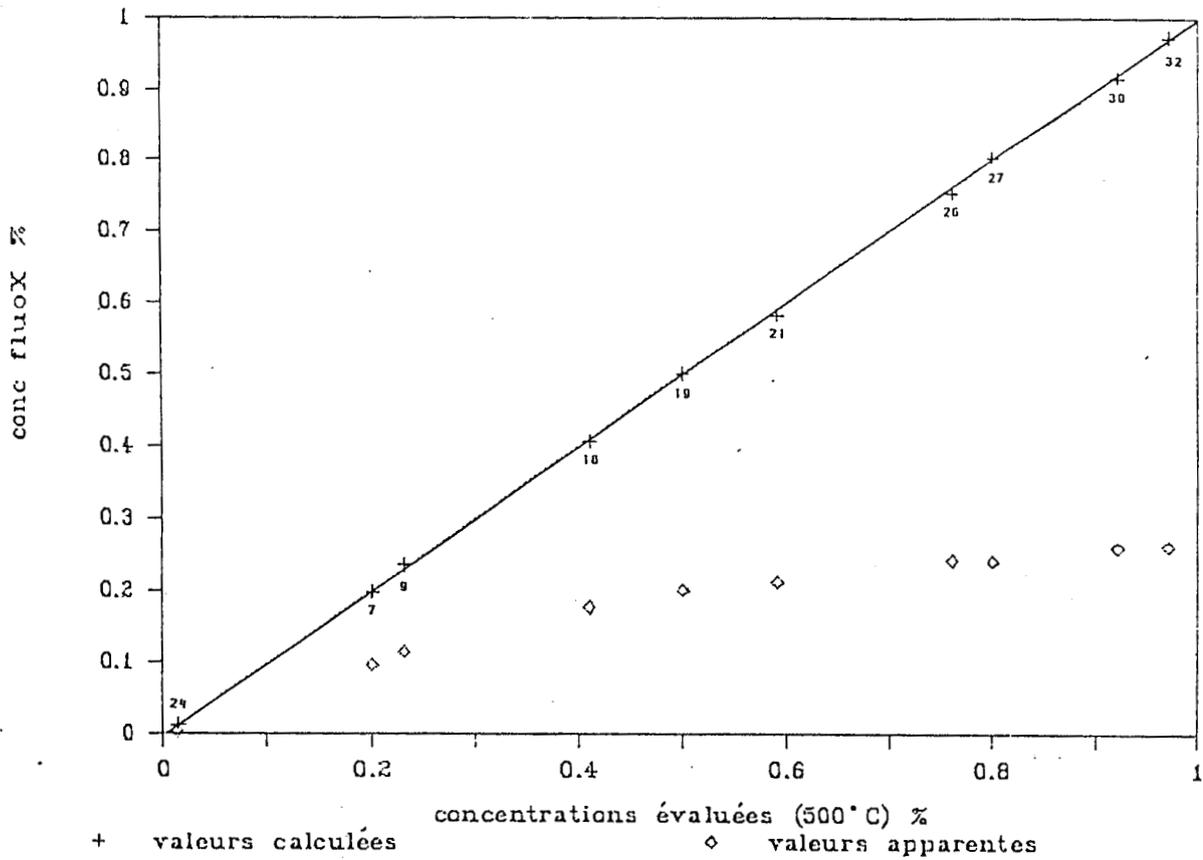


Figure 7.1 : Dosage de ZnO - Modèle à coefficients constants

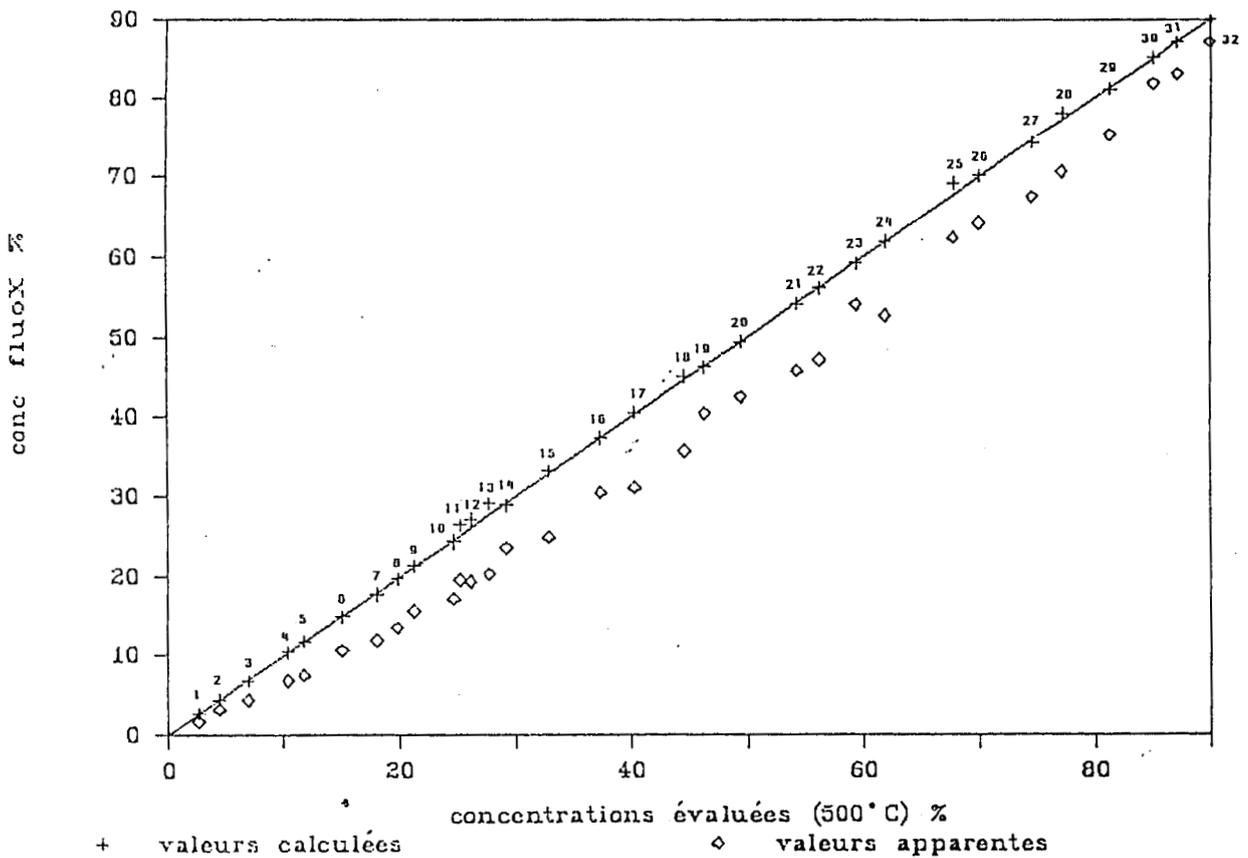


Figure 7.2 : Dosage de TiO₂ - Modèle à coefficients variables

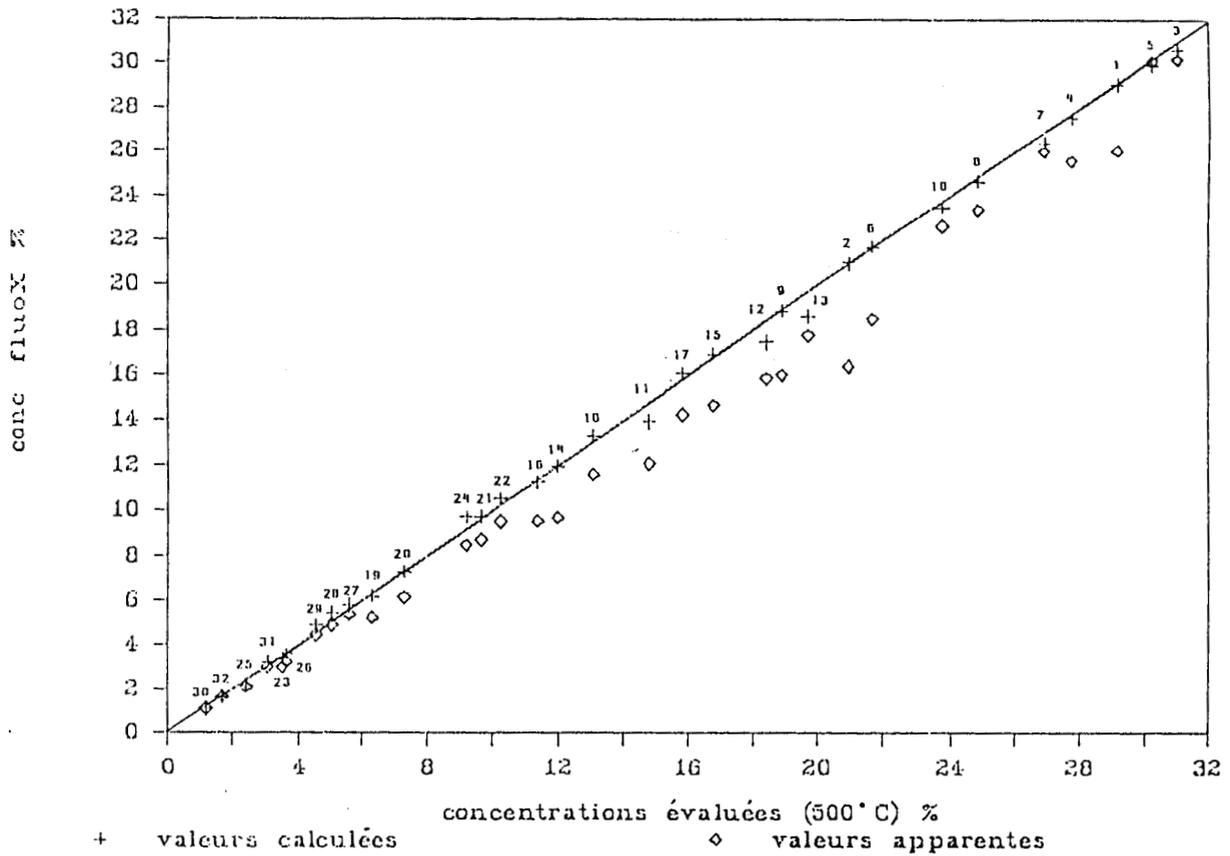


Figure 7.3 : Dosage de CaO - Modèle à coefficients variables

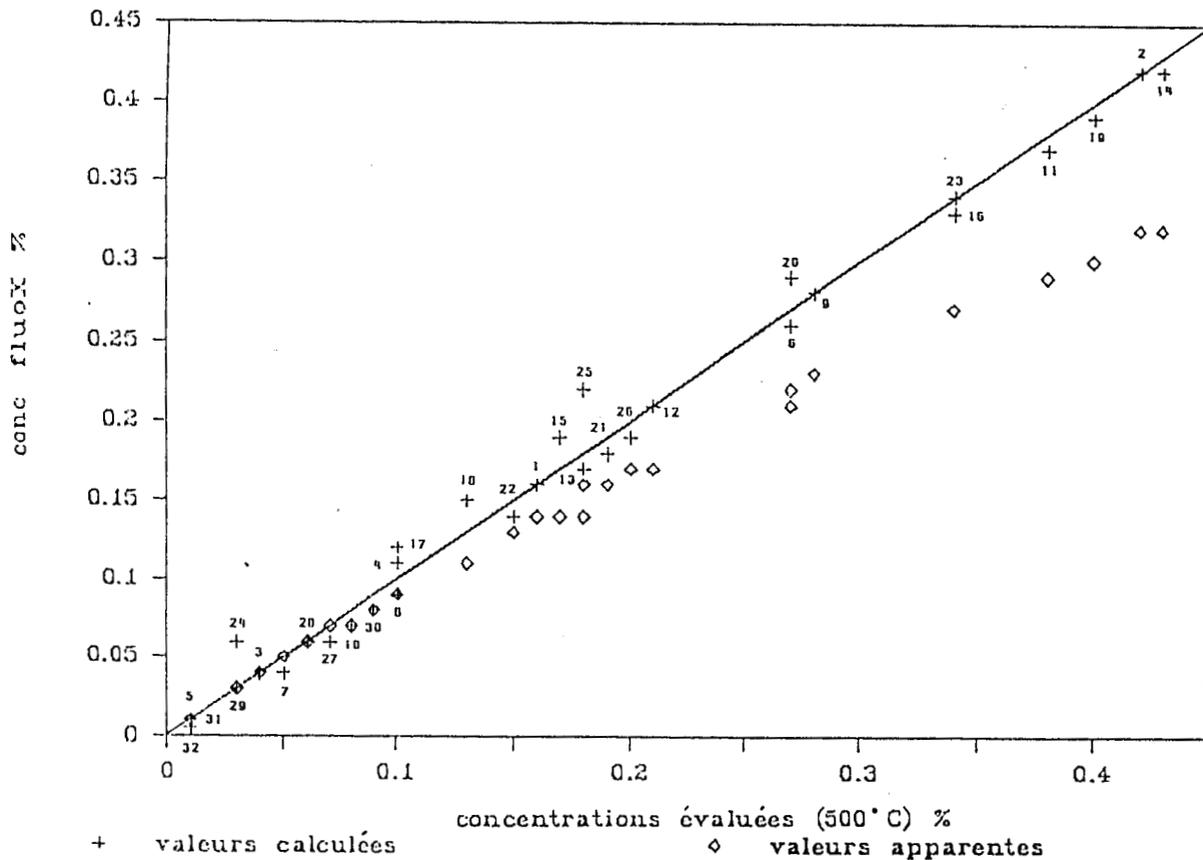


Figure 7.4 : Dosage de K₂O - Modèle à coefficients constants

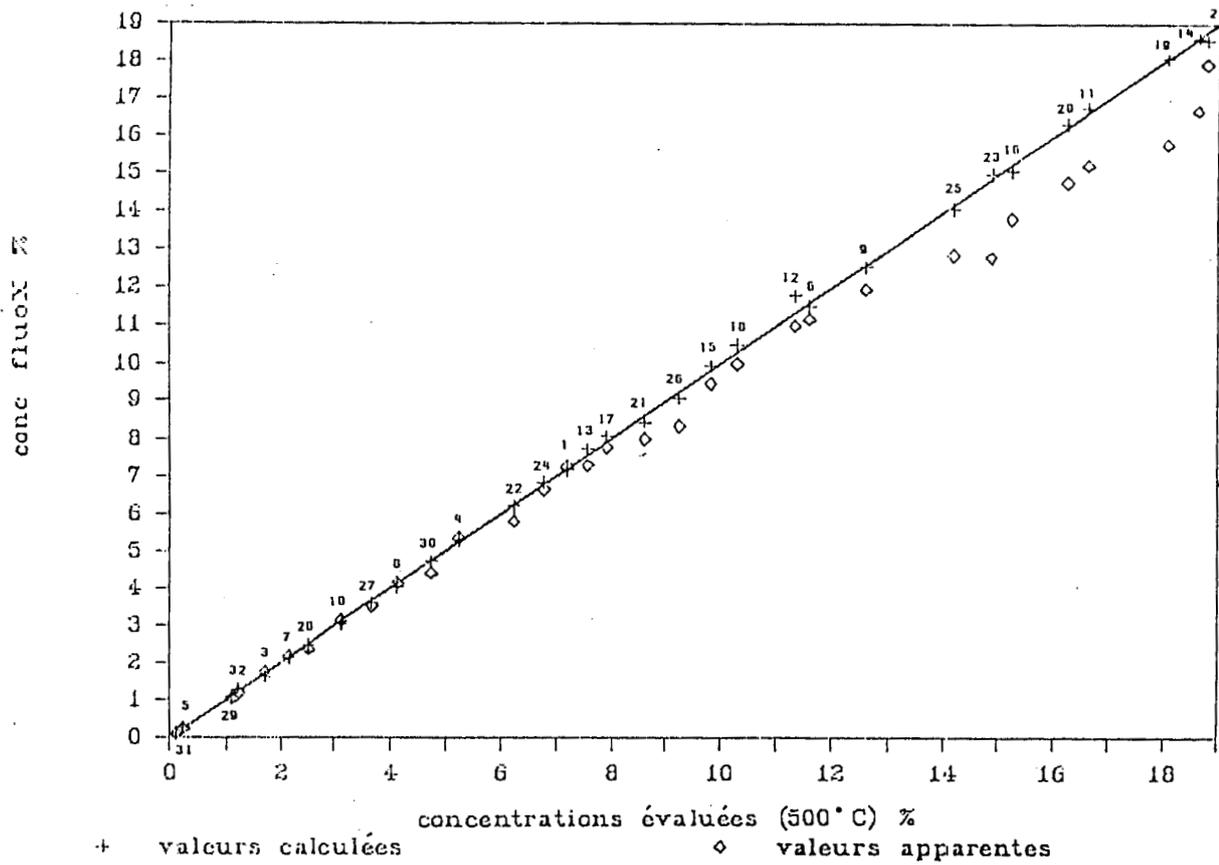


Figure 7.5 : Dosage de SiO₂ - Modèle à coefficients variables

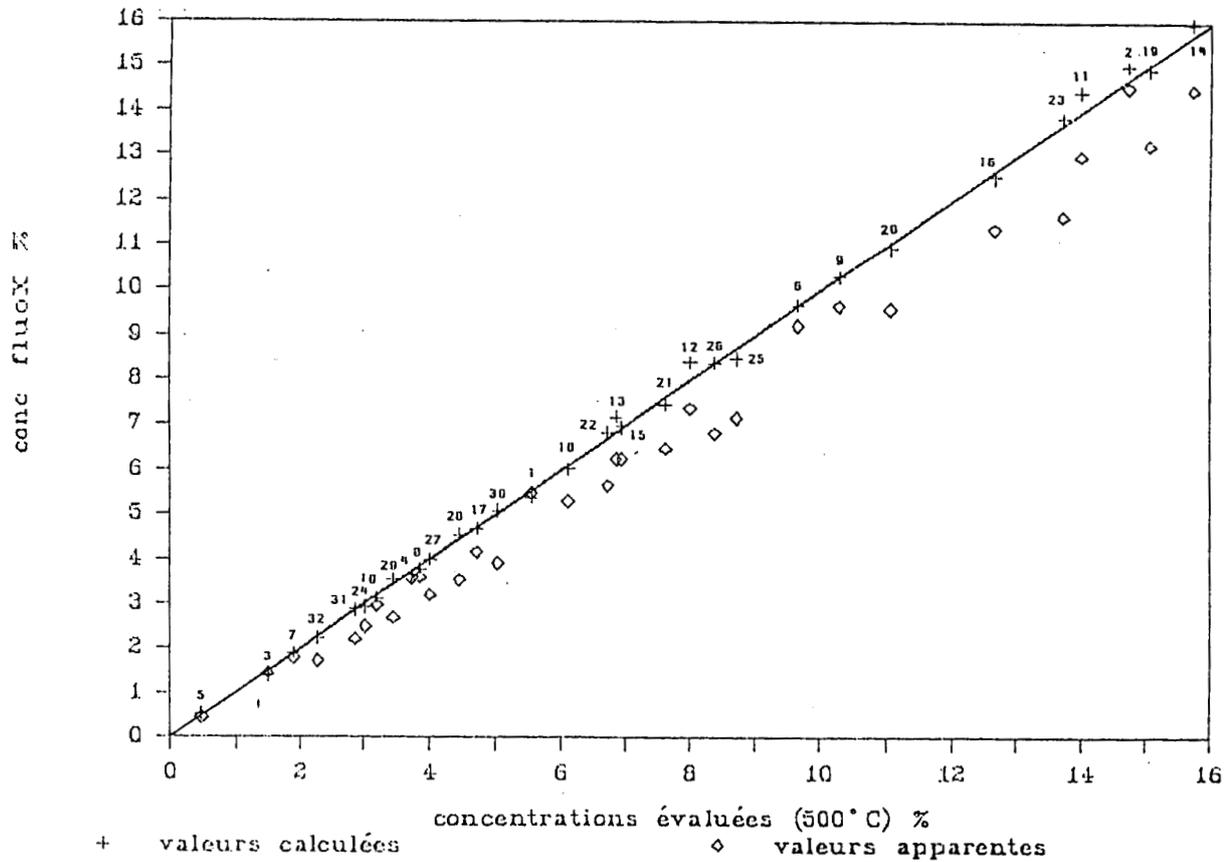


Figure 7.6 : Dosage de Al₂O₃ - Modèle à coefficients variables

Tableau 7.9
Concentrations
"évaluées 500°C"
des oxydes majeurs

Peintures contrôles	CONCENTRATIONS (%)						
	ZnO	TiO2	CaO	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
1	-	3.01	33.23	0.01	0.56	0.24	19.90
2	0.12	10.97	19.09	0.41	17.88	14.33	11.51
3	-	12.89	29.20	0.01	1.60	0.70	17.49
4	-	17.44	21.09	0.23	11.70	8.60	12.67
5	-	24.46	25.63	0.01	0.21	0.87	15.35
6	-	37.97	10.64	0.36	15.76	13.72	6.44
7	-	44.88	14.87	0.06	6.90	3.76	8.91
8	-	52.36	6.23	0.26	16.29	10.97	3.78
9	-	53.27	15.22	0.01	0.17	1.79	9.11
10	-	55.56	11.57	0.11	4.51	5.32	6.95
11	0.67	62.12	8.36	0.13	6.23	5.84	5.03
12	0.76	70.68	7.45	0.05	2.92	3.34	4.47
13	0.79	73.57	3.41	0.16	7.55	7.08	2.07
14	-	77.91	1.69	0.06	9.88	4.93	1.02
15	0.01	93.08	0.83	0.01	0.11	3.06	0.50

Sur chaque poudre contrôle, à partir des mesures des intensités et des équations de calibrage précisées dans le tableau 7.6, les concentrations peuvent être calculées selon le processus itératif exposé dans la Section VI-2-1.

Les valeurs ainsi obtenues sont tout à fait comparables à celles utilisées en référence (tableau 7.10). Les figures 7.8 à 7.14 rendent également compte de l'efficacité de la méthode développée.

Peintures contrôles	CONCENTRATIONS (%)													
	ZnO		TiO2		CaO		K2O		SiO2		Al2O3		MgO	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	-	-	3.09	3.01	32.99	33.23	0.01	0.01	0.62	0.56	0.32	0.24	19.91	19.90
2	0.12	0.12	11.00	10.97	19.13	19.09	0.40	0.41	17.85	17.88	14.67	14.33	11.86	11.51
3	-	-	13.11	12.89	28.94	29.20	0.02	0.01	1.72	1.60	0.75	0.70	17.84	17.49
4	-	-	17.53	17.44	21.28	21.09	0.24	0.23	11.98	11.70	8.89	8.60	12.74	12.67
5	-	-	24.11	24.46	25.58	25.63	0.01	0.01	0.29	0.21	0.93	0.87	16.41	15.35
6	-	-	37.69	37.97	10.64	10.64	0.36	0.36	15.87	15.76	13.88	13.72	6.58	6.44
7	-	-	45.37	44.88	15.28	14.87	0.09	0.06	7.02	6.90	3.72	3.76	8.40	8.91
8	-	-	52.30	52.36	6.29	6.23	0.29	0.26	16.34	16.29	10.89	10.97	3.62	3.78
9	0.01	-	53.11	53.27	15.82	15.22	0.01	0.01	0.21	0.17	1.83	1.79	9.39	9.11
10	0.01	-	55.71	55.56	12.00	11.57	0.10	0.11	4.53	4.51	5.48	5.32	6.91	6.95
11	0.67	0.67	62.35	62.12	8.58	8.36	0.12	0.13	6.09	6.23	5.77	5.84	4.79	5.03
12	0.76	0.76	70.61	70.68	7.84	7.45	0.05	0.05	2.94	2.92	3.35	3.34	4.33	4.47
13	0.79	0.79	73.61	73.57	3.40	3.41	0.15	0.16	7.43	7.55	7.10	7.08	1.96	2.07
14	0.01	-	78.63	77.91	1.63	1.69	0.11	0.06	9.71	9.88	4.72	4.93	0.95	1.02
15	0.04	-	93.49	93.08	0.72	0.83	0.01	0.01	0.11	0.11	3.09	3.06	0.62	0.50

a : concentrations calculées b : concentrations évaluées 500°C (valeurs ref)

Tableau 7.10 : Contrôle de l'étalonnage

Comparaison :

a) concentrations calculées avec la méthode développée

b) concentrations "évaluées 500°C"

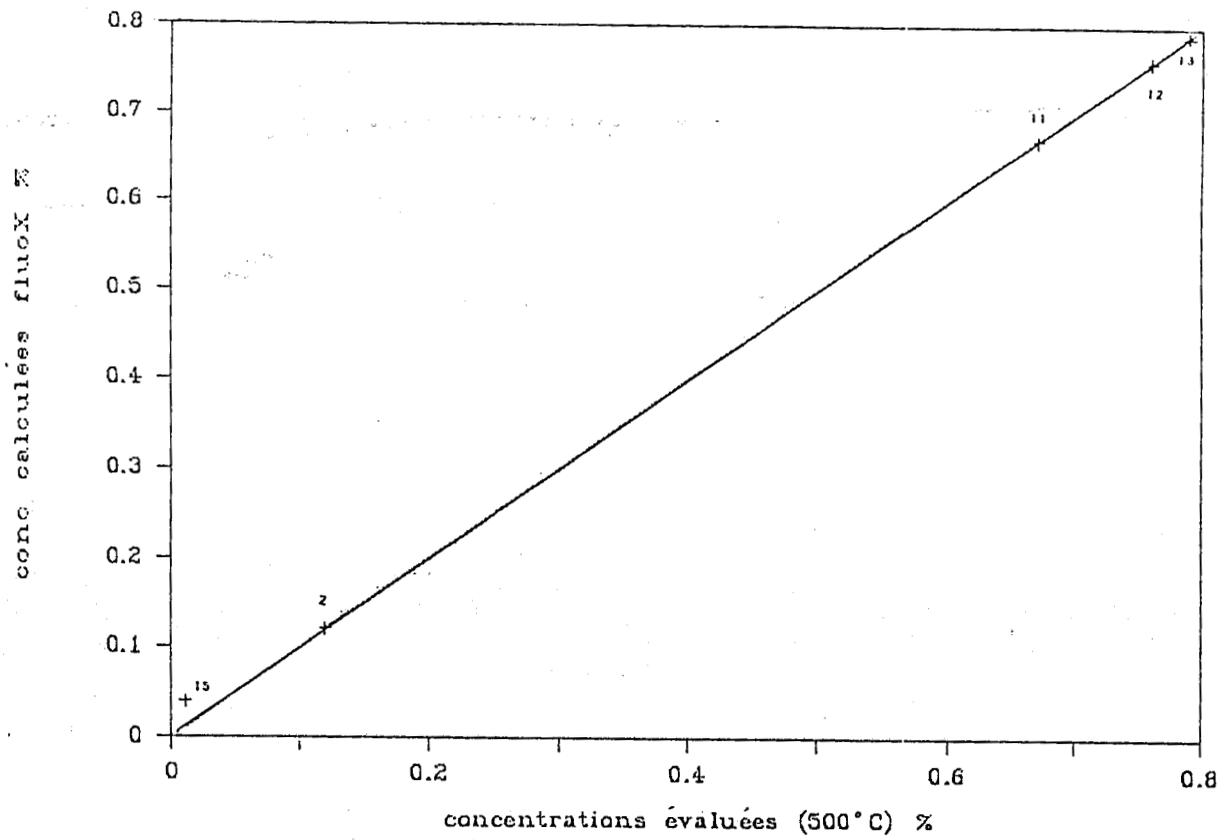


Figure 7.8 : Dosage de ZnO dans les peintures contrôles

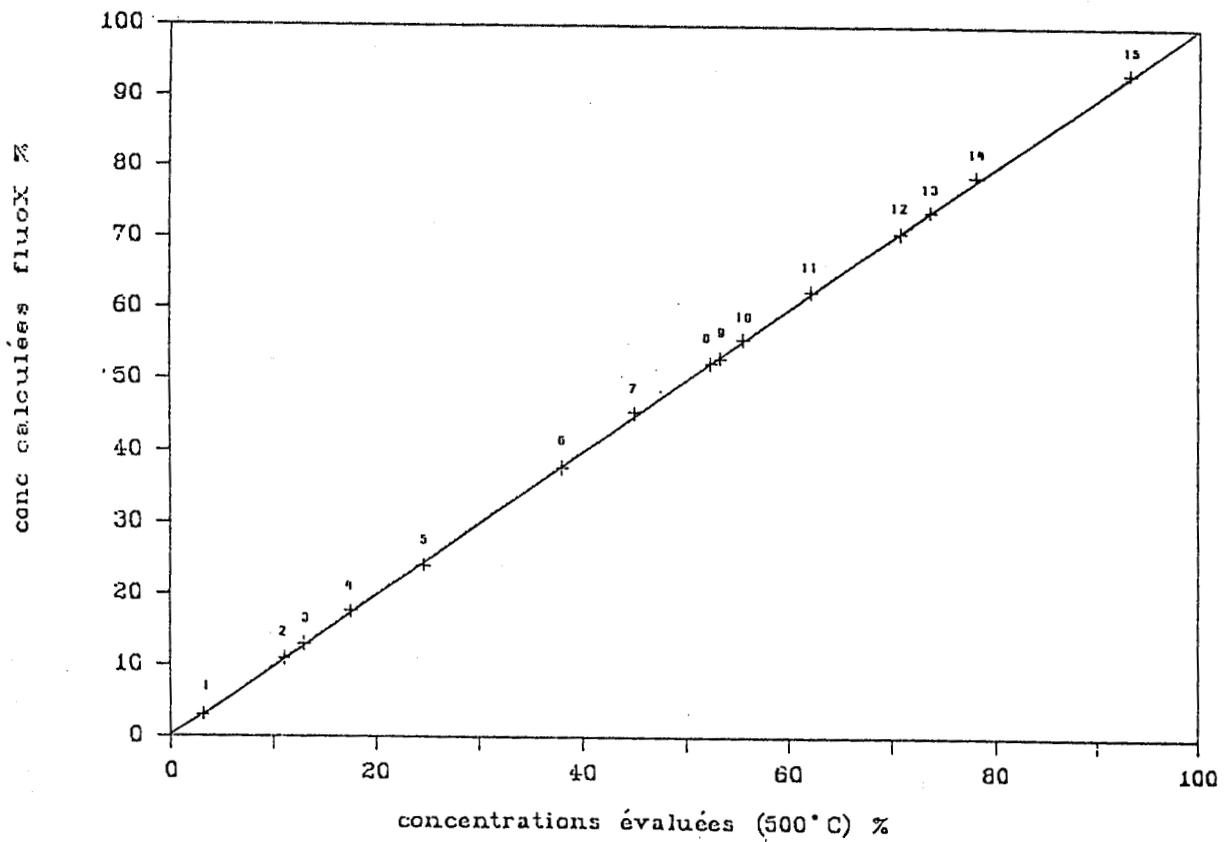


Figure 7.9 : Dosage de TiO₂ dans les peintures contrôles

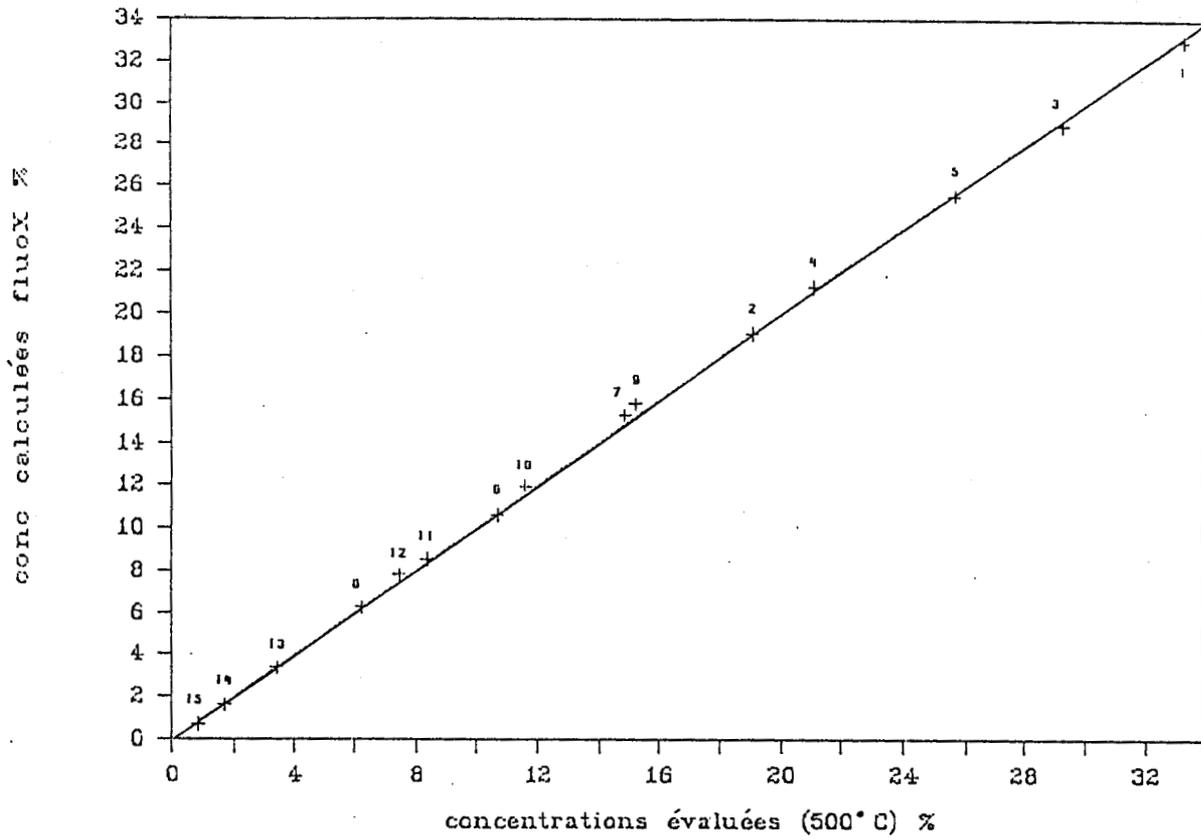


Figure 7.10 : Dosage de CaO dans les peintures contrôles

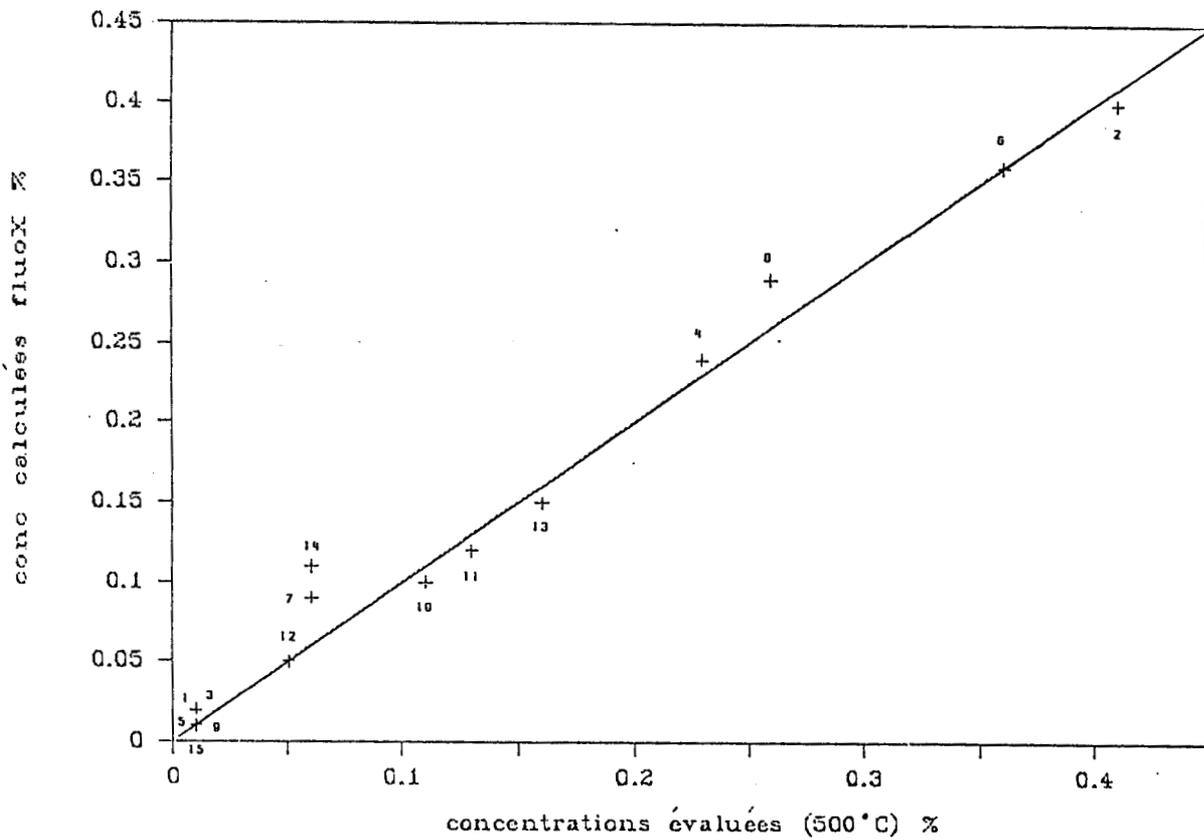


Figure 7.11 : Dosage de K₂O dans les peintures contrôles

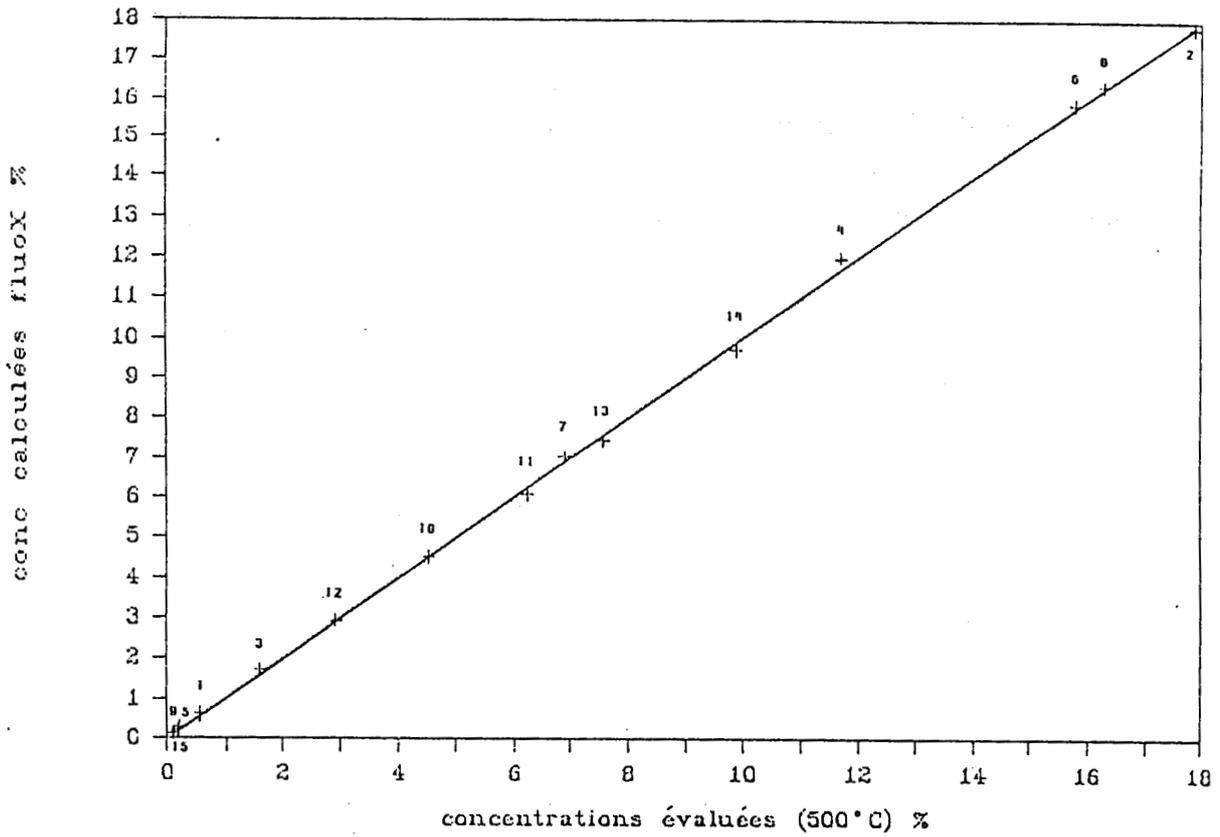


Figure 7.12 : Dosage de SiO₂ dans les peintures contrôles

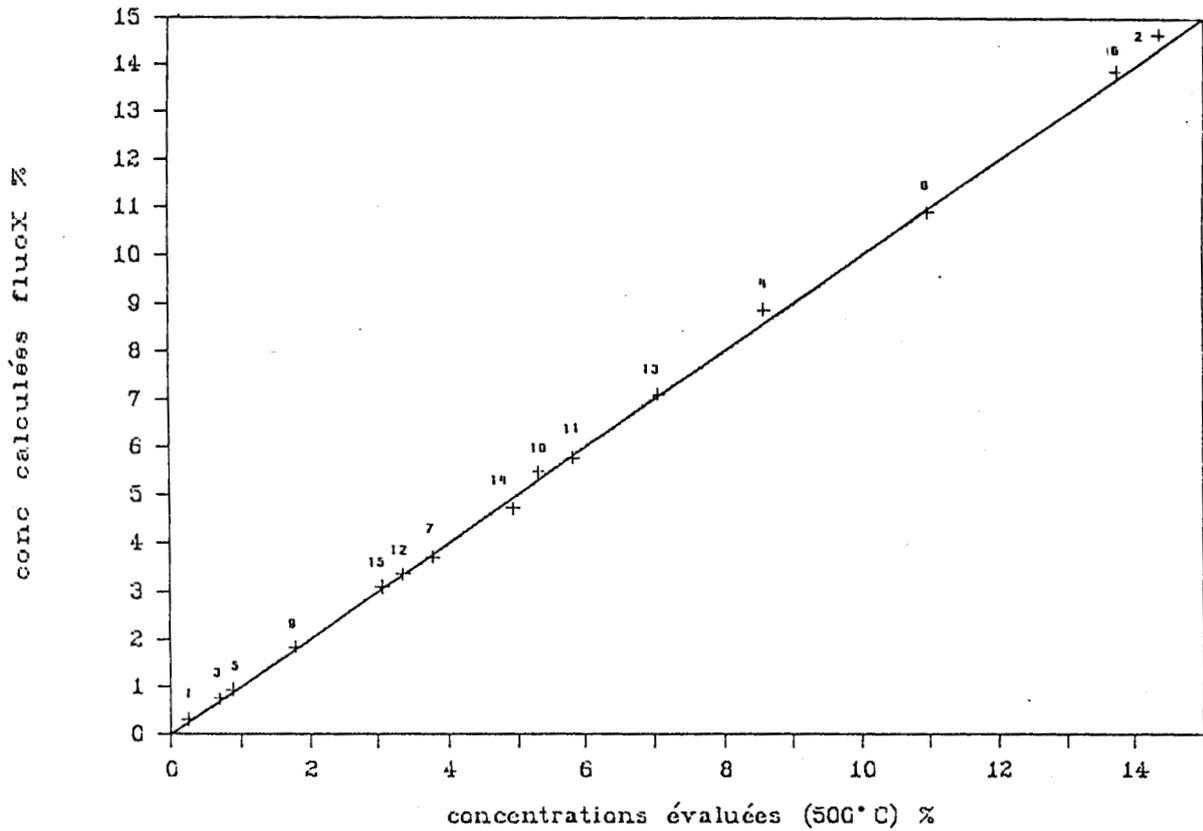


Figure 7.13 : Dosage de Al₂O₃ dans les peintures contrôles

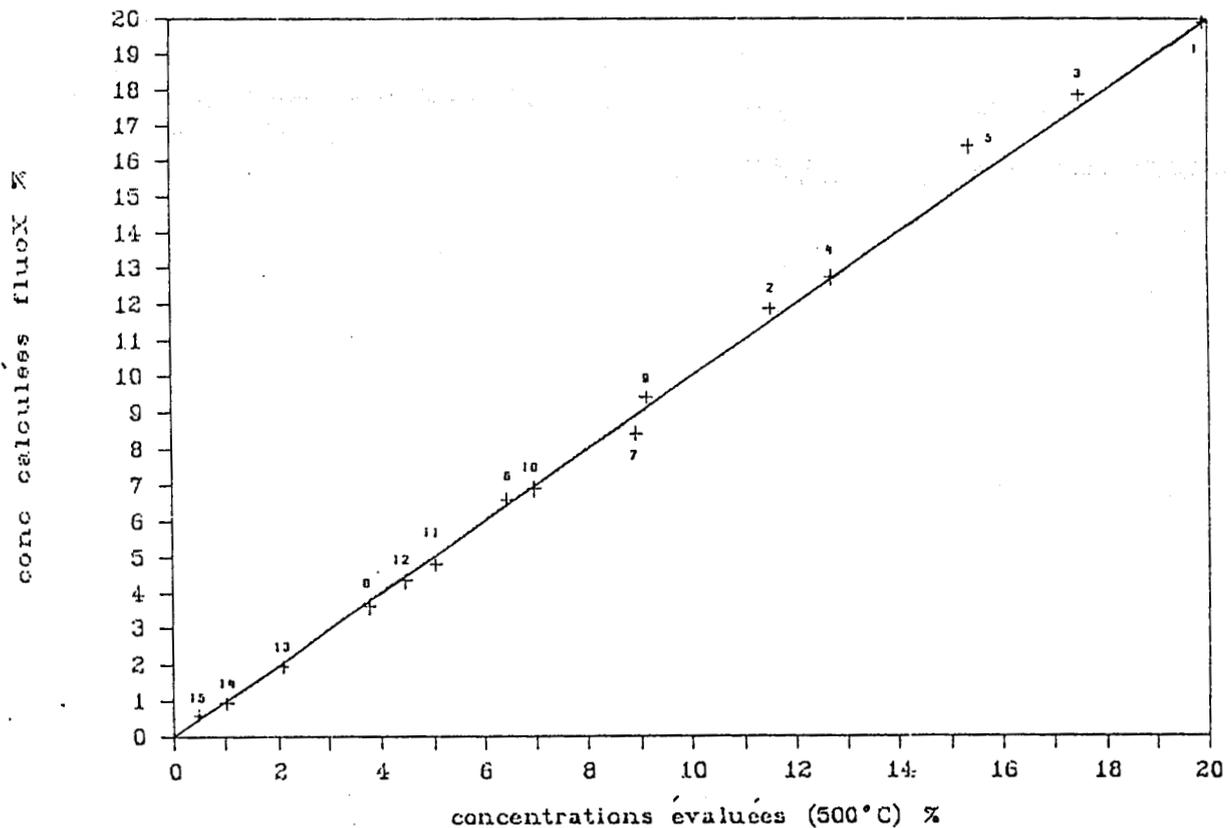


Figure 7.14 : Dosage de MgO dans les peintures contrôles

VII-2 DOSAGE DANS LES PHASES : PIGMENT + CALCITE + SILICATES

VII-2-1 DEVELOPPEMENT DE L'ETALONNAGE

VII-2-1-1 COMPOSITIONS DES PHASES MINERALES STANDARDS

De même que pour l'étalonnage précédemment étudié, trente deux peintures ont été conçues. Les compositions minérales correspondantes, synthétisées à base de pigment Tioxide RXL, RCR2 ou RHD2, de calcite Durcal 5 et suivant les cas de talc 20 MO et de kaolin Suprême, sont données dans le tableau 7.11.

Les concentrations des sept majeurs estimées dans les phases calcinées sont rassemblées dans le tableau 7.12.

L'élément Ca est en permanence exprimé dans cette étude sous forme CaCO_3 pour tenir compte de la dilution engendrée par CO_2 .

Tableau 7.11
Compositions minérales
des 32 peintures standards
avant calcination à 500°C

peintures étalons	COMPOSITIONS MINÉRALES (%)					
	PIGMENTS			CARBONATES	SILICATES	
	RXL	RCR2	RHD2	calcite	talc	kaolin
1	5.00	-	-	65.00	-	30.00
2	8.00	-	-	70.00	8.00	14.00
3	10.00	-	-	75.00	12.00	3.00
4	-	-	10.00	62.00	15.50	12.50
5	15.00	-	-	55.00	30.00	-
6	-	-	15.00	47.00	9.00	29.00
7	22.00	-	-	72.00	-	6.00
8	-	-	21.00	45.00	18.00	16.00
9	-	24.00	-	35.00	13.00	28.00
10	31.00	-	-	36.00	10.00	23.00
11	-	-	29.00	31.00	21.00	19.00
12	36.00	-	-	53.00	11.00	-
13	37.00	-	-	38.00	4.00	21.00
14	40.00	-	-	55.00	5.00	-
15	-	37.00	-	41.50	-	21.50
16	-	39.00	-	59.00	2.00	-
17	-	40.00	-	18.00	17.00	25.00
18	-	43.00	-	53.50	3.50	-
19	-	45.00	-	27.00	15.00	13.00
20	55.00	-	-	30.00	15.00	-
21	-	50.00	-	44.00	6.00	-
22	-	52.00	-	12.00	28.00	8.00
23	-	-	55.00	20.00	25.00	-
24	65.00	-	-	15.00	-	20.00
25	-	-	62.00	21.00	9.50	7.50
26	-	-	67.00	17.00	1.50	14.50
27	85.00	-	-	9.50	5.50	-
28	-	80.00	-	7.00	7.00	6.00
29	-	85.00	-	5.00	3.00	7.00
30	-	-	90.00	2.50	7.50	-
31	-	-	93.50	6.50	-	-
32	-	-	98.00	2.00	-	-

Tableau 7.12
Concentrations "évaluées 500°C"
des majeurs dans les 32 poudres
standards

Poudres étalons	CONCENTRATIONS (%)						
	ZnO	TiO2	CaCO3	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
1	-	4.28	66.77	0.34	15.18	11.87	0.36
2	-	6.74	70.77	0.16	11.46	6.44	2.97
3	-	8.33	74.96	0.05	8.24	2.67	4.24
4	-	9.65	62.71	0.15	13.68	6.54	5.40
5	-	12.54	55.27	0.02	16.00	3.38	10.02
6	-	14.74	48.45	0.33	18.74	12.61	3.29
7	-	18.36	72.09	0.08	4.94	3.19	0.33
8	-	20.38	45.86	0.19	16.67	8.50	6.19
9	0.25	23.29	36.21	0.32	20.57	12.73	4.59
10	-	26.56	37.07	0.27	19.12	11.16	3.56
11	-	28.29	31.72	0.22	19.69	10.23	7.17
12	-	30.02	53.09	0.02	8.66	2.49	3.82
13	-	31.60	38.99	0.25	15.67	10.04	1.55
14	-	33.32	55.05	0.02	6.11	2.10	1.87
15	0.38	35.54	42.47	0.24	10.95	9.20	0.23
16	0.39	36.51	58.85	0.01	1.54	1.13	0.91
17	0.42	38.82	18.60	0.29	21.28	12.32	5.85
18	0.43	40.30	53.42	0.01	2.31	1.36	1.37
19	0.46	43.02	27.49	0.15	14.28	7.48	5.12
20	-	46.12	30.22	0.02	12.35	3.63	5.05
21	0.51	46.96	44.02	0.01	3.60	1.76	2.14
22	0.54	49.66	12.20	0.10	18.32	6.92	9.33
23	-	52.60	20.07	0.02	12.24	4.03	8.25
24	-	55.74	15.46	0.24	15.81	10.47	0.11
25	-	59.61	21.19	0.09	8.33	5.69	3.23
26	-	64.85	17.27	0.17	7.81	7.83	0.60
27	0.01	71.55	9.61	0.03	10.45	3.98	1.85
28	0.82	76.09	7.09	0.08	7.33	4.86	2.35
29	0.87	80.92	5.07	0.09	5.92	5.00	1.03
30	-	85.95	2.50	0.01	3.75	3.51	2.46
31	-	89.12	6.50	0.01	0.11	2.93	0.03
32	0.01	93.46	2.00	0.01	0.11	3.07	0.01

Compte tenu de la forte représentativité sur le Marché des peintures chargées du système PIGMENT + CALCITE + SILICATES, il a été décidé, pour assurer l'établissement de l'étalonnage avec une précision maximum, de contrôler l'ensemble des concentrations $C_i(p)^{500^\circ\text{C}}$ des majeurs.

La Méthode des résines a été utilisée sauf pour TiO_2 qui a été dosé par colorimétrie à l'eau oxygénée après mise en solution (Annexe 3-B) de manière à éviter des doubles préparations (Annexe 3-A).

Dans dix des poudres les concentrations en TiO_2 ont également été contrôlées par la Technique du Réducteur de Nakazono (Annexe 3-C).

En raison des faibles teneurs rencontrées, le contrôle n'a pas été jugé indispensable pour ZnO . Le tableau 7.13 rend compte des comparaisons pour les six majeurs principaux.

Poudres étalons	CONCENTRATIONS (%)						Poudres étalons	CONCENTRATIONS (%)							
	TiO2	CaCO3	K2O	SiO2	Al2O3	MgO		TiO2	CaCO3	K2O	SiO2	Al2O3	MgO		
1	a	4.28	66.77	0.34	15.18	11.87	0.36	17	a	38.82	18.60	0.29	21.28	12.32	5.85
	b	4.44	66.91	0.31	15.69	11.63	0.46		b	39.47	18.19	0.30	21.39	10.21	5.98
		* 4.40													
2	a	6.74	70.77	0.16	11.46	6.44	2.97	18	a	40.30	53.42	0.01	2.31	1.36	1.37
	b	6.93	70.82	0.15	11.76	6.47	3.09		b	40.60	53.71	0.02	2.68	1.38	1.39
		* 6.50													
3	a	8.33	74.96	0.05	8.24	2.67	4.24	19	a	43.02	27.49	0.15	14.28	7.48	5.12
	b	8.46	74.27	0.04	8.48	2.66	4.41		b	43.51	27.11	0.16	14.72	5.74	5.25
4	a	9.65	62.71	0.15	13.68	6.54	5.40	20	a	46.12	30.22	0.02	12.35	3.63	5.05
	b	9.84	62.46	0.14	13.64	6.53	5.26		b	47.00	30.11	0.04	13.00	2.75	5.16
		* 9.15													
5	a	12.54	55.27	0.02	16.00	3.38	10.02	21	a	46.96	44.02	0.01	3.60	1.76	2.14
	b	12.66	54.64	0.05	16.25	3.21	9.93		b	48.00	43.37	0.02	3.56	1.68	2.67
		* 12.15													
6	a	14.74	48.45	0.33	18.74	12.61	3.29	22	a	49.66	12.20	0.10	18.32	6.92	9.33
	b	15.14	49.11	0.33	18.89	12.74	3.38		b	50.00	12.12	0.11	18.64	4.59	9.18
									* 49.80						
7	a	18.36	72.09	0.08	4.94	3.19	0.33	23	a	52.60	20.07	0.02	12.24	4.03	8.25
	b	18.25	72.11	0.08	4.78	3.07	0.39		b	48.64	19.78	0.17	12.72	3.10	9.29
		* 17.90													
8	a	20.38	45.86	0.19	16.67	8.50	6.19	24	a	55.74	15.46	0.24	15.81	10.47	0.11
	b	20.53	46.12	0.18	16.37	8.28	6.29		b	56.80	15.19	0.28	15.88	6.98	0.27
9	a	23.29	36.21	0.32	20.57	12.73	4.59	25	a	59.61	21.19	0.09	8.33	5.69	3.23
	b	23.54	36.73	0.33	20.66	11.95	4.71		b	60.55	22.09	0.14	8.05	5.08	3.66
10	a	26.56	37.07	0.27	19.12	11.16	3.56	26	a	64.85	17.27	0.17	7.81	7.83	0.60
	b	27.07	37.25	0.30	19.33	10.18	3.62		b	65.19	17.61	0.18	6.90	6.87	0.81
									* 65.90						
11	a	28.29	31.72	0.22	19.69	10.23	7.17	27	a	71.55	9.61	0.03	10.45	3.98	1.85
	b	28.66	31.91	0.25	20.03	9.94	7.21		b	71.75	9.62	0.09	10.47	3.48	2.09
									* 71.85						
12	a	30.02	53.09	0.02	8.66	2.49	3.82	28	a	76.09	7.09	0.08	7.33	4.88	2.35
	b	30.37	52.37	0.04	8.94	2.40	3.95		b	76.40	7.41	0.09	7.56	4.55	3.23
													** 2.34		
13	a	31.60	38.99	0.25	15.67	10.04	1.55	29	a	80.92	5.07	0.09	5.92	5.00	1.03
	b	32.64	39.21	0.27	15.81	8.58	1.69		b	81.38	4.96	0.09	6.18	4.79	1.23
		* 31.80							* 80.65						
14	a	33.32	55.05	0.02	6.11	2.10	1.87	30	a	85.95	2.50	0.01	3.75	3.51	2.46
	b	34.00	54.61	0.06	6.07	1.80	2.04		b	86.40	2.53	0.05	3.73	3.37	2.36
15	a	35.54	42.47	0.24	10.95	9.20	0.23	31	a	89.12	6.50	0.01	0.11	2.93	0.03
	b	35.88	42.19	0.26	11.14	7.71	0.29		b	90.03	6.55	0.02	-	2.94	0.09
16	a	36.51	58.85	0.01	1.54	1.13	0.91	32	a	93.46	2.00	0.01	0.11	3.07	0.01
	b	36.35	58.16	0.03	1.84	1.24	1.66		b	93.50	2.02	0.02	-	3.13	0.08

a : valeurs évaluées 500°C

b : valeurs méthode des résines
sauf pour TiO_2

* : voie chimique (Nakazono)

** : absorption atomique

Tableau 7.13 : Contrôles des concentrations "évaluées 500°C"

Nous pouvons observer que les concentrations "évaluées 500°C" pour TiO_2 , CaCO_3 , K_2O , SiO_2 et MgO concordent de façon générale avec celles trouvées par la (ou les) méthode(s) de contrôle sauf dans le cas de la poudre étalon 23 ; seule une mauvaise préparation de la peinture correspondante permet de justifier de tels écarts.

Dans la poudre 28, le contrôle supplémentaire du dosage de MgO par absorption atomique a permis de confirmer la valeur "évaluée 500°C".

Excepté dans ce cas, *les teneurs obtenues* pour ces cinq majeurs peuvent constituer les *teneurs références* nécessaires à l'établissement de l'étalonnage.

Pour Al_2O_3 , on ne peut être aussi précis ; en effet les teneurs trouvées par la Technique des Résines se révèlent nettement en défaut par rapport à celles attendues pour onze des poudres (tableau 7.13). Les écarts relatifs observés peuvent atteindre 33 % pour ces étalons, tous caractérisés par des concentrations en TiO_2 supérieures à 20 % et des teneurs en kaolin et donc en Al_2O_3 relativement élevées.

Pour ces onze étalons, le tableau 7.14 présente la concentration en Al_2O_3 trouvée par Spectrométrie d'Absorption Atomique (Annexe 3-B ; Principe N° 2). Les teneurs obtenues, d'ailleurs supérieures dans la plupart des cas aux teneurs "évaluées 500°C", permettent de conclure à l'inefficacité de la Méthode des résines pour le dosage de cet oxyde.

Ce phénomène, non observé lors du contrôle des compositions du mica et du kaolin (voir Section V-2), aux teneurs en Al_2O_3 pourtant élevées, ne peut trouver son origine que dans la présence de TiO_2 . En sa présence, lors de la mise en solution, une fraction de Al_2O_3 pourrait se retrouver sous forme anionique. Ne pouvant ainsi être transférée sur la résine cationique, cette fraction de Al_2O_3 échappe à l'analyse.

	CONCENTRATIONS EN Al_2O_3 (%)			
	poudres étalons	évaluation 500°C	flux méthode des résines	absorption atomique
Tableau 7.14	9	12.73	11.95	13.47
Concentrations en Al_2O_3 de	10	11.16	10.18	12.01
11 poudres étalons	13	10.04	8.58	10.57
Mise en évidence du	15	9.20	7.71	9.94
dosage par défaut par la	17	12.32	10.21	13.16
Méthode des résines	19	7.48	5.74	8.26
	20	3.63	2.75	3.89
	22	6.92	4.59	7.60
	23	4.03	3.10	4.81
	24	10.47	6.98	10.64
	26	7.83	6.87	7.75

Le contrôle par Spectrométrie d'Absorption Atomique des teneurs Al_2O_3 en a été élargi aux autres poudres étalons (tableau 7.15).

Aucun réel désaccord entre les trois informations disponibles n'apparaît à l'examen de ce tableau pour les vingt et une poudres restantes.

En tenant compte des différents résultats comparatifs des tableaux 7.14 et 7.15, nous avons choisi de prendre pour *valeurs références* en Al_2O_3 les valeurs données par la Spectrométrie d'Absorption Atomique, de manière à assurer pour cet oxyde un étalonnage "homogène".

Tableau 7.15
 Contrôle des concentrations
 "évaluées 500°C" en Al₂O₃

poudres étalons	évaluation 500°C	CONCENTRATIONS EN Al ₂ O ₃ (%)	
		flux méthode des résines	absorption atomique
1	11.87	11.63	12.45
2	6.44	6.47	6.97
3	2.67	2.66	2.94
4	6.54	6.53	7.00
5	3.38	3.21	3.70
6	12.61	12.74	13.13
7	3.19	3.07	3.37
8	8.50	8.28	9.40
11	10.23	9.94	11.05
12	2.49	2.00	2.70
14	2.10	1.80	2.22
16	1.13	1.24	1.27
18	1.36	1.38	1.55
21	1.76	1.68	1.94
25	5.69	5.08	6.21
27	3.98	3.48	4.03
28	4.86	4.55	5.19
29	5.00	4.79	5.23
30	3.51	3.37	3.67
31	2.93	2.94	3.08
32	3.07	3.13	3.26

VII-2-1-2 CORRECTION DES EFFETS INTERELEMENTS

Pour chaque majeur, à partir des couples (intensités, concentrations références), l'optimisation de la correction des effets perturbateurs a été entreprise avec les trois phases développées pour l'étalonnage précédent, sans l'intervention d'une poudre moniteur.

Les résultats, à l'issue de la phase 1, sont rassemblés dans les tableaux 7.16 a et 7.16 b, pour les modèles à coefficients constants et à coefficients variables respectivement.

Compte tenu des critères de sélection préalablement définis, le perturbateur prépondérant peut être mis en évidence :

Majeur fluorescent	Perturbateur prépondérant
ZnO	TiO ₂
TiO ₂	CaCO ₃
CaCO ₃	SiO ₂
K ₂ O	SiO ₂
Al ₂ O ₃	TiO ₂
MgO	TiO ₂

A ce stade, pour SiO₂, il est difficile d'être précis ; avec le modèle à coefficients variables, TiO₂ est très influent, alors qu'il ne l'est pas dans le modèle à coefficients constants comparativement à CaCO₃.

Parmi les autres majeurs, ZnO et K₂O exceptés, l'intérêt de la considération de coefficients variables n'apparaît pas dans la mesure où les estimateurs σ et K demeurent quasiment inchangés.

Recherche des influences
prépondérantes
Phase 1

Tableau 7.16 a
Modèle à coefficients
constants

Oxydes ou carbonates		INFLUENCES ETUDIÉES							
		aucune	ZnO	TiO2	CaCO3	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
ZnO	α	-	-	1.021	-0.219	-81.725	-1.246	-2.029	-2.432
	σ	0.074	-	0.032	0.072	0.058	0.051	0.058	0.061
	K	0.105	-	0.048	0.102	0.074	0.074	0.078	0.096
TiO2	α	-	1.363	-	1.057	15.032	0.368	-0.052	0.836
	σ	4.689	4.754	-	0.770	4.662	4.557	4.776	4.600
	K	0.706	0.717	-	0.104	0.712	0.704	0.718	0.703
CaCO3	α	-	-11.981	-0.250	-	59.301	1.253	1.666	1.024
	σ	2.806	2.550	2.336	-	1.374	0.733	1.125	2.695
	K	0.412	0.390	0.353	-	0.210	0.120	0.181	0.389
K2O	α	-	13.802	0.094	-0.223	-	3.052	7.625	0.634
	σ	0.024	0.023	0.024	0.022	-	0.019	0.018	0.024
	K	0.062	0.062	0.063	0.061	-	0.053	0.051	0.063
SiO2	α	-	17.840	0.180	-0.246	16.092	-	0.647	1.097
	σ	0.861	0.723	0.742	0.508	0.859	-	0.833	0.780
	K	0.250	0.220	0.229	0.173	0.247	-	0.239	0.231
Al2O3	α	-	19.511	0.471	-0.389	-53.907	0.254	-	1.611
	σ	0.786	0.715	0.491	0.357	0.759	0.784	-	0.690
	K	0.272	0.253	0.162	0.122	0.261	0.276	-	0.255
MgO	α	-	11.707	0.253	-0.221	14.513	0.106	0.324	-
	σ	0.311	0.294	0.228	0.221	0.306	0.315	0.308	-
	K	0.171	0.165	0.149	0.147	0.171	0.173	0.172	-

Tableau 7.16 b
Modèle à coefficients
variables

Oxydes ou carbonates		INFLUENCES ETUDIÉES							
		aucune	ZnO	TiO2	CaCO3	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
TiO2	$\alpha 0$	-	63.914	-	0.999	pas de	1.108	2.912	3.414
	$\alpha 1$	-	-88.598	-	0.165	conver	-1.653	-9.032	-5.948
	σ	4.689	4.187	-	0.769	-gence	4.717	4.141	4.671
CaCO3	$\alpha 0$	-	12.699	-0.003	-	55.444	1.079	1.537	1.667
	$\alpha 1$	-	-63.858	-0.722	-	9.028	0.475	0.305	-1.549
	σ	2.806	2.419	2.075	-	1.403	0.729	1.153	2.692
SiO2	$\alpha 0$	-	4.638	-0.052	-0.366	-75.262	-	-1.586	-2.041
	$\alpha 1$	-	106.156	2.737	1.072	443.194	-	9.878	17.741
	σ	0.861	0.712	0.447	0.432	0.753	-	0.744	0.655
Al2O3	$\alpha 0$	-	1.800	0.312	-0.245	-25.724	1.015	-	0.243
	$\alpha 1$	-	231.630	2.377	-1.868	-171.727	-6.329	-	17.244
	σ	0.786	0.717	0.470	0.302	0.773	0.777	-	0.685
MgO	$\alpha 0$	-	11.751	0.212	-0.170	3.199	0.166	0.102	-
	$\alpha 1$	-	-0.847	0.954	-1.158	245.909	-0.823	4.708	-
	σ	0.311	0.299	0.231	0.222	0.304	0.321	0.308	-
	K	0.171	0.168	0.151	0.146	0.174	0.176	0.175	-

Après développement de la phase 2 (tableau 7.17), la correction optimale des effets interéléments ne peut être envisagée, sauf dans le cas de K_2O , sans la prise en compte d'influences "doubles" :

Majeur fluorescent -----	Corrections optimales par : -----
* modèle à coefficients constants	
ZnO	$TiO_2 + CaCO_3$
K_2O	SiO_2
* modèle à coefficients variables	
TiO_2	$CaCO_3 + SiO_2$
$CaCO_3$	$SiO_2 + Al_2O_3$
Al_2O_3	$TiO_2 + MgO$
MgO	$TiO_2 + SiO_2$

Tableau 7.17
Recherche des
influences prépondérantes
Phase 2

Oxydes ou carbonate	----- INFLUENCES ETUDIEES -----			
modèle à α fixes -----				
		TiO_2	$CaCO_3$	$TiO_2 + CaCO_3$
ZnO	σ	0.032	0.072	0.004
	K	0.048	0.102	0.006
		SiO_2	Al_2O_3	$SiO_2 + Al_2O_3$
K_2O	σ	0.019	0.018	0.018
	K	0.053	0.051	0.050
----- modèle à α variables -----				
		$CaCO_3$	SiO_2	$CaCO_3 + SiO_2$
TiO_2	σ	0.769	4.717	0.534
	K	0.104	0.706	0.077
		SiO_2	Al_2O_3	$SiO_2 + Al_2O_3$
$CaCO_3$	σ	0.729	1.153	0.476
	K	0.112	0.183	0.085
		TiO_2	MgO	$TiO_2 + MgO$
Al_2O_3	σ	0.470	0.685	0.222
	K	0.160	0.255	0.082
		TiO_2	SiO_2	$TiO_2 + SiO_2$
MgO	σ	0.231	0.321	0.227
	K	0.151	0.176	0.150

Le résultat relatif à SiO_2 n'apparaît pas dans le tableau 7.17. En effet, quelles que soient les combinaisons de doubles corrections testées, les estimateurs σ et K ne peuvent être minimisés. En aucun cas l'estimateur K ne devient inférieur à 0.15.

Tableau 7.18
Recherche des influences
prépondérantes
Phase 3

Oxydes ou carbonate		Poudres étalons supprimées	PARAMETRES DE REGRESSION	
fluorescents	correcteurs			
modèle à α fixes				
ZnO	TiO ₂ + CaCO ₃	aucune	α TiO ₂ α CaCO ₃	2.895 1.371
			σ K	0.004 0.006
K ₂ O	SiO ₂	1:23:25	α SiO ₂	2.809
			σ K	0.013 0.046
SiO ₂	TiO ₂ + Al ₂ O ₃ + MgO	1:11:19 23:26	α TiO ₂ α Al ₂ O ₃ α MgO	0.328 1.366 1.757
			σ K	0.252 0.125
modèle à α variables				
TiO ₂	CaCO ₃ + SiO ₂	16:17:23 25:26	α_0 CaCO ₃ α_1 CaCO ₃ α_0 SiO ₂ α_1 SiO ₂	0.976 0.240 0.081 0.230
			σ K	0.243 0.038
				* 0.347 0.052
CaCO ₃	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	1:6:7:9 18:23	α_0 SiO ₂ α_1 SiO ₂ α_0 Al ₂ O ₃ α_1 Al ₂ O ₃	0.877 0.197 0.250 0.863
			σ K	0.293 0.064
				* 0.387 0.085
Al ₂ O ₃	TiO ₂ + MgO	2:8:10:26	α_0 TiO ₂ α_1 TiO ₂ α_0 MgO α_1 MgO	0.551 0.992 2.185 2.155
			σ K	0.147 0.063
				* 0.146 0.063
MgO	TiO ₂ + SiO ₂	4:16:18:30	α_0 TiO ₂ α_1 TiO ₂ α_0 SiO ₂ α_1 SiO ₂	0.459 -1.267 0.529 -2.582
			σ K	0.119 0.074
				* 0.135 0.080

* résultats modèle à α fixes

Le cas de SiO_2 reste d'ailleurs problématique après l'application de la phase 3 (tableau 7.18). Les corrections par TiO_2 , Al_2O_3 et MgO , après suppression de cinq poudres étalons, ne réduisent que très faiblement les estimateurs dont les valeurs traduisent l'inadmissibilité de la régression.

Scinder l'étalonnage s'est révélé également sans succès.

La multiplicité minérale de SiO_2 : pigment, talc et kaolin pourrait être à l'origine de ces difficultés.

Comme pour l'étalonnage antérieur, la valeur de K reste légèrement supérieure à la valeur requise de 0.05 pour CaCO_3 (CaO précédemment) et MgO . Pour les autres majeurs, les valeurs observées traduisent l'efficacité des corrections.

L'apport des coefficients variables se révèle particulièrement indispensable pour TiO_2 , CaCO_3 et MgO .

$$C(\text{ZnO}) = (0.0152 I(\text{ZnO}) - 0.0085) \quad [1 + 2.895 C(\text{TiO}_2) / 100 + 1.371 C(\text{CaCO}_3) / 100]$$

$$C(\text{TiO}_2) = (0.3327 I(\text{TiO}_2) - 0.0519) \quad [1 + (0.976 + 0.240 C(\text{TiO}_2) / 100) \times C(\text{CaCO}_3) / 100 + (0.081 + 0.230 C(\text{TiO}_2) / 100) \times C(\text{SiO}_2) / 100]$$

$$C(\text{CaCO}_3) = (0.5495 I(\text{CaCO}_3) - 0.5039) \quad [1 + (0.877 + 0.197 C(\text{CaCO}_3) / 100) \times C(\text{SiO}_2) / 100 + (0.250 + 0.863 C(\text{CaCO}_3) / 100) \times C(\text{Al}_2\text{O}_3) / 100]$$

$$C(\text{K}_2\text{O}) = (0.0464 I(\text{K}_2\text{O}) - 0.0038) \quad [1 + 2.809 C(\text{SiO}_2) / 100]$$

$$C(\text{SiO}_2) = (1.5234 I(\text{SiO}_2) - 0.2605) \quad [1 + 0.328 C(\text{TiO}_2) / 100 + 1.366 C(\text{Al}_2\text{O}_3) / 100 + 1.757 C(\text{MgO}) / 100]$$

$$C(\text{Al}_2\text{O}_3) = (1.5514 I(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.0635) \quad [1 + (0.551 + 0.992 C(\text{Al}_2\text{O}_3) / 100) \times C(\text{TiO}_2) / 100 + (2.185 + 2.155 C(\text{Al}_2\text{O}_3) / 100) \times C(\text{MgO}) / 100]$$

$$C(\text{MgO}) = (14.5611 I(\text{MgO}) + 0.0496) \quad [1 + (0.459 - 1.267 C(\text{MgO}) / 100) \times C(\text{TiO}_2) / 100 + (0.529 - 2.582 C(\text{MgO}) / 100) \times C(\text{SiO}_2) / 100]$$

Tableau 7.19 : Equations de calibrage

Les équations de calibrage qui font l'objet du tableau 7.19 ont permis la réalisation du tableau 7.20 dans lequel sont comparées les concentrations références et les concentrations calculées. Comme pour l'étalonnage précédent, les figures 7.15 à 7.21 présentent, pour chaque majeur, les concentrations références et les concentrations "fluorescence X", apparentes et calculées. L'ampleur des corrections établies est ici de nouveau vérifiée. Hormis dans le cas de SiO₂, les différentes concentrations calculées font l'illustration de l'efficacité de la méthode.

Poudres étalons	CONCENTRATIONS (%)													
	ZnO		TiO ₂		CaCO ₃		K ₂ O		SiO ₂		Al ₂ O ₃		MgO	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	-	-	4.55	4.44	68.19	66.91*	0.36	0.31*	16.07	15.69*	12.61	12.45	0.42	0.46
2	-	-	6.87	6.93	71.34	70.82	0.17	0.15	11.69	11.76	6.61	6.97*	3.22	3.09
3	-	-	8.26	8.46	74.32	74.27	0.05	0.04	8.26	8.48	2.74	2.94	4.44	4.41
4	-	-	9.90	9.84	62.77	62.46	0.15	0.14	13.89	13.64	6.94	7.00	5.65	5.26*
5	-	-	12.59	12.66	54.57	54.64	0.04	0.05	16.25	16.25	3.48	3.70	9.87	9.93
6	-	-	15.06	15.14	48.70	49.11*	0.34	0.33	18.90	18.89	13.29	13.13	3.39	3.38
7	-	-	18.38	18.25	70.66	72.11*	0.09	0.08	5.09	4.78	3.36	3.37	0.38	0.39
8	-	-	20.60	20.53	45.73	46.12	0.19	0.18	16.25	16.37	8.93	9.40*	6.06	6.29
9	0.25	0.25	23.76	23.54	35.64	36.73*	0.33	0.33	20.93	20.66	13.61	13.47	4.83	4.71
10	-	-	26.98	27.07	36.78	37.25	0.29	0.30	19.11	19.33	11.61	12.01*	3.58	3.62
11	-	-	28.65	28.66	31.86	31.91	0.23	0.25	19.48	20.03*	10.84	11.05	7.17	7.21
12	-	-	30.41	30.37	52.61	52.37	0.04	0.04	8.80	8.94	2.65	2.70	4.05	3.95
13	-	-	32.38	32.64	39.01	39.21	0.27	0.27	15.89	15.81	10.44	10.57	1.61	1.69
14	-	-	34.08	34.00	54.03	54.61	0.05	0.06	6.40	6.07	2.21	2.22	2.10	2.04
15	0.38	0.38	36.06	35.88	42.24	42.19	0.24	0.26	11.03	11.14	9.71	9.94	0.29	0.29
16	0.38	0.39	35.94	36.35*	58.03	58.16	0.01	0.03	1.48	1.84	1.27	1.27	1.06	1.66*
17	0.42	0.42	38.87	39.47*	18.35	18.19	0.30	0.30	21.46	21.39	13.25	13.16	6.05	5.98
18	0.43	0.43	40.33	40.60	52.80	53.71*	0.02	0.02	2.30	2.68	1.54	1.55	1.64	1.39*
19	0.47	0.46	43.62	43.51	27.37	27.11	0.16	0.16	14.30	14.72*	8.09	8.26	5.32	5.25
20	-	-	47.23	47.00	30.02	30.11	0.07	0.04	12.88	13.00	3.68	3.89	5.21	5.16
21	0.51	0.51	48.05	48.00	43.33	43.37	0.02	0.02	3.81	3.56	2.03	1.94	2.59	2.67
22	0.53	0.54	49.87	50.00	12.29	12.12	0.11	0.11	18.54	18.64	7.62	7.60	9.29	9.18
23	-	-	46.51	48.64*	19.04	19.78*	0.21	0.17*	13.39	12.72*	4.79	4.81	9.21	9.29
24	-	-	56.43	56.80	15.34	15.19	0.28	0.28	15.69	15.88	10.84	10.64	0.21	0.27
25	-	-	61.47	60.55*	21.82	22.09	0.10	0.14*	8.24	8.05	6.15	6.21	3.38	3.66
26	-	-	66.05	65.19*	17.58	17.61	0.16	0.18	7.73	6.90*	8.42	7.75*	0.76	0.81
27	-	-	72.23	71.75	9.83	9.62	0.09	0.09	10.49	10.47	3.96	4.03	1.93	2.09
28	0.82	0.82	76.50	76.40	7.19	7.41	0.08	0.09	7.21	7.56	5.09	5.19	2.56	2.34
29	0.87	0.87	80.86	81.38	5.11	4.96	0.09	0.09	5.90	6.18	5.31	5.23	1.29	1.23
30	-	-	86.70	86.40	2.43	2.53	0.03	0.05	4.25	3.73	3.81	3.67	3.14	2.36*
31	-	-	89.77	90.03	6.94	6.55	0.02	0.02	-	-	3.12	3.08	0.10	0.09
32	0.01	0.01	93.62	93.50	1.92	2.02	0.03	0.02	-	-	3.30	3.26	0.11	0.08

a : concentrations calculées
 * : peinture étalon supprimée dans la régression

b: concentrations reference
 - évaluation 500°C pour ZnO
 - méthode des résines pour TiO₂, CaCO₃, SiO₂,
 K₂O et MgO (sauf étalon 28, absorption atomique)
 - absorption atomique pour Al₂O₃

Tableau 7.20 : Résultat de l'étalonnage
 Comparaison :
 a) concentrations calculées d'après les équations établies (tableau 7.19)
 b) concentrations références

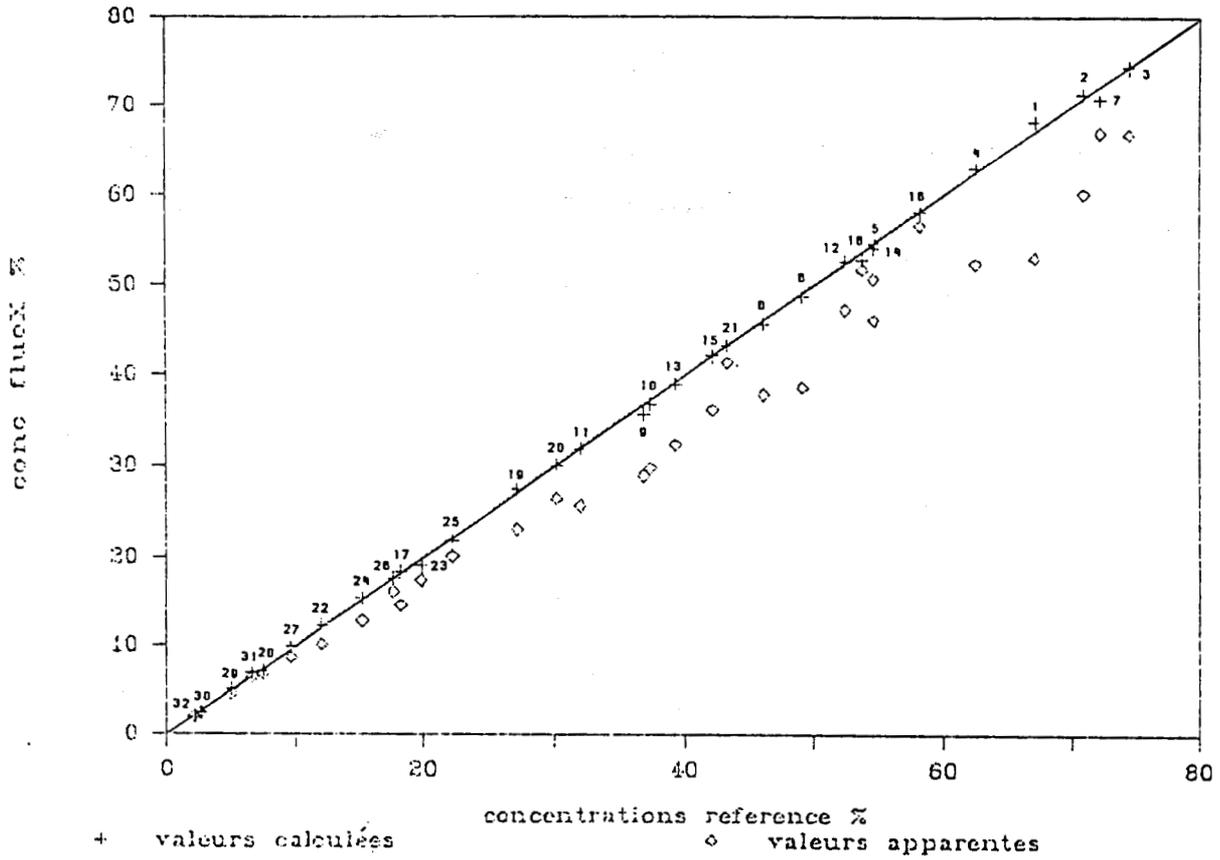


Figure 7.17 : Dosage de CaCO_3 - Modèle à coefficients variables

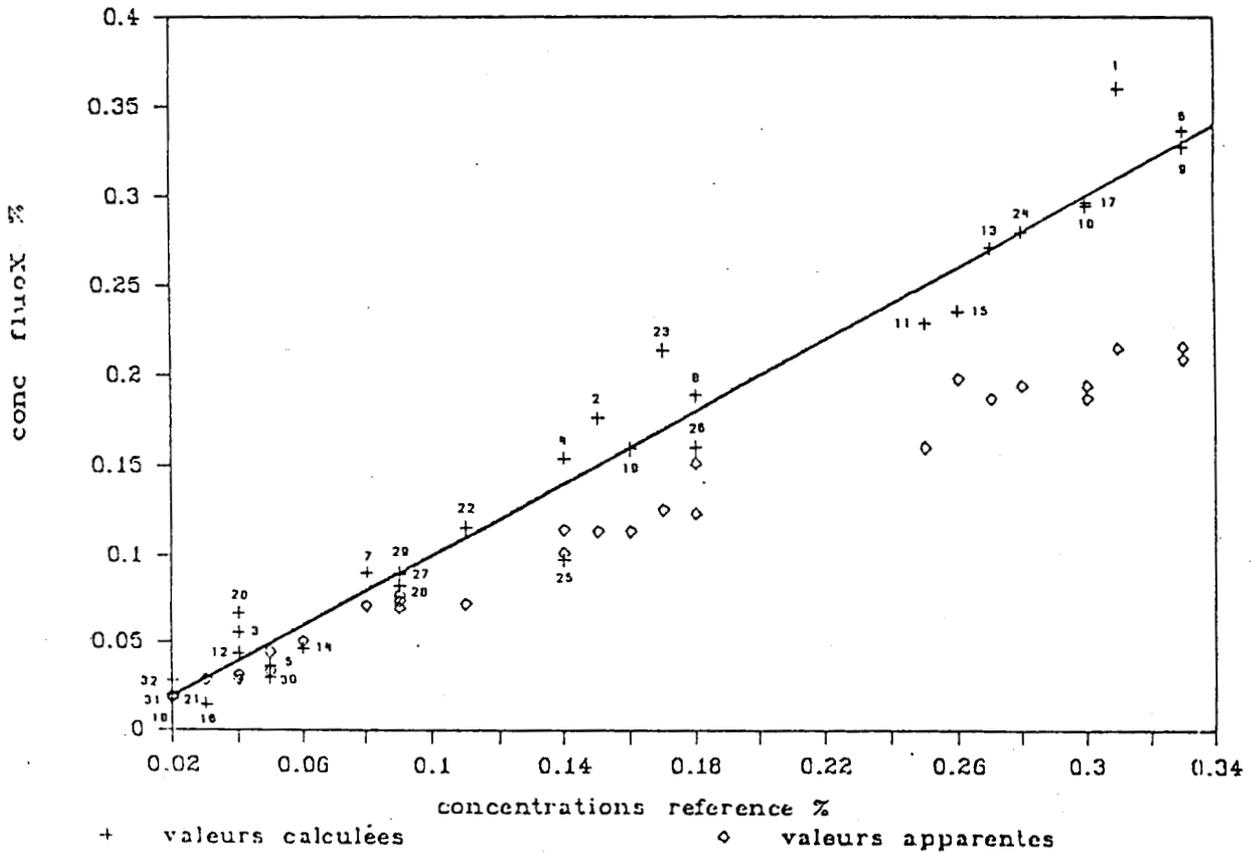


Figure 7.18 : Dosage de K_2O - Modèle à coefficients constants

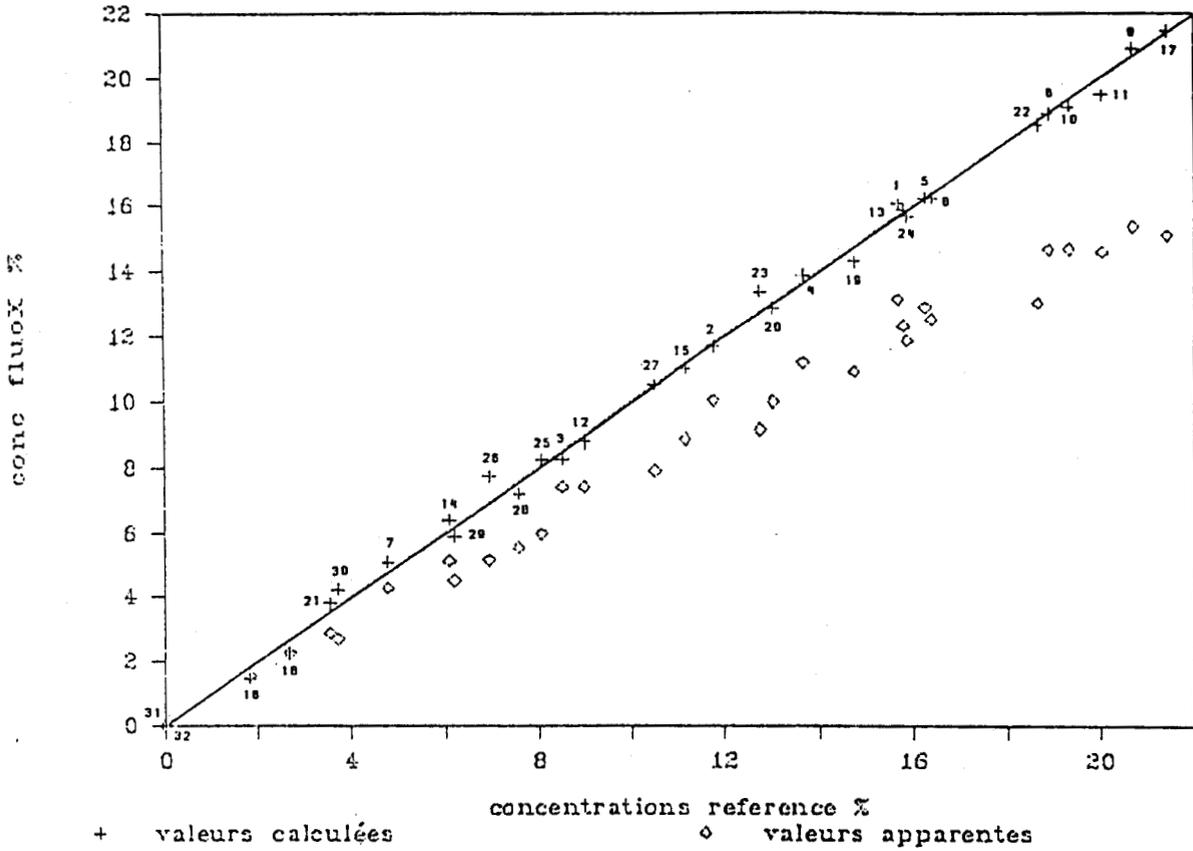


Figure 7.19 : Dosage de SiO_2 - Modèle à coefficients constants

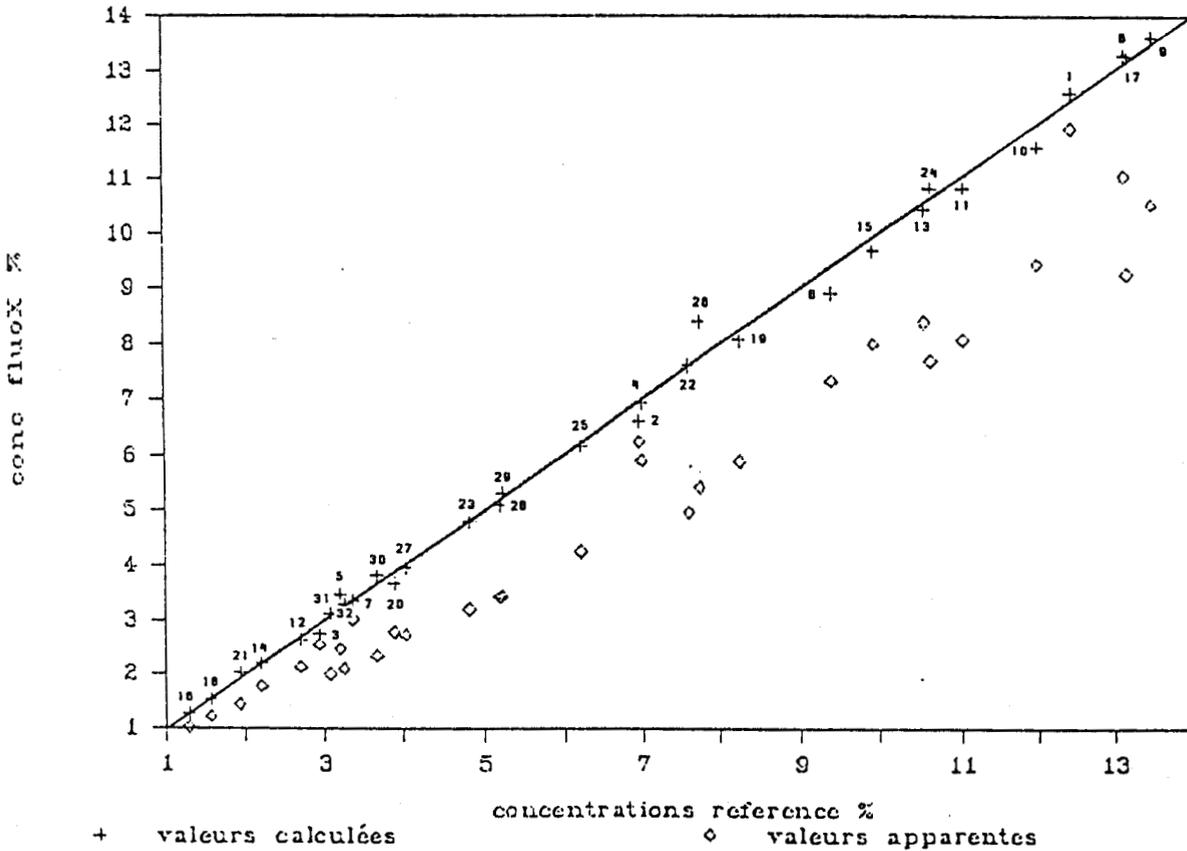


Figure 7.20 : Dosage de Al_2O_3 - Modèle à coefficients variables

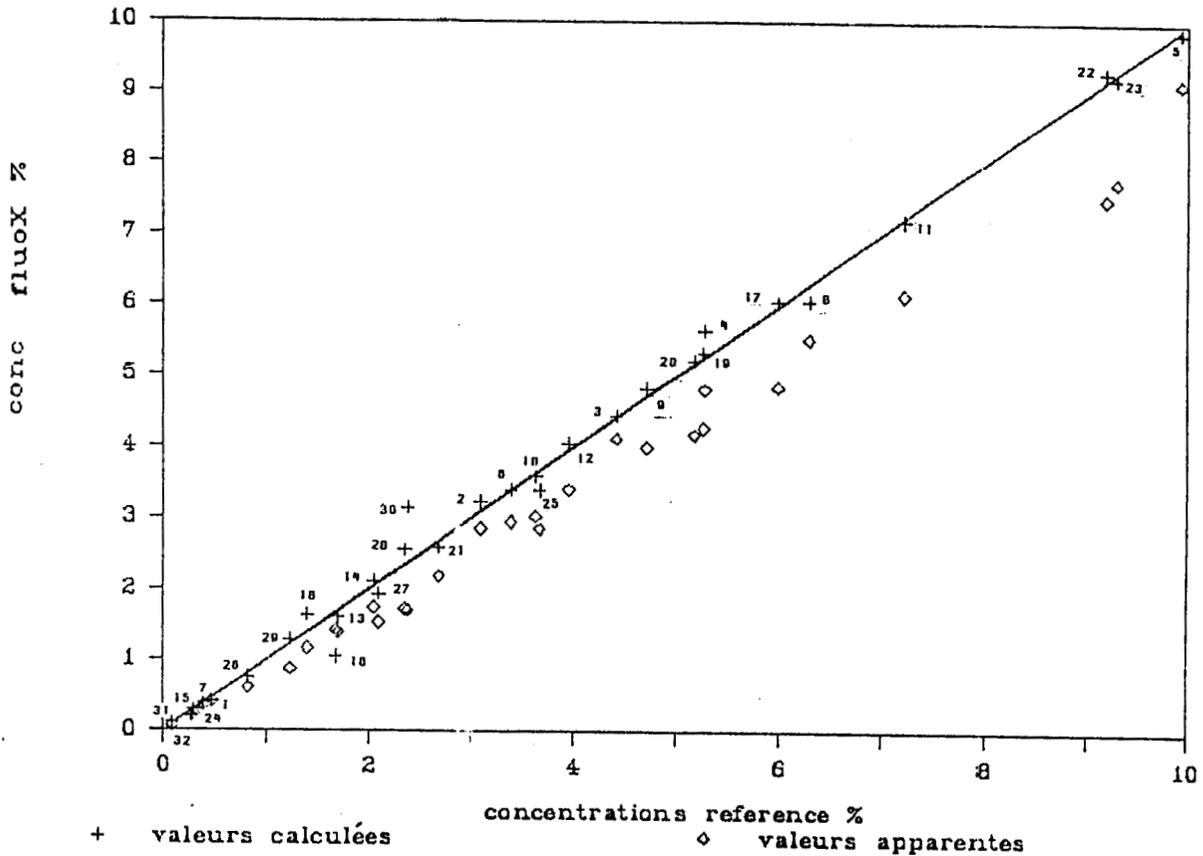


Figure 7.21 : Dosage de MgO - Modèle à coefficients variables

VII-2-2 CONTROLE DE L'ETALONNAGE

Deux phases de contrôle sont instaurées pour apprécier la validité des paramètres de régression pour le dosage des majeurs dans des peintures caractérisées par l'absence de dolomie.

La première phase consiste, comme pour l'étalonnage précédent, à examiner les résultats obtenus sur des peintures contrôles synthétiques, élaborées à partir des mêmes minéraux que ceux utilisés dans les peintures étalons.

La seconde phase, avec le dosage de peintures acquises sur le Marché Européen, a pour objectif principal de mettre en évidence les limites d'applicabilité de la méthode, éventuellement engendrées par la présence de charges commerciales aux caractéristiques très différentes : compositions minéralogiques, granulométrie, dureté,

VII-2-2-1 DOSAGE DANS DES PEINTURES SYNTHETIQUES

Dix huit peintures aux compositions minérales avant calcination à 500°C très diverses (tableau 7.21) ont été synthétisées à partir des minéraux sélectionnés pour l'établissement de l'étalonnage.

Tableau 7.21
Compositions minérales
des peintures contrôles
avant calcination à 500°C

Peintures contrôles	COMPOSITIONS MINÉRALES (%)					
	PIGMENTS			CARBONATES	SILICATES	
	RXL	RCR2	RHD2	calcite	talc	kaolin
1	7.50	-	-	65.00	5.00	22.50
2	-	10.00	-	59.00	-	31.00
3	15.50	-	-	37.50	22.00	25.00
4	-	-	22.00	74.50	3.50	-
5	-	26.50	-	55.50	11.00	7.00
6	-	-	26.50	55.50	11.00	7.00
7	34.00	-	-	45.50	13.00	7.50
8	-	-	34.00	28.00	17.50	20.50
9	-	43.00	-	54.50	2.50	-
10	-	-	43.00	54.50	2.50	-
11	55.50	-	-	26.50	6.50	11.50
12	-	58.00	-	10.00	32.00	-
13	-	-	58.00	10.00	32.00	-
14	75.50	-	-	15.00	9.50	-
15	-	-	74.50	18.50	-	7.00
16	-	-	85.00	6.50	8.50	-
17	-	92.00	-	8.00	-	-
18	-	-	95.00	5.00	-	-

Les concentrations "évaluées 500°C" correspondantes sont précisées dans le tableau 7.22.

Tableau 7.22
Concentrations
"évaluées 500°C"
des majeurs

Poudres contrôles	CONCENTRATIONS (%)						
	ZnO	TiO2	CaCO3	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
1	-	6.38	66.32	0.26	14.14	9.46	2.00
2	0.11	9.68	60.71	0.35	15.35	12.31	0.33
3	-	13.33	38.80	0.29	24.70	12.45	7.61
4	-	20.83	73.96	0.01	1.82	1.04	1.45
5	0.27	25.04	55.86	0.09	9.12	4.32	3.86
6	-	25.38	55.77	0.09	8.80	4.52	3.85
7	-	28.62	46.03	0.10	13.12	5.46	4.49
8	-	33.21	28.78	0.24	18.71	10.65	6.00
9	0.43	40.29	54.34	0.01	1.83	1.27	1.05
10	-	40.80	54.21	0.01	1.34	1.59	1.05
11	-	47.08	27.02	0.15	13.89	7.31	2.30
12	0.59	54.97	10.32	0.02	16.39	4.34	10.55
13	-	55.61	10.28	0.02	15.67	4.77	10.51
14	0.01	63.49	15.21	0.03	11.54	3.96	3.19
15	0.01	71.48	18.61	0.09	3.45	5.01	0.10
16	-	81.15	6.57	0.01	4.23	3.45	2.80
17	0.94	86.85	8.03	0.01	1.16	2.20	0.04
18	-	90.57	5.00	0.01	0.11	2.98	0.02

Pour chaque poudre contrôle, l'application des équations de calibrage (tableau 7.19) permet d'aboutir aux concentrations calculées des sept majeurs. Celles-ci sont comparées aux concentrations "évaluées 500°C" dans le tableau 7.23 et sur les figures 7.22 à 7.28.

Pour ZnO, CaCO₃, K₂O et MgO, les concentrations calculées s'écartent peu de celles utilisées en référence.

Par contre, dans le cas de TiO₂, des écarts absolus importants peuvent être observés sur toute la gamme de travail.

On peut également remarquer que Al_2O_3 est toujours dosé par excès, principalement aux fortes concentrations, ceci est en relation avec le fait que les teneurs références définies pour l'étalonnage étaient pratiquement toujours plus fortes que les teneurs "évaluées 500°C".

Les résultats obtenus pour SiO_2 , peintures 12 et 13 exceptées, se révèlent acceptables, malgré les problèmes soulevés lors de l'établissement de l'étalonnage.

Peintures contrôles	CONCENTRATIONS (%)													
	ZnO		TiO2		CaCO3		K2O		SiO2		Al2O3		MgO	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	-	-	6.69	6.38	67.91	66.32	0.27	0.26	14.56	14.14	9.91	9.46	2.19	2.00
2	0.10	0.11	10.16	9.68	61.11	60.71	0.36	0.35	15.81	15.35	12.79	12.31	0.40	0.33
3	-	-	13.94	13.33	38.51	38.80	0.32	0.29	25.29	24.70	13.47	12.45	7.59	7.61
4	-	-	19.67	20.83	72.91	73.96	0.01	0.01	1.49	1.82	1.10	1.04	1.49	1.45
5	0.26	0.27	24.77	25.04	55.70	55.86	0.09	0.09	9.32	9.12	4.52	4.32	4.29	3.86
6	-	-	25.91	25.38	55.30	55.77	0.09	0.09	8.73	8.80	4.76	4.52	4.18	3.85
7	-	-	29.80	28.62	45.84	46.03	0.12	0.10	13.56	13.12	5.92	5.46	4.78	4.49
8	-	-	33.96	33.21	28.47	28.78	0.24	0.24	19.02	18.71	11.71	10.65	6.15	6.00
9	0.43	0.43	40.36	40.29	53.08	54.34	0.01	0.01	1.88	1.83	1.43	1.27	1.28	1.05
10	-	-	41.67	40.80	53.20	54.21	0.02	0.01	1.25	1.34	1.80	1.59	1.27	1.05
11	-	-	47.95	47.08	26.99	27.02	0.18	0.15	13.67	13.89	7.46	7.31	2.16	2.30
12	0.58	0.59	54.99	54.97	10.36	10.32	0.03	0.02	17.25	16.39	4.66	4.34	10.49	10.55
13	-	-	56.26	55.61	10.22	10.28	0.03	0.02	16.48	15.67	5.42	4.77	10.50	10.51
14	-	0.01	64.68	63.49	15.13	15.21	0.08	0.03	11.22	11.54	3.98	3.96	2.79	3.19
15	-	0.01	73.00	71.48	18.94	18.61	0.08	0.09	3.23	3.45	5.32	5.01	0.18	0.10
16	-	-	82.34	81.15	6.63	6.57	0.03	0.01	4.31	4.23	3.81	3.45	3.23	2.80
17	0.94	0.94	87.08	86.85	8.48	8.03	0.02	0.01	1.20	1.16	2.30	2.20	0.13	0.04
18	-	-	91.19	90.57	5.33	5.00	0.02	0.01	0.01	0.11	3.21	2.98	0.12	0.02

a : concentrations calculées b : concentrations évaluées 500°C

Tableau 7.23 : Contrôle de l'étalonnage
Comparaison :
a) concentrations calculées avec la méthode développée
b) concentrations évaluées" 500°C"

Tableau 7.24
Contrôle des résultats
pour trois des
peintures synthétiques

Poudres contrôles		CONCENTRATIONS (%)						
		ZnO	TiO2	CaCO3	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
3	a	-	13.33	38.80	0.29	24.70	12.45	7.61
	b	-	13.72	39.41	0.31	24.98	12.64	7.78
	c	-	13.94	38.51	0.32	25.29	13.47	7.59
						* 13.18		
12	a	0.59	54.97	10.32	0.02	16.39	4.34	10.55
	b	ND	54.86	10.48	0.01	17.10	4.16	10.58
	c	0.58	54.99	10.36	0.03	17.25	4.66	10.49
						* 4.70		
16	a	-	81.15	6.57	0.01	4.23	3.45	2.80
	b	-	82.02	6.57	0.02	4.30	3.54	2.67
	c	-	82.34	6.63	0.03	4.31	3.81	3.23
						* 3.37		

a : concentrations évaluées 500°C
b : concentrations - méthode des résines
c : concentrations calculées - notre méthode
* : dosage par absorption atomique
ND : non déterminée

Pour s'affranchir des imprécisions liées aux concentrations "évaluées 500°C" et ainsi juger de l'efficacité réelle de la méthode développée, la technique des résines a été appliquée au dosage des majeurs, ZnO et TiO₂ exceptés, pour trois des poudres contrôles. Le tableau 7.24 rassemble pour ces trois poudres, les trois concentrations disponibles pour chaque majeur.

Pour TiO₂ et SiO₂, on peut remarquer que les concentrations calculées sont tout à fait en accord avec celles trouvées par la technique de contrôle, et conclure que les écarts précédemment signalés pour ces deux oxydes n'étaient dûs qu'aux concentrations "évaluées 500°C" insuffisamment précises.

Pour Al₂O₃, le contrôle supplémentaire par Spectrométrie d'Absorption Atomique confirme les teneurs calculées.

L'analyse chimique de cette série de peintures synthétiques dont les compositions minérales s'écartent de celles des étalons donne des résultats satisfaisants.

Cette *première phase de contrôle* fait bien l'illustration de l'*applicabilité de la méthode* dans le cas de *natures de charges minérales* et de *pigments identiques* pour les *peintures étalons* et les *peintures analysées*.

L'extension à des natures de charges différentes fait l'objet de la seconde phase de contrôle.

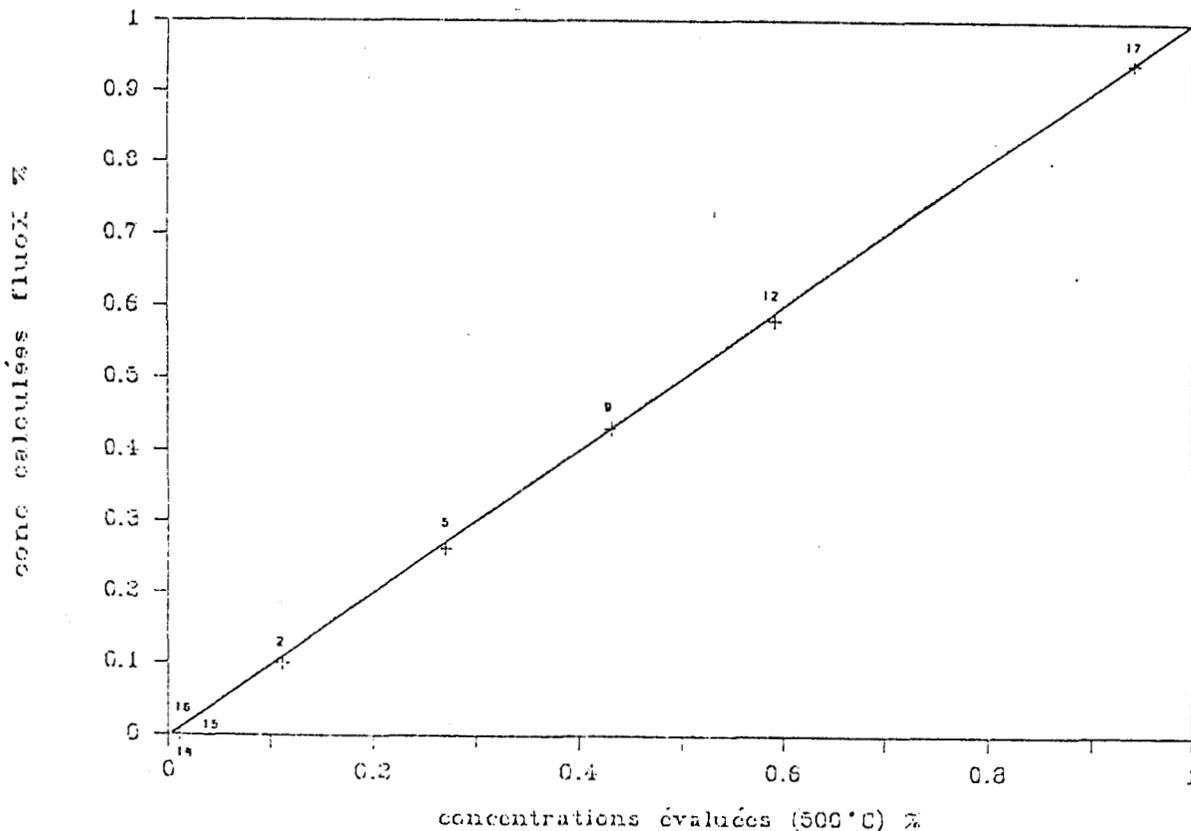


Figure 7.22 : Dosage de ZnO dans les peintures contrôles synthétiques

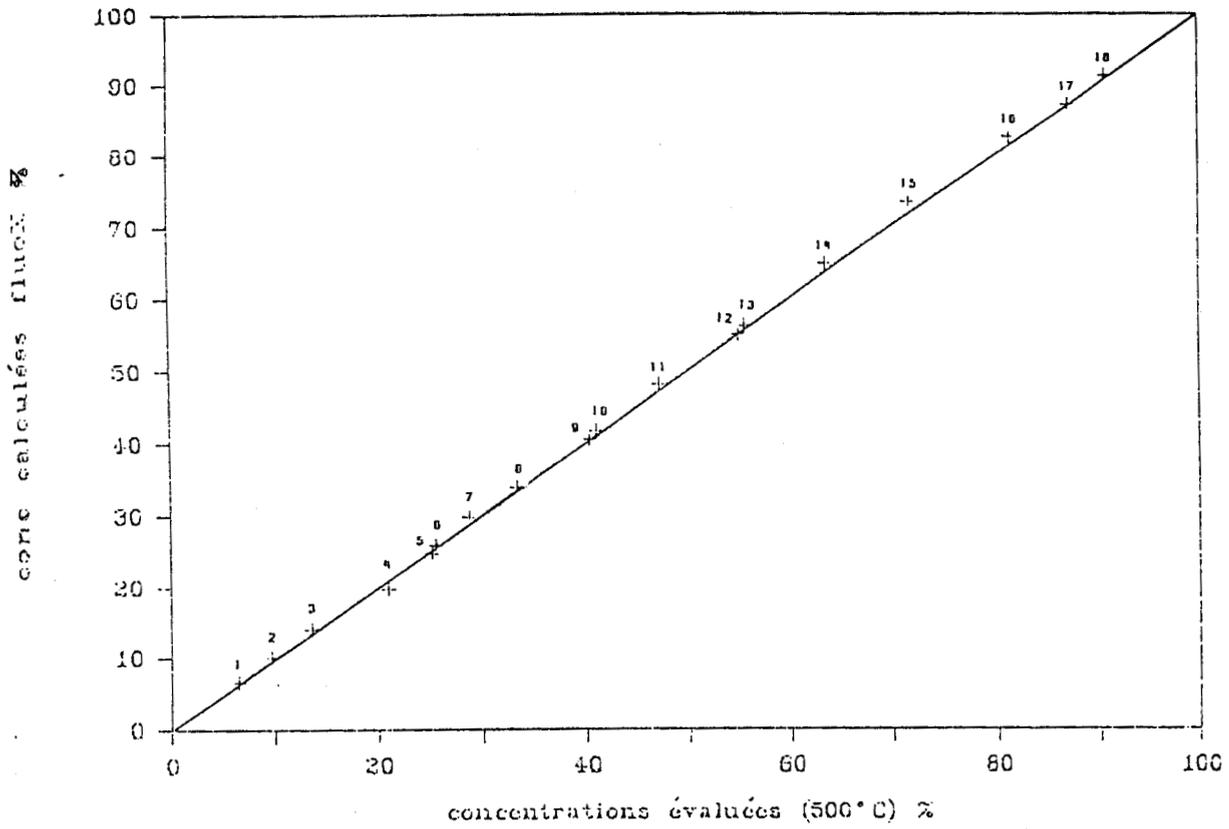


Figure 7.23 : Dosage de TiO_2 dans les peintures contrôles synthétiques

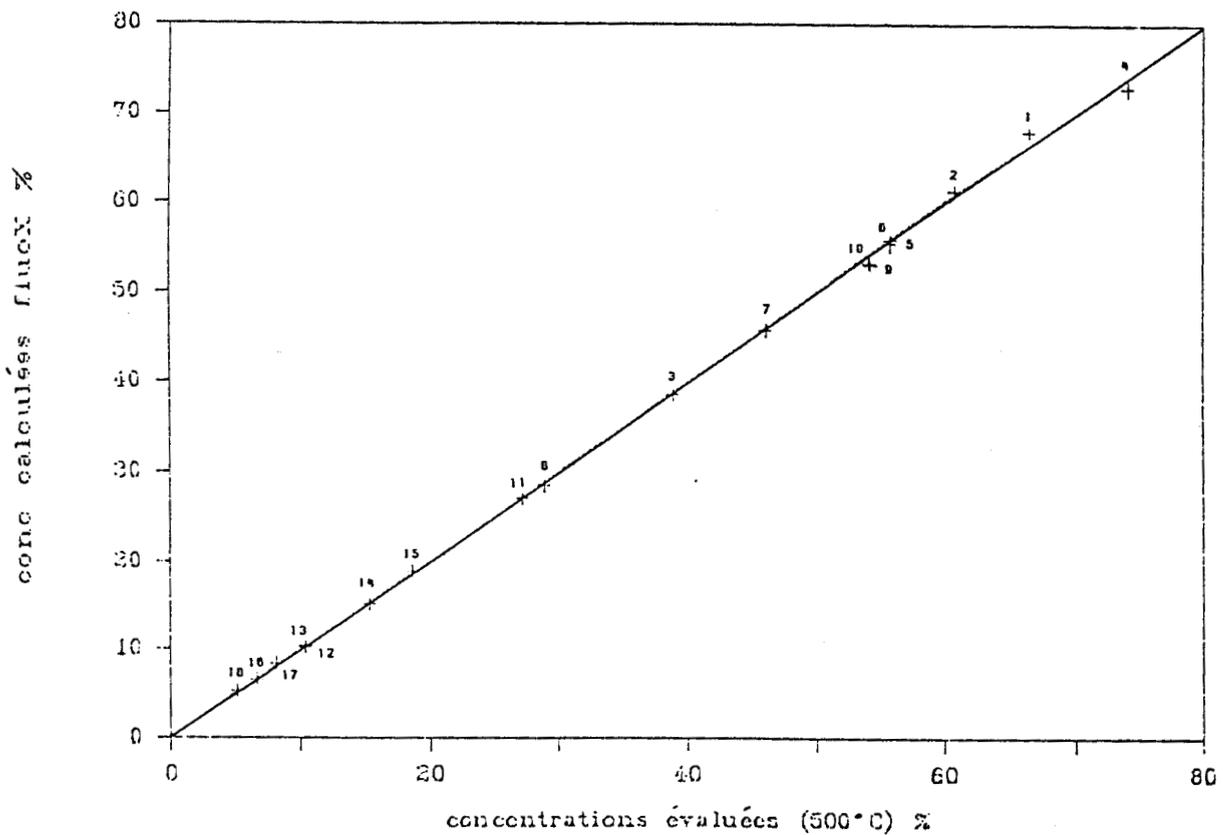


Figure 7.24 : Dosage de CaCO_3 dans les peintures contrôles synthétiques

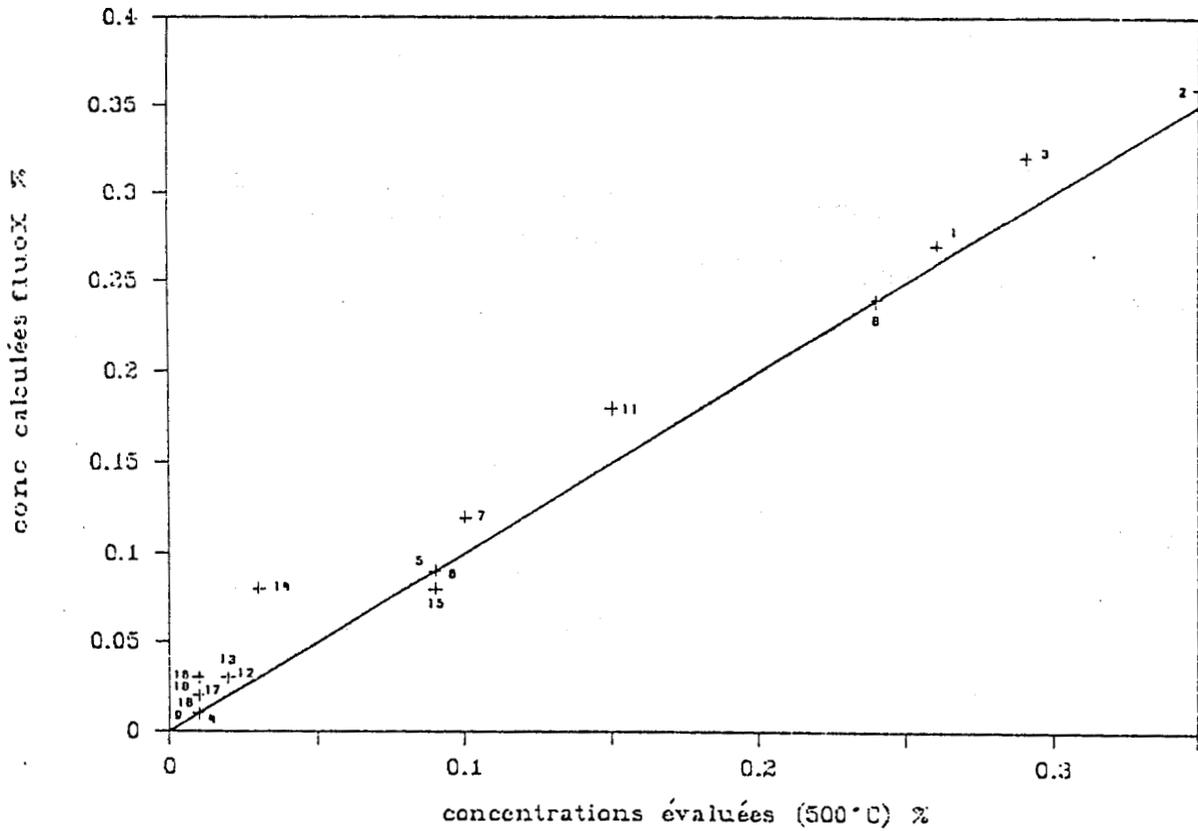


Figure 7.25: Dosage de K₂O dans les peintures contrôles synthétiques

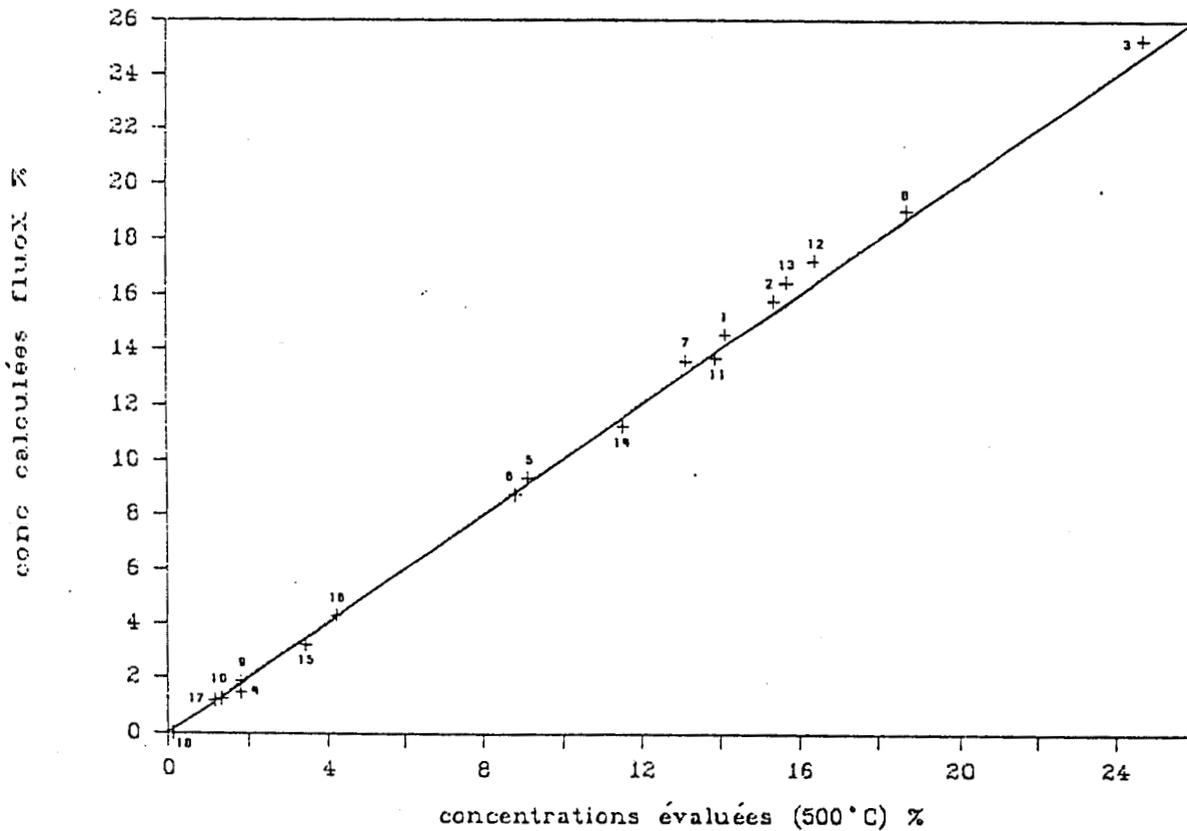


Figure 7.26 : Dosage de SiO₂ dans les peintures contrôles synthétiques

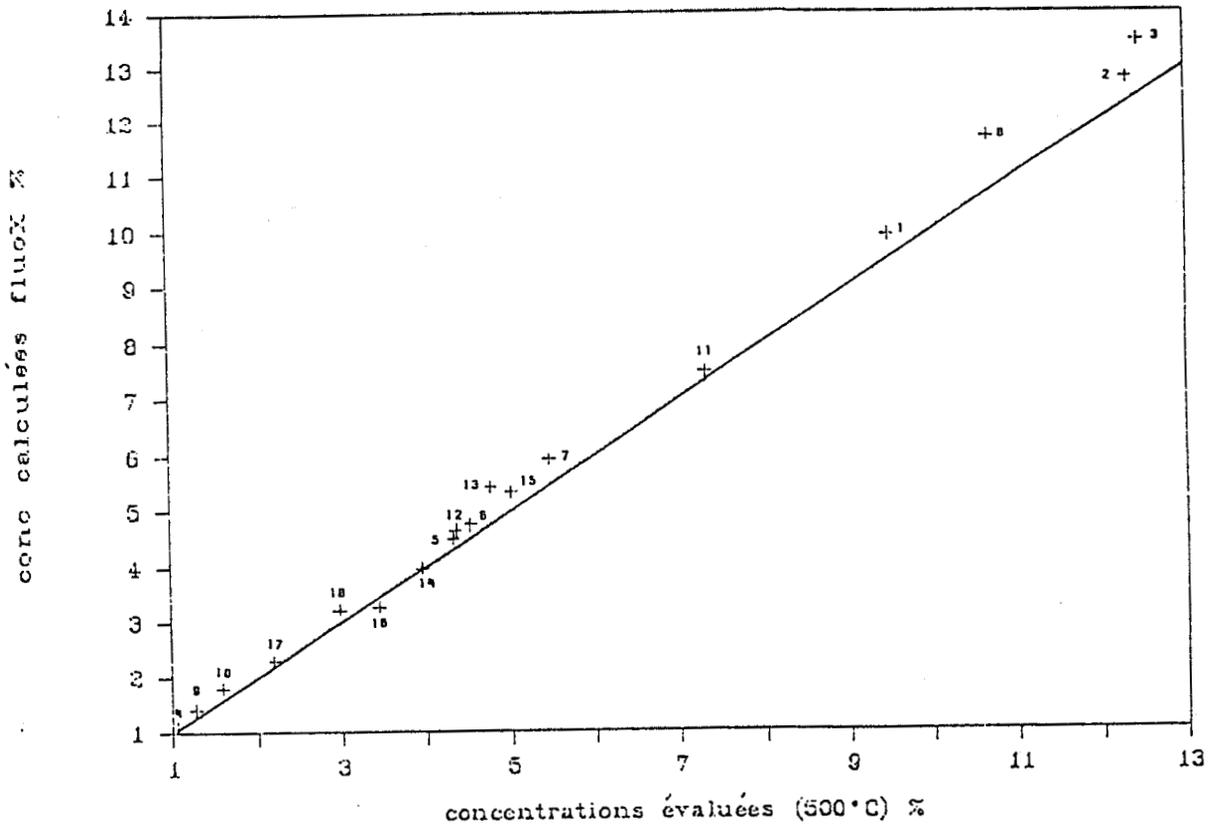


Figure 7.27 : Dosage de Al₂O₃ dans les peintures contrôles synthétiques

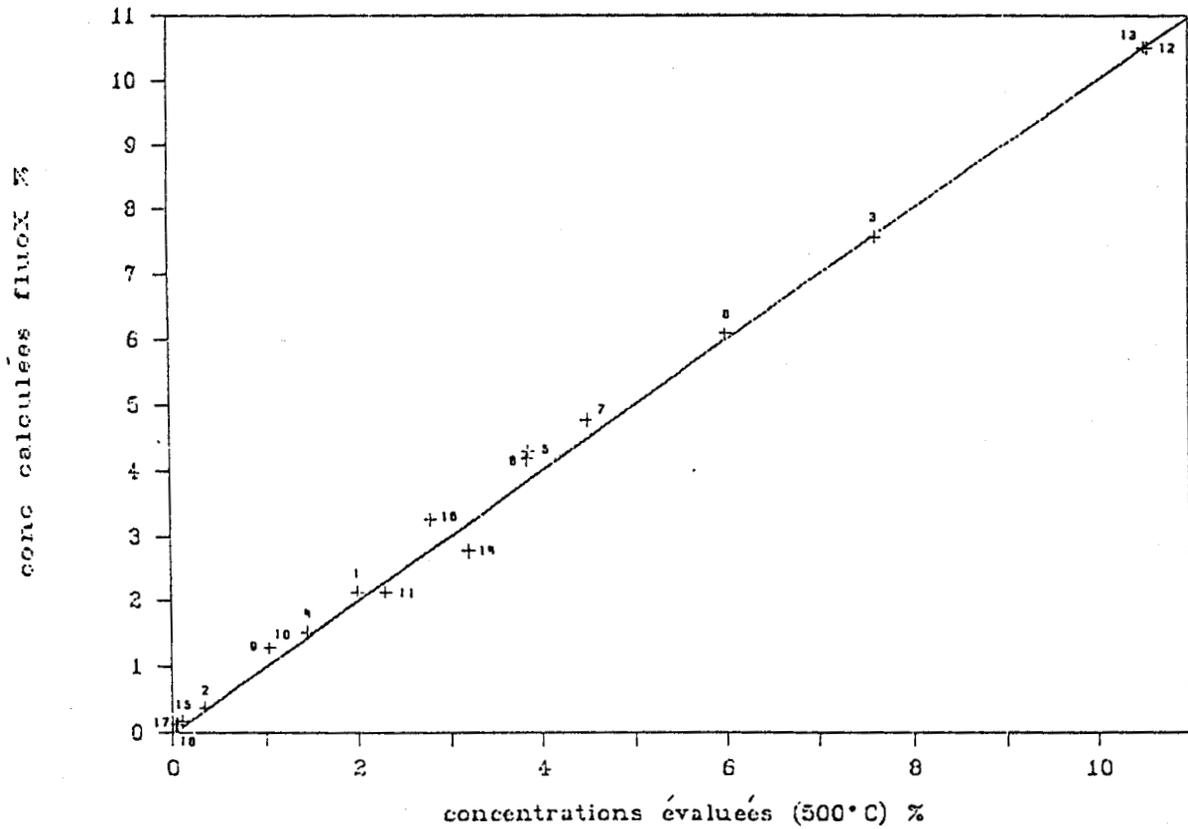


Figure 7.28 : Dosage de MgO dans les peintures contrôles synthétiques

Tableau 7.25
Dosage des majeurs
dans 15 peintures
commerciales
Comparaison :
 a) concentrations calculées
 avec la méthode développée
 b) concentrations obtenues
 avec la Méthode des résines

peint euro- péennes		CONCENTRATIONS (%)					
		TiO ₂	CaCO ₃	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
4	a	44.85	2.03	1.01	34.42	7.72	6.36
	b	44.80	1.53	1.03	31.29	9.94	6.09
	*	44.75				** 9.72	
5	a	11.80	73.68	0.18	6.56	1.68	3.72
	b	10.77	73.61	0.23	5.69	1.49	3.13
	*	11.85					
6	a	25.10	21.53	0.03	32.50	0.72	16.17
	b	25.41	21.36	0.03	32.61	0.92	14.21
	*	25.25					
7	a	15.96	80.32	0.04	1.49	0.83	0.41
	b	14.84	79.26	0.07	1.85	0.90	0.23
	*	15.50					
10	a	50.94	1.14	0.87	27.34	12.83	4.39
	b	49.74	0.56	0.87	27.63	16.12	4.12
	*	50.40				** 14.95	
12	a	50.60	24.03	0.08	23.08	2.15	0.51
	b	49.57	24.34	0.08	22.45	3.00	0.27
	*	49.10				** 3.24	
17	a	25.21	49.80	0.72	14.48	3.54	4.76
	b	24.10	48.59	0.66	14.18	3.92	4.33
	*	24.80					
18	a	38.76	56.59	0.08	1.15	1.85	0.89
	b	39.65	56.54	0.08	0.38	2.00	0.61
	*	38.60					
28	a	49.72	24.05	0.03	16.64	0.93	6.70
	b	50.76	24.66	0.06	15.40	1.41	5.73
	*	49.05					
29	a	25.10	66.98	0.03	3.49	1.16	0.56
	b	26.40	66.98	0.04	3.52	1.45	0.31
	*	26.00					
30	a	9.98	88.69	0.02	0.20	0.27	0.38
	b	9.33	87.72	0.01	0.10	0.38	0.33
	*	9.60					
32	a	45.83	0.89	1.46	35.73	5.76	6.64
	b	44.18	0.26	1.60	35.64	8.15	6.50
	*	44.60				** 7.66	
37	a	30.08	58.34	0.18	5.75	3.74	0.28
	b	30.59	58.80	0.15	5.34	4.97	0.26
	*	29.60				** 5.15	
41	a	28.57	69.00	0.02	0.55	0.81	0.39
	b	26.72	67.82	0.03	0.41	0.90	0.31
	*	28.05					
44	a	33.54	55.57	0.01	9.06	1.00	0.36
	b	32.63	56.41	0.02	8.27	1.28	0.27
	*	33.60					

a : concentrations - méthode des résines
 b : concentrations calculées - notre méthode
 * : voie chimique (Nakazono)
 ** : dosage par absorption atomique

Le tableau 7.26 suscite des remarques importantes à retenir pour l'analyse chimique :

- Remarque 1 : nature de la dolomie différente de la Dolomie DRB 20 ; celle-ci est exempte de calcite (dolomie du type Microdol)
(peintures 3 et 4)
- Remarque 2 : présence de chlorite simultanée à celle du talc d'où une charge du type 20 MO
(peintures 1, 2 et 10)
- Remarque 3 : présence éventuelle de charges amorphes à surveiller
(peintures 7, 8 et 9)

Les concentrations obtenues pour les sept majeurs sur les peintures calcinées à 500°C sont rassemblées dans le tableau 7.27 - ligne b en fonction de l'étalonnage utilisé. Sur la ligne c, sont précisées les concentrations en TiO₂ données par la technique du Réducteur de Nakazono.

Poudres tests		CONCENTRATIONS (%) - étalonnage type I						
		ZnO	TiO ₂	CaCO ₃	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
1	a	0.46 ± 0.07	44.79 ± 0.48	31.03	0.05	15.91 ± 0.18	2.44 ± 0.15	3.71 ± 0.04
	b	0.48	46.00	30.37	0.03	16.66	2.59	4.27
	c		46.00					
2	a	-	24.94 ± 0.27	63.17	-	5.11 ± 0.10	2.17 ± 0.09	3.75 ± 0.04
	b	-	24.84	62.84	0.02	5.35	2.35	4.17
	c		24.40					
5	a	-	30.43 ± 0.38	39.78	0.57	15.59 ± 0.30	11.05 ± 0.11	0.20
	b	-	29.78	39.49	0.55	15.03	10.68	0.23
	c		29.75					
6	a	-	54.43 ± 0.58	41.87	0.01	0.15	1.75 ± 0.17	0.21
	b	-	53.04	41.78	0.12	0.57	1.92	0.21
	c		53.20					
7	a	-	75.57 ± 0.81	-	0.02	16.24	4.47 ± 0.25	-
	b	-	74.98	-	0.20	15.85	4.75	0.09
	c		74.50					
8	a	0.97 ± 0.15	94.90 ± 1.02	-	-	1.22 ± 0.21	2.45 ± 0.30	-
	b	0.94	92.34	-	0.20	1.25	2.18	0.12
	c		94.10					
9	a	-	82.05 ± 1.02	-	0.10	9.43 ± 0.82	4.41 ± 0.31	-
	b	-	81.21	-	0.34	9.26	4.56	0.10
	c		80.35					
10	a	0.53 ± 0.09	52.42 ± 0.56	26.85	0.27	9.78 ± 0.16	6.89 ± 0.17	2.23 ± 0.03
	b	0.60	53.25	26.37	0.31	10.08	6.56	2.64
	c		NE					
Poudres tests		CONCENTRATIONS (%) - étalonnage type II						
		ZnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
3	a	0.37	34.88 ± 0.37	12.08	0.605	13.66	11.87	8.74
	b	0.36	34.41	11.57	0.61	13.37	10.53	10.94
	c		33.65					
4	a	-	30.19 ± 0.38	12.10	0.65	16.72	12.61	8.75
	b	0.01	29.29	11.36	0.65	15.60	10.84	10.59
	c		28.50					

a : concentrations estimées 500°C d'après les compositions minérales
b : concentrations calculées fluoX
c : concentrations voie chimique (Nakazono)

Tableau 7.27 : Analyse chimique des 10 peintures tests

L'observation des concentrations calculées amène les remarques suivantes :

- Dans les peintures 3, 4 et 10, les concentrations élevées trouvées en K_2O sont significatives de la présence de kaolin amorphe car non identifié (type Polestar 200 P).

- De même, dans la peinture 7, il ne fait aucun doute que le pigment rutile est associé à un silicate d'alumine amorphe (type P 820), en raison des teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 élevées.

Ces deux remarques trouvent leur confirmation dans le tableau 7.28 qui présente les compositions minérales respectées lors de l'élaboration des dix peintures tests.

Les teneurs références 500°C (tableau 7.27 - ligne a) ont été obtenues à partir de ces compositions minérales en intégrant les compositions moyennes "fournisseur" des charges (Annexe 2-A) et des pigments (tableau 7.29) et les pertes au feu mesurées des différents minéraux (tableau 2.3).

Les variations de compositions, connues dans le cas des pigments et du talc 20 MO utilisés, permettent de définir pour cinq des majeurs les gammes de variation des teneurs références 500°C à prendre en compte pour juger de nos résultats.

Tableau 7.28
Compositions minérales
avant calcination à 500°C
des 10 peintures tests

peintures tests	COMPOSITIONS MINÉRALES	
1	47.49% pigment RCR2 +	30.73% calcite BLP2 11.17% talc 20 MO 10.61% silice celite 281
2	26.31% pigment TC90 +	63.16% calcite durcal 5 10.53% talc 20 MO
3	36.69% pigment RCR2 +	38.76% dolomie microdol 24.55% kaolin polestar 200P
4	36.69% pigment RXL +	38.76% dolomie microdol 24.55% kaolin polestar 200P
5	36.69% pigment RXL +	38.76% calcite 24.55% kaolin grade D
6	58.00% pigment TR92 +	42.00% calcite
7	78.12% pigment TR92 +	21.88% silicate P820
8	100% pigment RCR2	
9	100% pigment RXL	
10	55.55% pigment RCR2 +	26.64% calcite BLP2 6.68% talc 20 MO 11.11% kaolin polestar 200P

A l'issue des diverses comparaisons, on peut remarquer que les dosages de ZnO et de K_2O ne posent aucun problème.

Le dosage de TiO_2 ne se révèle délicat qu'aux concentrations supérieures à 90 % (dans le cas de la peinture 8). Par ailleurs, il est important de remarquer que pour les peintures 3, 4 et 9, les deux références disponibles divergent de façon surprenante.

Tableau 7.29
Compositions types
des pigments inclus
dans les peintures tests

PIGMENTS	COMPOSITIONS TYPES (%)				
	ZnO	TiO ₂	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃
RXL	-	80(±1)	0.10	9.2(±0.8)	4.3(±0.3)
RCR2	0.95(±0.15)	93(±1)	-	1.2(±0.2)	2.4(±0.3)
TR92	-	93.2(±1)	0.02	0.15	3.0(±0.3)
TC90	-	94.0(±1)	-	0.07(±0.07)	4.3(±0.3)

De façon plus générale, pour le dosage des cinq majeurs principaux : TiO₂, CaO, SiO₂, Al₂O₃ et MgO, seuls des écarts importants sont observés pour les peintures 3 et 4, traitées selon l'étalonnage du type II. Les concentrations en Al₂O₃ et MgO sont particulièrement en désaccord avec les valeurs attendues ; Al₂O₃ est fortement dosé par défaut alors que MgO l'est par excès. De même pour CaO, aucune différence n'est importante dans les peintures cadrant dans l'étalonnage de type I alors que des écarts apparaissent dans l'étalonnage II.

De tels écarts ne peuvent trouver leur justification que dans la présence d'une dolomie inhabituelle jusqu'à maintenant (Remarque 1). Dans ce cas, où le résultat du dosage de MgO est inacceptable, la teneur en dolomie est cependant accessible à partir des résultats du dosage de CaO (voir Section VII-1-1-2).

VII-4 DISCUSSION GENERALE DE LA METHODOLOGIE

La méthode analytique développée par Fluorescence X sur poudre pastillée, sans addition de liant, solutionne de manière nouvelle et satisfaisante le dosage des majeurs dans les peintures.

Les deux étalonnages, conçus à partir de trente deux poudres standards seulement, rendent possible le dosage dans les compositions minérales les plus habituellement rencontrées.

Le modèle de correction des effets interéléments proposé prend en compte la variation des coefficients d'influence avec la composition et permet ainsi le dosage sur les larges gammes nécessaires.

Seules les compositions à base de dolomie en présence de talc sont à exclure. Au stade actuel, le dosage dans des peintures à base de baryte et (ou) de lithopone échappe à la méthodologie mais trouve sa solution par Diffraction X.

La disponibilité de teneurs références supplémentaires, particulièrement dans le cas de l'oxyde d'aluminium, permettrait d'envisager l'optimisation de la méthode qui, dès à présent, démontre que le recours systématique à la technique des perles n'a aucune justification réelle dans notre cas.

Quatrième partie

ETUDE CHIMIQUE
PAR FLUORESCENCE X

DOSAGE DES
ELEMENTS TRACEURS

CHAPITRE VIII

DEVELOPPEMENT DU DOSAGE DES ELEMENTS TRACEURS

Dans l'Etude chimique d'une peinture, l'origine du pigment constitue une information complémentaire intéressante.

Les éléments Niobium et Zirconium, exprimés sous forme d'oxydes Nb_2O_5 et ZrO_2 , constituent des indicateurs du minerai utilisé pour la production du pigment. ZrO_2 peut aussi être pour certains pigments caractéristique d'un traitement d'enrobage minéral.

Les gammes de concentrations habituellement rencontrées pour ces deux oxydes dans les pigments sont les suivantes :

Nb_2O_5	:	10 ppm - 0.5 %
ZrO_2	:	10 ppm - 1.5 %

A ces teneurs, leurs dosages peuvent être réalisés par Spectrométrie de Fluorescence X sans difficulté particulière.

Dans les peintures, ces oxydes se retrouvent très souvent dilués à l'état de traces (moins de 1000 ppm) et dans des matrices totalement différentes.

Pour avoir accès à l'information sur l'origine et la nature du pigment, nous nous proposons de développer le dosage de ces oxydes par Spectrométrie de Fluorescence X sur le résidu 500°C de la peinture. Leur dosage n'est possible qu'avec la correction des effets interéléments qui, en excluant la présence du baryum, se réduisent dans notre cas à des absorptions par les majeurs plus légers qu'eux : TiO_2 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et MgO . De même, le niveau du bruit de fond à soustraire de l'intensité brute doit pouvoir être déterminé de façon précise.

La correction de matrice et de fond a trouvé solution à propos de l'analyse des traces dans les roches pour laquelle des références géologiques sont disponibles.

Le travail de J. P. QUISEFIT (89), en 1978, s'appuyant sur les Méthodes de H. BOUGAULT, P. CAMBON et H. TOULHOAT (90) et de C. E. FEATHER et J. P. WILLIS (91) a conduit au développement de la Méthode des *FONDS ETALONS*.

Celle-ci permet la correction des effets d'absorption en s'affranchissant de la connaissance de la concentration des majeurs présents, contrairement à la méthode de H. BOUGAULT.

Ne disposant pas pour l'établissement des étalonnages de références propres aux matrices pigments et peintures, nous avons développé chacune des deux méthodes en utilisant des échantillons références géologiques fournis par l'Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT) et le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG).

L'extension des deux méthodes au dosage d'autres éléments traces susceptibles de servir d'indicateurs pour les charges est prévue. A ce titre, des essais ont porté sur le dosage du Strontium, du Rubidium et du Zinc.

Les étalonnages ont été contrôlés sur les pigments puis étendus au dosage des charges et des peintures. Nous abordons les différents essais après rappel des aspects théoriques et expérimentaux indispensables.

VIII-1 ASPECTS THEORIQUES

Parmi les techniques disponibles en Fluorescence X pour le dosage dans les roches des éléments traces : Ni, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, ..., deux approches principales sont possibles :

- calcul du fond et des effets d'absorption à partir des concentrations des majeurs : méthode de H. BOUGAULT

- mesure de l'absorption de la matrice et du fond d'après la mesure de l'intensité de la raie Compton : méthode de C.E. FEATHER et J. P. WILLIS dont la méthode des *FONDS ETALONS* proposée par J.P. QUISEFIT constitue une réelle simplification.

Nous explicitons ici l'essentiel des principes correspondants.

VIII-1-1 METHODE DE H. BOUGAULT

Le dosage des éléments traces par la méthode de H. BOUGAULT nécessite la connaissance des concentrations en oxydes majeurs tant dans les standards géochimiques utilisés pour la réalisation de l'étalonnage que dans les échantillons à étudier.

L'intensité brute de fluorescence $I(i,p)$ de l'élément trace i dans l'échantillon p est définie par quatre composantes :

- 1) intensité due à l'élément i ; elle dépend de sa concentration $C(i,p)$ et de l'effet d'absorption caractéristique de la matrice $M(i,p)$:

$$A \frac{C(i,p)}{M(i,p)} \quad \text{où } A \text{ est une constante}$$

- 2) intensité perturbatrice due à l'élément i éventuellement présent en impureté dans le liant ou dans l'appareillage (tube à Rayons X, passeur d'échantillons, porte - échantillons), affectée par l'effet d'absorption :

$$\frac{F}{M(i,p)} \quad \text{où } F \text{ est une constante}$$

- 3) intensité due à la diffusion cohérente ou incohérente des Rayons X par l'échantillon :

$$\frac{T}{M(i,p)} \quad \text{où } T \text{ est une constante}$$

- 4) intensité I_a due à des diffusions cohérentes ou incohérentes par d'autres parties de l'appareillage (collimateur, cristal, analyseur, ...) et intensité I_e due à des émissions secondaires dans l'instrument, non affectées par l'effet d'absorption :

$$I_a + I_e$$

L'intensité $I(i,p)$ s'écrit donc :

$$I(i,p) = A \frac{C(i,p)}{M(i,p)} + \frac{F}{M(i,p)} + \frac{T}{M(i,p)} + I_a + I_e$$

Soit en posant $I_a + I_e = I_0$ et $T + F = B$

$$I(i,p) = A \frac{C(i,p)}{M(i,p)} + \frac{B}{M(i,p)} + I_0 \quad [8.1]$$

La relation linéaire reliant l'intensité nette corrigée de l'effet de matrice : $[I(i,p) - I_0] M(i,p)$ et la concentration $C(i,p)$ de l'élément trace i s'écrit donc :

$$[I(i,p) - I_0] M(i,p) = A C(i,p) + B \quad [8.2]$$

Les paramètres I_0 , A et B sont déterminés par régression linéaire à trois variables à partir de standards géochimiques pour lesquels $C(i,p)$ est connue, $M(i,p)$ est calculé et $I(i,p)$ mesurée.

Pour l'élément i , le facteur d'absorption $M(i,p)$ caractéristique de l'échantillon p étudié est calculé de la façon suivante :

$$M(i,p) = \sum_{MO=1}^n \alpha_{MO} C_{MO}^P \quad [8.3]$$

avec MO : oxyde majeur entrant dans la composition de l'échantillon

C_{MO}^P : concentration de l'oxyde majeur

où α_{MO} est défini par :

$$\alpha_{MO} = C_M^{MO} [\mu(\lambda_k) + \mu(\lambda_i)]_M + C_O^{MO} [\mu(\lambda_k) + \mu(\lambda_i)]_O \quad [8.4]$$

avec C_M^{MO} : concentration de l'élément M dans l'oxyde MO

C_O^{MO} : concentration de l'oxygène dans l'oxyde MO

$\mu(\lambda_i)_M, \mu(\lambda_i)_O$: coefficients d'absorption massique des éléments M et O pour la longueur d'onde de fluorescence de l'élément trace i

$\mu(\lambda_k)_M, \mu(\lambda_k)_O$: coefficients d'absorption massique des éléments M et O pour la longueur d'onde de discontinuité λ_k de l'élément trace i

L'application de cette relation est limitée au cas du dosage d'éléments traces affectés uniquement par des effets d'absorption de la part de la matrice ; en d'autres termes, cette relation n'est valable que dans le domaine des longueurs d'onde inférieures à celles de la discontinuité d'absorption λ_K de l'élément majeur le plus lourd de l'échantillon.

VIII-1-2 METHODE DE C.E. FEATHER ET J.P. WILLIS

La méthode de C. E. FEATHER et J. P. WILLIS préconise dans un premier temps la réalisation d'un étalonnage avec des corps purs, exempts de l'élément trace i , pour relier l'intensité mesurée du fond $I_F(i)$ diffusée au niveau de la raie analytique et celle de la raie diffusée Compton $I_{D,C}(i)$:

$$I_F(i) = S I_{D,C}(i) + R \quad [8.5]$$

avec R : bruit de fond résiduel incluant les interférences instrumentales

Cette première relation permet de connaître la valeur du fond à soustraire de l'intensité brute dans le cas d'échantillons contenant l'élément trace par la simple mesure de l'intensité de la raie diffusée Compton.

Dans la mesure où l'élément trace étudié i ne subit que des effets d'absorption, la proportionnalité observée entre l'inverse du coefficient d'absorption massique total de l'échantillon et l'intensité d'un fond au niveau d'une raie analytique permet de déduire directement du terme $S I_{D,C}(I)$ la correction de l'effet de matrice à appliquer.

Dans le cas d'un élément trace i contenu dans un échantillon p , la relation reliant l'intensité nette corrigée des effets d'absorption et sa concentration $C(i,p)$ peut donc s'écrire :

$$\frac{I(i,p) - [S I_{D,C}^P + R]}{S I_{D,C}^P} = A C(i,p) + B \quad [8.6]$$

Les paramètres A et B sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la mesure sur plusieurs standards géochimiques de l'intensité brute obtenue pour la raie analytique et de celle de la raie diffusée Compton.

VIII-1-3 METHODE DES FONDS ETALONS

La méthode des *FONDS ETALONS* permet l'estimation de l'effet d'absorption de la matrice et celle du bruit de fond sous le pic analytique par la mesure du rayonnement diffusé Compton par l'échantillon.

Son principal intérêt est de s'affranchir de la phase préliminaire des mesures sur des corps purs des bruits de fond sous les pics analytiques et des raies diffusées Compton.

L'étude théorique des corrélations existant entre :

- 1) les caractéristiques d'absorption et de diffusion
- 2) les fonds sous le pic analytique et la Diffusion Compton

menée par J. P. QUISEFIT (89) puis leurs vérifications expérimentales pour l'analyse des traces dans les roches a permis la simplification des deux méthodes précédentes.

VIII-1-3-1 CORRELATION ENTRE ABSORPTION ET DIFFUSION DES RAYONS X

L'intensité $I_{D,\lambda}$ diffusée par un échantillon s pour une longueur d'onde λ donnée peut être décomposée de façon simplifiée en ses deux composantes, diffusion cohérente et incohérente ou Compton, selon la relation [8.7] :

$$I_{D,\lambda} = K \frac{\sigma_{\text{coh}}(\lambda) + \sigma_{\text{inc}}(\lambda_c \# \lambda)}{\mu_{s,\lambda}} \quad [8.7]$$

avec σ_{coh} , σ_{incoh} : coefficients massiques de diffusion, cohérente et incohérente

$\mu_{s,\lambda}$: coefficients d'absorption massique du spécimen pour la longueur d'onde λ

K : constante

J.P. QUISEFIT a démontré dans le cas du strontium qu'il existe une relation linéaire entre les coefficients $\sigma_{\text{coh}}(\lambda)$ et $\sigma_{\text{incoh}}(\lambda)$ de divers oxydes et standards géochimiques, calculés pour différentes radiations diffusées (0.62 ; 0.83 ; 1.24 et 1.55 Å) et leurs coefficients d'absorption massique calculés pour la longueur d'onde $\text{SrK}\alpha$:

$$\sigma_{\text{coh}}(\lambda) = \alpha' + \beta'_{s,\text{SrK}\alpha} \quad [8.8]$$

$$\sigma_{\text{incoh}}(\lambda) = \alpha + \beta_{s,\text{SrK}\alpha} \quad [8.9]$$

avec s : specimen

α , α' , β et β' : constantes

Ces relations restent valables pour toute longueur d'onde analysée autre que celle du strontium pourvu qu'elle soit inférieure à la longueur d'onde de discontinuité de l'élément majeur le plus lourd.

La mesure d'une intensité diffusée par un specimen s permet alors d'atteindre les caractéristiques d'absorption et ce, pour quelque longueur d'onde que ce soit dans le domaine précédemment défini, selon la relation [8.10] :

$$I_{D,\lambda} = T_0 + T_1 / \mu_{s,\lambda} \quad [8.10]$$

avec T_0 et T_1 : constantes

L'intensité diffusée par le spécimen s au niveau du pic Compton $I_{D,Compton}$ est directement proportionnelle au terme $[\beta + \frac{\alpha}{\mu_{s,\lambda}}]$.

En pratique, l'utilisation de la radiation diffusée Compton est recommandée en raison de la stabilité plus importante des σ_{incoh} en fonction des longueurs d'onde des radiations diffusées et des coefficients d'absorption massique.

Pour le Niobium, la corrélation linéaire obtenue dans notre cas entre l'intensité diffusée $RhK\alpha$ Compton et les inverses des caractéristiques d'absorption $M(i,p)$ calculés pour la longueur d'onde $NbK\alpha$ d'échantillons de standards géochimiques, de pigments et de charges minérales, est illustrée sur la figure 8.1.

Les valeurs de $M(i,p)$ utilisées sont issues des tableaux 8.3 et 8.25 (sauf pour les pigments).

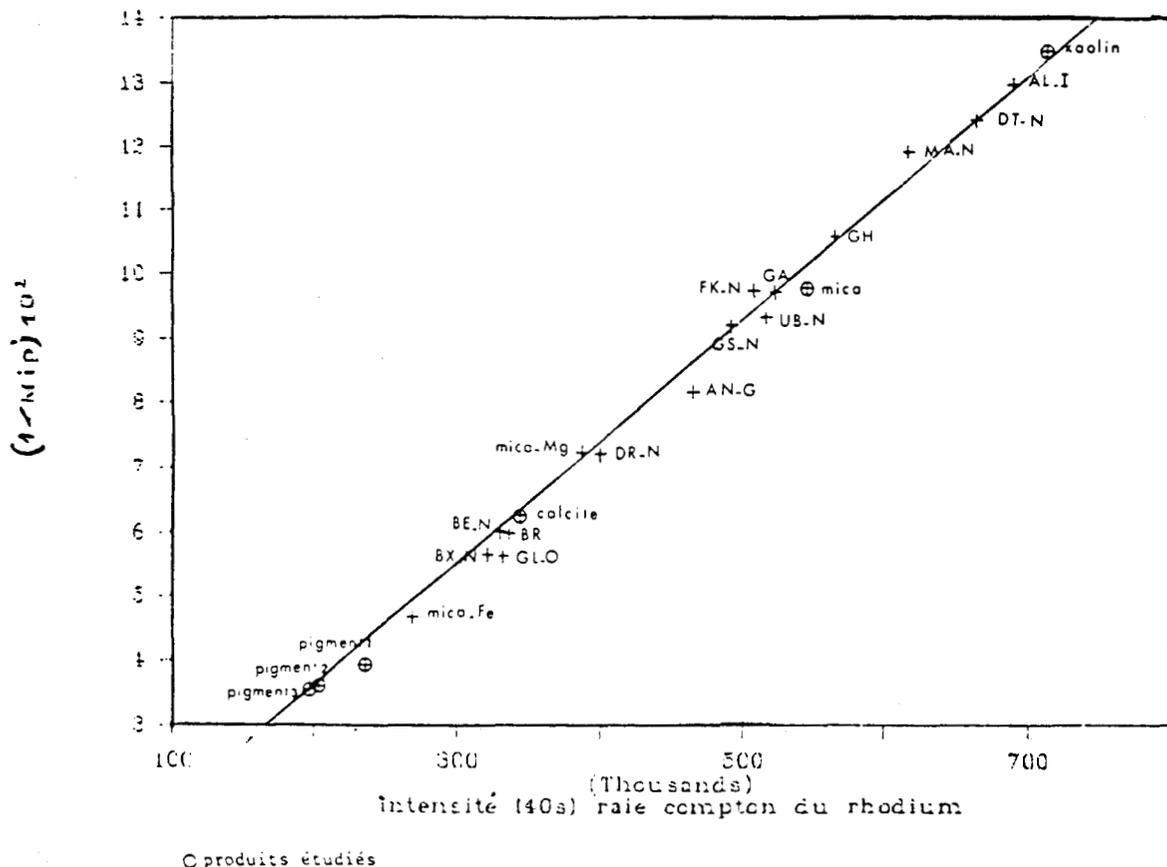


Figure 8.1 : Vérification expérimentale de la corrélation linéaire entre l'inverse des caractéristiques d'absorption massique des roches et des produits étudiés pour $Nb K\alpha$ et l'intensité de la raie $Rh K\alpha$ Compton

La mesure de l'intensité $RhK\alpha$ Compton permet donc une évaluation indirecte de l'effet d'absorption pour les divers éléments traces.

VIII-1-3-2 EVALUATION DU BRUIT DE FOND SOUS LE PIC ANALYTIQUE

D'après leurs relations linéaires respectives avec l'inverse du coefficient d'absorption massique, l'intensité diffusée Compton par un échantillon p et l'intensité diffusée sous une raie analytique peuvent être liées par la relation :

$$I_{D,\text{fond}}^P = R' + B' I_{D,\text{Compton}}^P \quad [8.11]$$

avec R' : Fond résiduel

Cette relation, valable pour le domaine de longueurs d'onde λ tel que $\lambda < \lambda_K$ de discontinuité du majeur le plus lourd, a été vérifiée expérimentalement pour l'intensité d'une raie Compton d'un tube d'argent et le bruit de fond pris au niveau de $NbK\alpha$ (mesuré de part et d'autre de la raie analytique) pour des échantillons exempts de Niobium (Méthode e C. E. FEATHER et J. P. WILLIS) mais également pour des standards géochimiques contenant du Niobium.

La mesure d'une intensité diffusée Compton permet la détermination indirecte des fonds à soustraire des intensités brutes et permet ainsi de s'affranchir des interpolations à partir des mesures de fond effectuées de part et d'autre du pic caractéristique.

VIII-1-3-3 EQUATION DE DOSAGE

L'intensité brute de fluorescence $I(i,p)$ de l'élément trace i dans l'échantillon p, définie par H. BOUGAULT (Section VIII-1-1), peut s'écrire :

$$I(i,p) = A' \frac{C(i,p)}{M(i,p)} + \frac{F'}{M(i,p)} + I_{D,\text{fond}}^P + C' \quad [8.12]$$

Pour le domaine de longueurs d'onde préalablement défini, en négligeant l'influence de la valeur de β , on peut utiliser la quasi-proportionnalité trouvée entre $I_{D,\text{Compton}}^P$ et $\frac{\alpha}{M(i,p)}$. Par application de

la relation linéaire [8.11] entre $I_{D,\text{fond}}^P$ et $I_{D,\text{Compton}}^P$, on aboutit à l'écriture suivante pour $I(i,p)$:

$$I(i,p) = \frac{A'}{\alpha} C(i,p) I_{D,\text{Compton}}^P + \frac{F'}{\alpha} I_{D,\text{Compton}}^P + R' + B' I_{D,\text{Compton}}^P + C'$$

En posant $A = \frac{A'}{\alpha}$, $B = \frac{F'}{\alpha} + B'$ et $R = R' + C'$, l'équation de dosage s'écrit :

$$\left[I(i,p) - R \right] \times \frac{1}{I_{D,\text{Compton}}^P} = A C(i,p) + B \quad [8.13]$$

pour laquelle les paramètres A, B et R sont inconnus.

Comme pour la méthode de H. BOUGAULT, ils sont déterminés par régression linéaire à trois variables à partir de standards géochimiques. Le principe de détermination des paramètres est explicité dans le cas plus complexe du dosage en présence d'interférences spectrales qui fait l'objet du paragraphe suivant .

VIII-1-3-4 EXTENSION AU DOSAGE AVEC INTERFERENCES SPECTRALES

Pour le dosage du zirconium en présence de strontium, tous les travaux antérieurs à l'année 1981 (89,92) relatent l'utilisation de la raie Zr $K\beta$ au détriment de la raie Zr $K\alpha$ plus intense mais en situation d'interférence spectrale avec la raie Sr $K\beta$.

En 1981, le dosage des éléments tels que le zirconium présentant des situations d'interférences avec une raie d'un élément contenu dans l'échantillon a trouvé solution suite aux travaux de J. P. QUISEFIT et de ses collaborateurs (93).

Pour le dosage de l'élément i dans l'échantillon p , la méthode de correction des interférences spectrales consiste à rajouter à l'équation [8.12] le terme correspondant à la contribution de la raie interférente de l'élément j , fonction de sa concentration $C(j,p)$ et de la caractéristique d'absorption de la matrice $M(j,p)$:

$$K' \frac{C(j,p)}{M(j,p)}$$

En utilisant l'équation [8.11] et en considérant comme pour l'élément i la quasi-proportionnalité entre $I_{D,Compton}^P$ et l'inverse du terme d'absorption $M(j,p)$, l'équation de dosage s'écrit :

$$\left[I(i,p) - R \right] \times \frac{1}{I_{D,Compton}^P} = A C(i,p) + B + K C(j,p) \quad [8.14]$$

Les paramètres A , B , R et K sont déterminés par régression linéaire à quatre variables. A partir de P standards géochimiques, le principe de la méthode consiste à minimiser la somme des carrés des écarts σ^2 entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées par rapport aux différents paramètres A , B , R et K .

La somme des carrés des écarts s'écrit :

$$\sigma^2 = \sum_P \left[\frac{I(i,p)}{I_{D,C}^P} - \frac{R}{I_{D,C}^P} - A C(i,p) - B - K C(j,p) \right]^2 \quad [8.15]$$

Elle est minimale si les équations suivantes sont respectées :

$$\frac{\delta\sigma^2}{\delta A} = \frac{\delta\sigma^2}{\delta B} = \frac{\delta\sigma^2}{\delta R} = \frac{\delta\sigma^2}{\delta K} \quad [8.16]$$

Nous obtenons un système de quatre équations pouvant s'écrire sous la forme matricielle [8.17] à partir de laquelle les paramètres peuvent être aisément obtenus :

$$\begin{bmatrix} \Sigma C(i,p)^2 & \Sigma C(i,p) & \Sigma(C(i,p) \times C(j,p)) & \Sigma(C(i,p)/I_{D,C}^P) \\ \Sigma C(i,p) & P & \Sigma C(j,p) & \Sigma(1/I_{D,C}^P) \\ \Sigma(C(i,p) \times C(j,p)) & \Sigma C(j,p) & \Sigma C(j,p)^2 & \Sigma(C(j,p)/I_{D,C}^P) \\ \Sigma(C(i,p)/I_{D,C}^P) & \Sigma(1/I_{D,C}^P) & \Sigma(C(j,p)/I_{D,C}^P) & \Sigma(1/I_{D,C}^P)^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} A \\ B \\ K \\ R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Sigma(C(i,p) \times I(i,p)/I_{D,C}^P) \\ \Sigma(I(i,p)/I_{D,C}^P) \\ \Sigma(C(j,p) \times I(i,p)/I_{D,C}^P) \\ \Sigma(I(i,p) \times (1/I_{D,C}^P)^2) \end{bmatrix} \quad [8.17]$$

VIII-2 MISE EN OEUVRE

VIII-2-1 STANDARDS GEOCHIMIQUES

VIII-2-1-1 COMPOSITIONS CHIMIQUES

Une série de seize standards géochimiques à laquelle a été ajouté le verre synthétique VS-N, a été utilisée pour le développement du dosage des différents éléments traces.

Les valeurs de référence des compositions des majeurs, nécessaires pour le développement de la méthode de H. BOUGAULT font l'objet du tableau 8.1. Elles sont issues de la compilation réalisée en 1984 par K. GOVINDARAJU (94).

Leurs teneurs en éléments traces étudiés figurent au tableau 8.2.

De façon générale, les étalonnages ont été élaborés à partir de douze standards pour couvrir a priori les gammes attendues et assurer un nombre de degrés de liberté suffisant.

COMPOSITIONS (%) - ANALYSE ROCHE TOTALE												
géostandards	H2O	CO2	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3
AL-I	0.35	0.20	10.59	0.035	18.59	69.34	0.038	0.14	0.384	0.012	0.004	0.07
AN-G	0.72	0.13	1.63	1.80	29.80	46.30	0.01	0.13	15.90	0.22	0.04	3.36
BE-N	2.74	0.74	3.18	13.15	10.07	38.20	1.05	1.39	13.87	2.61	0.20	12.84
BR	2.80	0.86	3.05	13.28	10.20	38.20	1.04	1.40	13.80	2.60	0.20	12.88
BX-N	11.92	0.44	0.04	0.11	54.21	7.40	0.13	0.05	0.17	2.37	0.05	23.17
MICA-Fe	3.34	0.19	0.30	4.55	19.50	34.40	0.45	8.75	0.43	2.50	0.35	25.65
DR-N	2.47	0.10	2.99	4.40	17.52	52.85	0.25	1.70	7.05	1.09	0.22	9.70
DT-N	1.05	0.62	0.04	0.04	59.20	36.45	0.09	0.12	0.04	1.40	0.008	0.66
FK-N	0.46	0.09	2.58	0.01	18.61	65.02	0.024	12.81	0.11	0.02	0.005	0.09
VS-N	-	-	5.95	4.51	13.44	55.57	-	8.12	4.53	1.08	0.10	4.14
GL-O	8.10	-	0.04	4.46	7.55	50.90	0.37	7.95	0.96	0.07	0.008	19.60
GA	0.96	0.11	3.55	0.95	14.50	69.90	0.12	4.03	2.45	0.38	0.009	2.83
GH	0.60	0.30	3.85	0.03	12.50	75.80	0.01	4.76	0.69	0.08	0.05	1.34
GS-N	1.35	0.18	3.77	2.30	14.67	65.80	0.28	4.63	2.50	0.68	0.056	3.75
MA-N	1.29	0.13	5.84	0.04	17.62	66.60	1.39	3.18	0.59	0.01	0.04	0.47
MICA-Mg	2.40	0.15	0.12	20.40	15.20	38.30	0.01	10.00	0.08	1.63	0.26	9.46
UB-N	12.10	0.39	0.10	35.21	2.90	39.43	0.04	0.02	1.20	0.11	0.12	8.34

Tableau 8.1 : Composition en éléments majeurs des standards géochimiques utilisés (Analyse Roche Totale)

Tableau 8.2
Teneurs en éléments
traces étudiés des
standards géochimiques
utilisés

géo-standards	CONCENTRATIONS (ppm)				
	Nb2O5(Nb)	ZrO2(Zr)	Sr	Rb	ZnO(Zn)
AL-I	6 (4)	■58 (43)	■80	5.8	■10 (8)
AN-G	2.9 (2)	■21 (15)	■76	■1	■25 (20)
BE-N	143 (100)	■358 (265)	■1370	■47	■149 (120)
BR	143 (100)	■338 (250)	■1320	■47	■187 (150)
BX-N	NI	703 (520)	112	NI	75 (60)
MICA-Fe	386 (270)	1081 (800)	■5	■2200	■1620 (1300)
DR-N	8.6 (6)	■169 (125)	■400	■70	■181 (145)
DT-N	NI	500 (370)	NI	NI	35 (28)
FK-N	NI	18 (13)	■39	■860	■12.5 (10)
VS-N	* NI	946 (700)	700	800	997 (800)
GL-O	NI	NI	■19.3	■238	54 (43)
GA	14 (10)	■203 (150)	■310	■175	■100 (80)
GH	122 (85)	■203 (150)	■10	■390	■106 (85)
GS-N	33 (23)	■318 (235)	■570	■185	■60 (48)
MA-N	■247 (173)	■36.5 (27)	■84	■3600	■274 (220)
MICA-Mg	172 (120)	27 (20)	25	1300	361 (290)
UB-N	NI	11 (8)	■10	6	115 (92)

NI : non indiquée * Ref [50] : 1001(700) ■ : valeur recommandée

VIII-2-1-2 CARACTERISTIQUES D'ABSORPTION

Les caractéristiques d'absorption ou facteurs d'effets de matrice $M(i,p)$ (équation [8.3]) des standards utilisés pour les éléments traces étudiés, nécessaires pour l'application de la méthode de H. BOUGAULT sont rassemblés dans le tableau 8.3.

Tableau 8.3
Facteurs d'effets de
matrice $M(i,p)$ des
standards géochimiques
utilisés pour les différents
éléments traces

géostandards	FACTEURS D'EFFETS DE MATRICE $M(i,p)$				
	Nb	Zr	Sr	Rb	Zn
AL-I	7.70	8.88	12.07	14.17	48.64
AN-G	12.27	14.15	19.17	22.46	76.42
BE-N	16.69	19.26	26.03	30.48	103.11
BR	16.71	19.27	26.05	30.51	103.21
BX-N	17.71	20.41	27.58	32.28	108.90
MICA-Fe	21.38	24.66	33.31	38.99	131.44
DR-N	13.90	16.03	21.69	25.41	86.18
DT-N	8.05	9.27	12.61	14.79	50.77
FK-N	10.28	11.86	16.08	18.87	64.51
VS-N	12.01	13.86	18.77	22.00	74.86
GL-O	17.81	20.54	27.75	32.50	109.76
GA	10.29	11.87	16.10	18.88	64.42
GH	9.44	10.89	14.77	17.34	59.28
GS-N	10.87	12.54	16.99	19.93	67.92
MA-N	8.39	9.68	13.14	15.42	52.83
MICA-Mg	13.83	15.95	21.58	25.29	85.84
UB-N	10.73	12.36	16.74	19.63	66.77

Les termes α_{MO} font l'objet du tableau 8.4. Ils sont calculés d'après l'équation 8.4 à partir de la somme des coefficients d'absorption massique pour la longueur d'onde de fluorescence $K\alpha$ et pour la longueur d'onde de discontinuité λ_K (tableau 8.5, établi à partir des tables de K. F. G. HEINRICH, 1966).

Tableau 8.4
Coefficients d'absorption
massique α_{MO} des oxydes
majeurs pour les différents
éléments traces

oxydes majeurs	COEFFICIENTS α_{MO}				
	Nb	Zr	Sr	Rb	Zn
H ₂ O	2.61	2.95	4.02	4.75	16.24
CO ₂	2.34	2.66	3.63	4.32	14.99
Na ₂ O	5.75	6.61	9.05	10.57	36.55
MgO	6.42	7.39	10.06	11.82	40.95
Al ₂ O ₃	7.23	8.31	11.33	13.28	45.79
SiO ₂	8.00	9.23	12.53	14.73	50.48
P ₂ O ₅	8.98	10.37	14.06	16.49	56.58
K ₂ O	27.18	31.43	42.43	49.70	168.56
CaO	27.09	31.28	42.25	49.41	166.94
TiO ₂	29.49	34.06	45.96	53.74	180.79
MnO	51.98	60.00	80.82	94.39	315.98
Fe ₂ O ₃	52.11	60.11	80.99	94.69	316.77

Tableau 8.5
Coefficients d'absorption
massique des éléments
majeurs pour les différents
éléments traces

éléments majeurs	COEFFICIENTS $\mu(K_{\alpha}) + \mu(L_{\alpha})$				
	Nb	Zr	Sr	Rb	Zn
H	0.76	0.77	0.78	0.80	0.84
C	1.00	1.17	1.54	1.86	6.54
O	2.84	3.22	4.42	5.24	18.17
Na	6.76	7.79	10.66	12.43	42.94
Mg	8.78	10.14	13.77	16.16	55.95
Al	11.15	12.86	17.49	20.45	70.43
Si	13.88	16.07	21.77	25.53	87.29
P	16.91	19.59	26.51	31.01	106.17
K	32.16	37.20	50.21	58.80	199.33
Ca	36.76	42.47	57.35	67.03	226.30
Ti	47.30	54.67	73.72	86.15	289.42
Mn	66.30	76.55	103.09	120.37	402.76
Fe	73.26	84.54	113.86	133.10	444.99

VIII-2-2 MISE EN FORME DES ECHANTILLONS

Le dosage des éléments traces est réalisé sur poudre comprimée sous 10 kN.

En raison de l'effet de fluidité observé au pastillage pour certaines roches et charges telles que le talc, l'emploi de liant (cire organique) a été généralisé à l'ensemble des minéraux. Chaque échantillon est préparé dans un mortier par mélange de 1 gramme de liant et de 4 grammes de standard géochimique ou de produit à étudier.

Les éléments étudiés : Zn, Rb, Sr, Zr et Nb, relativement lourds, sont caractérisés par des radiations plus pénétrantes que celles des majeurs plus légers.

J. P. QUISEFIT (89) a démontré que leurs radiations ne sont pas perturbées par les effets de grain dans le cas des roches de granulométries inférieures à 15 μm .

Pour deux de nos minéraux les plus absorbants : pigment et calcite, nous avons calculé les diamètres maxima tolérables d'après la théorie de F. CLAISSE et de C. SAMSON (voir Section V-4-1), pour la radiation la moins énergétique : Zn $K\alpha$ (tableau 8.6). Compte tenu des granulométries courantes de ces produits on peut également considérer dans notre application que les effets de grain sont inexistantes.

Tableau 8.6
Diamètres maxima tolérables de minéraux types pour le dosage du zinc

MINÉRAUX	diamètre maximum (μm) Zn $K\alpha$
pigment TiO ₂	6.6
calcite	17.6

VIII-2-3 CONDITIONS INSTRUMENTALES

Les conditions de travail, pour l'équipement Philips PW1400, sont consignées dans le tableau 8.7. Les systèmes de traitement de données correspondants aux deux méthodes étudiées ont été développées sur un micro-ordinateur HEWLETT-PACKARD HP 86 B.

Tableau 8.7
Conditions instrumentales

TUBE	: Rhodium				
ALIMENTATION	: 45KV - 45mA				
MILIEU	: Le vide				
ORDRE DES CRISTAUX ANALYSEURS	: 1				
TEMPS DE MESURE	: 40s				
ELEMENT	RAIE ANALYSEE	CRISTAL	ANGLE 2 θ	COLLIMATEUR	DETECTEUR
Zn	K α (1.437 A')	LIF 200	41.76°	large	F
Rb	K α (0.927 A')	LIF 200	26.595°	fin	S
Sr	K α (0.877 A')	LIF 200	25.15°	fin	S
Zr	K α (0.788 A')	LIF 220	32.07°	large	S
Nb	K α (0.748 A')	LIF 220	30.42°	large	S
Rh	raie Compton (0.639 A')	LIF 220	26.055°	large	S
collimateurs - large = 550 μ fin = 150 μ				détecteurs - F = flux gazeux S = scintillateur	

Pour chaque raie analysée, le temps de mesure a été fixé à 40 secondes. Aucune amélioration sensible n'a été observée avec l'augmentation du temps de mesure.

Le dosage du zirconium ne s'est pas révélé satisfaisant avec l'utilisation de la raie K β , isolée mais peu intense. Cet élément a donc été étudié sur la raie K α , plus intense mais dont l'utilisation nécessite la correction de l'interférence spectrale avec la raie Sr K β .

En ce qui concerne le dosage du zinc, élément trace le plus léger, les conditions d'excitation avec un tube à anticathode de Rhodium ne sont pas idéales. L'amélioration des conditions d'analyse est possible (89,92) et sera abordée suite aux essais de dosage de cet élément.

VIII - 3 APPLICATIONS

Les divers étalonnages, conçus pour le développement du dosage des éléments traces : Nb, Zr, Sr, Rb et Zn par les méthodes de H. BOUGAULT et des FONDS ETALONS, à partir des standards géochimiques, sont successivement étudiés.

Les résultats des dosages dans des standards de contrôle ainsi que dans des pigments ont servi de premier test de validité des étalonnages et ont permis d'orienter l'application des dosages aux charges et peintures.

VIII-3-1 ESSAIS DE DOSAGES DANS LES PIGMENTS

VIII-3-1-1 ANALYSE DU NIOBIUM

Le tableau 8.8 illustre les étalonnages réalisés pour le dosage du Niobium selon les deux méthodes étudiées, avec les conditions opératoires précisées dans la Section VIII-2-3.

Les teneurs en Nb₂O₅ des standards utilisés sont comprises entre 0 et 400 ppm.

Les valeurs des coefficients de détermination r² démontrent l'efficacité des corrections de matrice et de fond.

étalons	I Nb(40s)	conc ref	METHODE FET		METHODE H. BOUGAULT	
			I Rh Compton	conc calc	M(i,p)	conc calc
AN-G	70.202	2.9	481.006	-0.5	12.27	9.5
AL-I	95.487	6	676.194	7.2	7.70	9.6
DR-N	64.965	8.6	415.981	7.5	13.90	8.4
GA	81.801	14	522.830	20.4	10.30	20.6
GS-N	81.470	33	487.816	33.7	10.87	29.3
GH	123.252	122	547.404	131.6	9.44	128.9
BE-N	82.502	143	333.396	137.3	16.69	133
BR	81.892	143	330.061	137.5	16.71	130.1
MA-N	176.572	247	609.989	238.4	8.40	237.9
MICA-Fe	109.961	386	260.838	392.4	21.38	398.1
			A = 0.00063		10 = 27.60047	
			B = 0.11308		A = 3.18717	
			R = 0.39885		B = 492.50690	
			r ² = 0.9978		r ² = 0.9955	

Tableau 8.8
Etalonnages pour le dosage du Niobium à partir d'étalons géochimiques

Intensités en Kcps
Concentrations en ppm

Pour la méthode de H. BOUGAULT, la figure 8.2 met en évidence l'importance des effets de matrice et de fond à corriger pour obtenir la corrélation linéaire entre les intensités et les teneurs références.

La validité des deux étalonnages est confirmée par le dosage de trois standards de contrôle (tableau 8.9).

produits contrôle	CONC REF	CONCENTRATIONS CALCULEES (ppm)	
		METHODE FET	METHODE H. BOUGAULT
* géostandards			
UB-N	-	-5	-3.5
MICA-Mg	172	171	166
VS-N	1001	1093	981
* pigments			
PIGM 1	1110	901	1033
PIGM 2	150	81	34
PIGM 3	110	95	43
PIGM 4	100	74	44

Tableau 8.9
Contrôle des étalonnages pour le Niobium

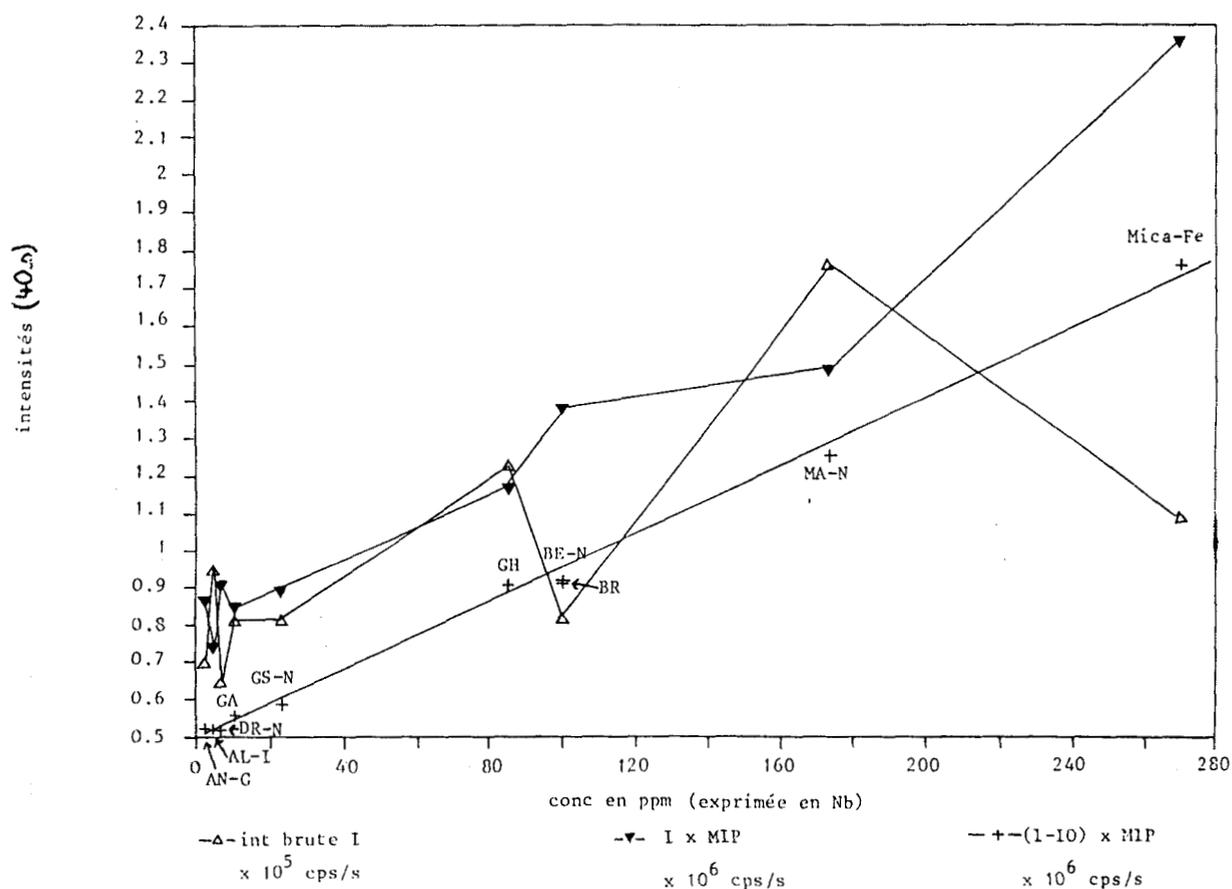


Figure 8.2 : Illustration des corrections des effets de matrice et de fond pour l'étalonnage du Niobium selon la méthode de H. BOUGAULT

Le contrôle du dosage dans quatre pigments aux teneurs en Nb_2O_5 obtenues par étalonnage externe à partir de matrices pigments est nettement moins satisfaisant. Le Niobium est dosé par défaut dans tous les cas.

Les caractéristiques d'absorption pour la raie $NbK\alpha$ des géostandards et des pigments sont différentes (voir figure 8.1). Cette différence peut être à l'origine de ces écarts.

L'introduction de pigments dans les étalonnages devrait permettre d'intégrer les caractéristiques d'absorption propres à la nature pigment : facteurs $M(i,p)$ plus élevés dans l'application de la méthode de H. BOUGAULT ou intensités $I_{D,Compton}^P$ plus faibles pour la méthode des Fonds Etalons.

Le dosage du Niobium a donc été repris avec l'incorporation de trois pigments dans les étalonnages. Les résultats correspondants figurent dans le tableau 8.10.

étalons	METHODE FET				METHODE H. BOUGAULT				
	I Nb(40s)	conc ref	I Rh Compton	conc calc	étalonnage 1		étalonnage 2		
					M(i,p)	conc calc	M(i,p)	conc calc	
AL-I	95.730	6	674.804	2.3	7.70	3.3	7.70	-1.4	
DR-N	61.910	8.6	396.434	11.7	13.90	13.5	13.90	13.8	
GA	81.439	14	521.029	19.1	10.30	22.5	10.30	19	
GS-N	80.952	33	484.013	34.1	10.87	32.6	10.87	29	
PIGM 6	46.137	60	234.060	53.4	25.57	59.2	25.57	67.3	
PIGM 4	48.119	100	201.806	108.3	28.16	100.9	28.16	108.9	
GH	123.233	122	548.363	124.6	9.44	124.7	9.44	114.2	
BE-N	80.187	143	319.227	149.4	16.69	145.9	16.69	140.8	
BR	82.719	143	331.707	148	16.71	159.1	16.71	153.1	
PIGM 5	59.548	230	194.420	209.5	28.24	199.4	28.24	201.5	
MA-N	172.294	247	590.364	228.5	8.40	*214.8	non utilisé		
MICA-Fe	107.568	386	253.561	403.6	21.38	416.4	21.38	399.2	
					A = 0.00065		10 = 14.40188		10 = 11.20797
					B = 0.12879		A = 3.30536		A = 3.51788
					R = 0.19492		B = 615.75050		B = 656.23650
					r2 = 0.9912		r2 = 0.9783		r2 = 0.9894

Tableau 8.10 : Etalonnages "mixtes" pour le dosage du Niobium à partir d'étalons géochimiques et de pigments
Intensités en Kcps - Concentrations en ppm

Dans ces conditions, les coefficients de détermination se révèlent légèrement moins favorables mais encore acceptables dans le cas de la méthode des FONDS ETALONS alors qu'ils sont plus sensiblement affectés dans le cas de la méthode de H. BOUGAULT ; la suppression du standard MA-N entraîne une nette amélioration mais les résultats restent néanmoins insuffisants avec cette méthode.

Avec les paramètres déterminés à partir de cet étalonnage "mixte", les deux méthodes ont été appliquées au dosage du Niobium dans sept pigments de contrôle ; la méthode des FONDS ETALONS donne des résultats en bon accord avec les valeurs références disponibles par étalonnage externe (tableau 8.11).

Tableau 8.11
Contrôle des étalonnages
"mixtes" pour le Niobium

pigments contrôle	CONC REF	CONCENTRATIONS CALCULEES (ppm)	
		METHODE FET	METHODE H. BOUGAULT
PIGM 1	1110	972	949
PIGM 2	150	106 (a)	86
PIGM 3	110	116 (b)	109
PIGM A	110	114	NE
PIGM B	180	185	NE
PIGM C	70	97	NE
PIGM D	250	297	NE

(a) : valeur fet [Université de NANCY] = 110 ppm
(b) : valeur fet [Université de NANCY] = 111 ppm

Pour les pigments 2 et 3, les teneurs observées ont été confirmées par les résultats obtenus pour cette même méthode avec des standards plus nombreux dans les conditions d'exploitation du Service Commun d'Analyse des Sciences de la Terre de la Faculté des Sciences de Nancy.

En ce qui concerne la méthode de H. BOUGAULT, seules les analyses des trois pigments 1, 2 et 3 aux concentrations connues en oxydes majeurs ont pu être effectuées.

Les résultats se révèlent nettement moins favorables que dans le cas de la méthode précédente.

VIII-3-1-2 ANALYSE DU ZIRCONIUM

Le choix de la mesure de la raie $K\alpha$ pour l'analyse du Zirconium implique de tenir compte de l'interférence spectrale signalée avec la raie $K\beta$ du Strontium.

L'établissement de l'étalonnage selon la méthode des FONDS ETALONS n'est concevable qu'avec l'application de la relation 8.14.

Dans le cas de la méthode de H. BOUGAULT, l'équation de dosage [8.2] a été adaptée pour permettre la correction des interférences spectrales :

$$\left[I(i,p) - I_0 \right] M(i,p) = A C(i,p) + B + K \frac{M(i,p)}{M(j,p)} C(j,p) \quad [8.18]$$

En considérant que $M(i,p) \neq M(j,p)$, l'équation [8.18] peut être simplifiée et le principe de détermination des paramètres A, B, K et I_0 devient identique à celui présenté dans la section VIII-1-3-4.

Pour les géostandards, l'influence du Strontium peut être facilement prise en compte et corrigée car les teneurs en Strontium sont connues.

Dans les autres cas, pour lesquels les teneurs en Strontium ne sont pas disponibles, la mesure de l'intensité d'une de ses raies libres d'interférences, $I_{SrK\alpha}$ par exemple, permet de corriger l'influence spectrale (93).

De façon générale, par substitution dans l'équation [8.14] de la concentration de l'élément interférent $C(j,p)$ par sa valeur issue d'une relation du type [8.13], dans le cas de la mesure d'une de ses raies libres, l'équation de dosage selon la méthode des FONDS ETALONS devient pour l'élément étudié i :

$$\left[I(i,p) - R \right] \times \frac{1}{I_{D,Compton}^P} = A C(i,p) + B + K \frac{I(j,p)}{I_{D,Compton}^P} \quad [8.19]$$

Pour la méthode de H. BOUGAULT, selon un raisonnement analogue, on peut écrire :

$$\left[I(i,p) - I_0 \right] M(i,p) = A C(i,p) + B + K I(j,p) M(j,p) \quad [8.20]$$

Les coefficients de détermination obtenus pour les étalonnages réalisés pour le dosage du Zirconium sur la gamme 0-1000 ppm avec les seuls géostandards (tableau 8.12) prouvent de nouveau l'efficacité des méthodes développées.

étalons	I Zr(40s)	concentration de référence		METHODE FET		METHODE H. BOUGAULT	
		concentration de référence Sr	concentration de référence ZrO ₂	I Rh Compton	concentration calculée	M(i,p)	concentration calculée
AN-G	66.292	76	21	481.006	15.9	14.15	15.3
MA-N	90.943	84	36.5	609.989	43.6	9.68	40.3
AL-I	107.478	80	58	676.194	64.7	8.88	70.3
DR-N	102.995	400	169	415.981	161.3	16.03	168.7
GA	131.182	310	203	522.830	188.6	11.87	191.9
GH	132.350	10	203	547.404	212.5	10.89	202.8
GS-N	166.553	570	318	487.816	312.1	12.54	311
BR	143.290	1320	338	330.061	359.9	19.27	355.3
BE-N	142.800	1370	358	333.396	344	19.26	346
MICA-Fe	197.624	5	1081	260.838	1080.9	24.67	1081.9
				A = 0.00057	10 = 32.68813		
				B = 0.09939	A = 3.39528		
				R = 0.28776	8 = 392.97662		
				K = 0.000072	K = 0.40340		
				r ² = 0.9986	r ² = 0.9991		

Tableau 8.12 : Etalonnages pour le dosage du Zirconium à partir d'étalons géochimiques
Intensités en Kcps - Concentrations en ppm

Leur validité est confirmée par le dosage de cinq géostandards de contrôle (tableau 8.13) ; dans le cas des pigments, des écarts importants entre les teneurs trouvées par application des équations de dosage [8.19] et [8.20] et les teneurs étalonnage externe montrent la nécessité, comme dans le cas du Niobium, de l'intervention des caractéristiques propres à la nature pigment par l'introduction de pigments dans les étalonnages.

Tableau 8.13
Contrôle des étalonnages
pour le Zirconium

produits contrôle	CONC REF	CONCENTRATIONS CALCULEES (ppm)	
		METHODE FET	METHODE H. BOUGAULT
* géostandards			
UB-N	11	6	-1.4
FK-N	18	5	-8.2
MICA-Mg	27	26	-7
DT-N	500	507	531
BX-N	703	717	733.8
* pigments			
PIGM 1	1190	1000	1006
PIGM 2	280	289	137.6
PIGM 3	200	244	76
PIGM 4	240	207	NE
PIGM A'	300	234	NE
PIGM B'	260	217	NE
PIGM C'	170	173	NE

Les trois pigments utilisés dans le cas du Niobium ont été introduits (tableau 8.14). Les coefficients de détermination se révèlent très peu affectés.

Tableau 8.14
Etalonnages "mixtes"
pour le dosage du
Zirconium à partir
d'étalons géochimiques
et de pigments

Intensités en Kcps
Concentrations en ppm

etalons	I Zr(40s)	conc ref Sr	conc ref ZrO2	METHODE FET		METHODE H. BOUGAULT	
				I Rh Compton	conc calc	M(i,p)	conc calc
PIGM 6	38.504	0	10	234.060	30.5	29.52	37.3
MA-N	86.903	84	36.5	590.364	40.2	9.68	33.2
AL-I	106.556	80	58	674.804	63.6	8.88	67.2
DR-N	99.516	400	169	396.434	166.8	16.03	177.2
PIGM 5	53.170	0	200	194.420	204.9	32.61	192.7
GA	130.382	310	203	521.029	188.5	11.87	194.4
GH	131.083	10	203	548.363	208.3	10.89	203.8
PIGM 4	55.670	0	240	201.806	212.8	32.53	214.9
GS-N	162.782	570	318	484.013	304.3	12.54	297.6
BR	140.249	1320	338	331.707	343.7	19.27	357.1
BE-N	139.713	1370	358	319.227	361.2	19.26	347
MICA-Fe	193.368	5	1081	253.561	1087.5	24.67	1089.9
				A = 0.00057		10 = 16.10655	
				B = 0.09945		A = 3.52370	
				R = 0.27910		B = 529.61401	
				K = 0.00007		K = 0.45823	
				r2 = 0.9980		r2 = 0.9969	

Le Zirconium a été ensuite dosé dans six pigments contrôles en utilisant comme précédemment pour la correction de l'interférence spectrale les intensités I SrK β (équations [8.19] et [8.20]), à défaut de connaître les teneurs en Strontium des pigments utilisés.

Tableau 8.15
Contrôle des étalonnages
"mixtes" pour le Zirconium

pigments controle	CONC REF	CONCENTRATIONS CALCULEES (ppm)	
		METHODE FET	METHODE H. BOUGAULT
PIGM 1	1190	1082	1001
PIGM 2	280	279 (a)	201.1
PIGM 3	200	222 (b)	156.5
PIGM A'	300	260	NE
PIGM B'	260	219	NE
PIGM C'	170	175	NE

(a) : valeur fet [Université de NANCY] = 295 ppm
(b) : valeur fet [Université de NANCY] = 231 ppm

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8.15.

Une bonne concordance est observée entre les valeurs de référence et les valeurs trouvées par la méthode des FONDS ETALONS, contrôlées par ailleurs comme précédemment pour deux pigments.

Comme dans le cas du Niobium, la méthode de H. BOUGAULT se révèle moins efficace pour l'étude des pigments.

VIII-3-1-3 ANALYSES DU STRONTIUM ET DU RUBIDIUM

Contrairement au cas du Niobium et du Zirconium, particulièrement recherchés pour les informations relatives au minerai qu'ils apportent, les analyses du Strontium et du Rubidium apparaissent d'un intérêt limité, ce qui explique pour les pigments le manque de teneurs références les concernant.

Une tentative d'étalonnage mixte pour la prise en compte de la nature pigment a cependant été réalisée pour le Rubidium avec les deux seuls pigments dont les teneurs nous ont été communiquées.

Les résultats des étalonnages effectués pour le Strontium et le Rubidium à partir de géostandards aux valeurs recommandées sont rassemblés respectivement dans les tableaux 8.16 et 8.17.

étalons	I Sr(40s)	conc ref	METHODE FET		METHODE H. BOUGAULT	
			I Rh Compton	conc calc	M(i,p)	conc calc
MICA-Fe	12.245	5	260.838	9.4	33.31	-0.8
GH	23.310	10	547.404	4.2	14.78	3.4
AN-G	30.245	76	481.006	70.4	19.17	87.3
AL-I	43.368	80	676.194	77.4	12.07	76.6
MA-N	41.891	84	609.989	91.7	13.14	85.3
GA	69.397	310	522.830	303	16.10	299.2
DR-N	66.061	400	415.981	387.2	21.69	412.3
GS-N	107.966	570	487.816	596.4	16.99	574.4
BR	148.049	1320	330.061	1345.8	26.06	1340.1
BE-N	148.888	1370	333.396	1339.4	26.03	1347.2
			A = 0.00030		10 = 4.00637	
			B = 0.03874		A = 2.59443	
			R = 0.03511		B = 276.50200	
			r2 = 0.9989		r2 = 0.9994	

Tableau 8.16
Etalonnages pour le dosage du Strontium à partir d'étalons géochimiques

Intensités en Kcps
Concentrations en ppm

Les coefficients de détermination se révèlent favorables pour chacune des deux méthodes.

Les tableaux 8.18 et 8.19 présentent les résultats du dosage de standards géochimiques de contrôle à partir des différents coefficients déterminés. De manière générale, les teneurs obtenues concordent avec celles utilisées en référence pour les géostandards.

Par contre, pour le verre synthétique VS-N, des écarts importants peuvent être observés. Les teneurs trouvées pour la méthode des FONDS ETALONS apparaissent excédentaires alors qu'elles sont déficitaires pour la méthode de H. BOUGAULT.

étalons	I Rb(40s)	conc ref	METHODE FET		METHODE H. BOUGAULT	
			I Rh Compton	conc calc	M(i,p)	conc calc
AN-G	17.013	1	473.307	-2.7	22.46	2.5
UB-N	18.347	6	520.147	-2.3	19.64	1.6
BE-N	18.753	47	344.324	52.3	30.48	50.3
BR	18.524	47	341.288	51.2	30.51	47.9
DR-N	23.085	70	393.363	72.9	25.42	68.2
GA	43.808	175	512.646	178.4	18.88	170.3
GS-N	45.155	185	507.704	190.7	19.93	193.7
GL-O	33.882	238	325.884	228.5	32.51	234.5
			A = 0.00028		10 = 6.93555	
			B = 0.02794		A = 2.79963	
			R = 0.10373		B = 219.47270	
			r2 = 0.9952		r2 = 0.9974	

Tableau 8.17
Etalonnages pour le dosage du Rubidium à partir d'étalons géochimiques

Intensités en Kcps
Concentrations en ppm

Tableau 8.18
Contrôle des étalonnages
pour le Strontium

géostandards contrôle	CONC REF	CONCENTRATIONS CALCULEES (ppm)	
		METHODE FET	METHODE H. BOUGAULT
UB-N	10	-5	0
GL-O	19.3	20	25
MICA-Mg	25	25	21
FK-N	39	37	34
BX-N	112	109	110
VS-N	700	785	651

Tableau 8.19
Contrôle des étalonnages
pour le Rubidium

produits contrôle	CONC REF	CONCENTRATIONS CALCULEES (ppm)	
		METHODE FET	METHODE H. BOUGAULT
* géostandards			
AL-I	5.8	1.5	2.7
GH	390	412	384.5
VS-N	800	852	760.5
FK-N	860	915	886.8
MICA-Mg	1300	1291	1203.4
* pigments			
PIGM 2	52	9.7	-18
PIGM 3	50	-3.6	-33.7

Les teneurs en Rubidium obtenues pour les pigments 2 et 3 (tableau 8.19) se révèlent très en défaut par rapport à celles attendues.

L'introduction de ces deux pigments dans l'étalonnage avec ces valeurs se traduit par une nette dégradation des coefficients de détermination pour chacune des deux méthodes (tableau 8.20). Dans des peintures fortement pigmentées, on peut s'attendre à des imprécisions pour le dosage de cet élément, qu'il s'agisse de l'un ou de l'autre des systèmes d'étalonnages. De même, les dosages par défaut sont à craindre pour le Strontium.

Tableau 8.20
Étalonnages "mixtes" pour
le dosage du Rubidium
à partir d'étalons
géochimiques et de
pigments

Intensités en Kcps
Concentrations en ppm

étalons	I Rb(40s)	conc ref	METHODE FET		METHODE H. BOUGAULT	
			I Rh Compton	conc calc	M(i,p)	conc calc
AN-G	19.710	1	479.279	-3.6	22.46	-0.9
UB-N	22.156	6	539.467	-4.9	19.64	-2.5
BE-N	21.120	47	368.870	59.8	30.48	64.5
BR	21.038	47	363.899	62.1	30.51	63.9
PIGM 3	12.299	50	254.271	32.3	51.14	52.6
PIGM 2	11.231	52	208.963	56.5	50.47	31.8
DR-N	26.004	70	420.388	75.5	25.42	72
GA	48.853	175	557.561	169.3	18.88	162.8
GS-N	48.401	185	521.432	189.3	19.93	176.7
GL-O	36.732	238	353.878	234.8	32.51	250.1
			A = 0.00027		10 = 0.99049	
			B = 0.04471		A = 2.95350	
			R = -0.03152		B = 423.03130	
			r2 = 0.9843		r2 = 0.9764	

VIII-3-1-4 ANALYSE DU ZINC

La gamme couverte par les standards géochimiques à teneurs recommandées, exprimées en ZnO, est limitée à 280 ppm.

Pour permettre l'analyse de pigments aux teneurs qui avoisinent 500 ppm, le standard Mica-Fe a été introduit bien que sa teneur : 1620 ppm soit nettement supérieure à la gamme à couvrir.

Suite aux premiers essais, le standard MA-N a été écarté (274 ppm).

Rappelons que des difficultés sont à attendre pour les peintures contenant des pigments du type R-CR₂ qui contiennent 1 % de ZnO.

Les coefficients de détermination observés démontrent la validité des étalonnages élaborés (tableau 8.21), compte tenu des conditions précisées ci-dessus.

Tableau 8.21
Étalonnage pour le dosage du Zinc à partir d'étalons géochimiques

Intensités en Kcps
Concentrations en ppm

etalons	I Zn(40s)	conc ref	METHODE FET		METHODE H. BOUGAULT	
			I Rh Compton	conc calc	M(i,p)	conc calc
AL-I	78.669	10	705.612	14.4	48.64	16.1
GS-N	82.650	60	504.323	61.1	67.92	59.3
GA	95.350	100	540.647	96.6	64.42	100
GH	94.831	106	554.986	90.6	59.28	86
BE-N	87.236	149	344.157	145.1	103.11	145
DR-N	106.849	181	408.069	202	86.18	208.5
BR	92.174	187	333.827	179.3	103.21	174.2
MICA-Fe	276.704	1620	253.935	1616.7	131.44	1616.7
			A = 0.00053		10 = 53.29566	
			B = 0.03507		A = 17.57471	
			R = 1.21225		B = 950.85940	
			r2 = 0.9996		r2 = 0.9993	

De même, sur une gamme de contrôle assez étendue, hormis pour BX-N, le dosage de ZnO se révèle satisfaisant (tableau 8.22).

Tableau 8.22
Contrôle des étalonnages pour le Zinc

produits controle	CONC REF	CONCENTRATIONS CALCULEES (ppm)	
		METHODE FET	METHODE H. BOUGAULT
* géostandards			
FK-N	12.5	15.5	10.1
AN-G	25	36.7	32.6
DT-N	35	45.5	46.4
GL-O	54	70.7	58.9
BX-N	75	118.1	106
UB-N	115	115.8	107.3
MICA-Mg	361	377.6	350.1
VS-N	997	1098.7	919.6
* pigments			
PIGM 1	130	50	23.5
PIGM D	100	197.5	NE
PIGM E	<100	121	NE

Pour les pigments, les difficultés déjà évoquées pour les éléments traces précédents sont constatées et nécessitent la phase d'étalonnage "mixte" (tableau 8.23) faisant intervenir les pigments 7 et 8 aux teneurs connues par la technique d'étalonnage externe.

Les coefficients de détermination ainsi obtenus restent pratiquement inchangés quelle que soit la méthode utilisée.

Tableau 8.23
Etalonnages "mixtes"
pour le dosage du Zinc
à partir d'étalons
géochimiques et de
pigments

Intensités en Kcps
Concentrations en ppm

etalons	I Zn(40s)	conc ref	METHODE FET		METHODE H. BOUGAULT	
			I Rh Compton	conc calc	M(i,p)	conc calc
AN-G	78.826	25	492.840	16.5	78.83	14.6
GS-N	96.138	60	548.930	66.9	67.92	81.9
GA	102.118	100	564.796	83.1	64.42	100.4
GH	108.800	106	617.357	89.3	59.28	115.8
DR-N	111.459	181	438.749	175.3	86.18	178.8
BR	104.896	187	364.383	194.9	103.21	173.5
PIGM 7	102.875	300	260.860	294	156.19	240.9
PIGM 8	133.030	500	260.852	519.9	170.11	559.2
VS-N	302.881	997	432.741	1043.4	74.86	987
MICA-Fe	288.014	1620	276.001	1583.5	131.44	1614.7
			A = 0.00051		10 = 76.98930	
			B = 0.04759		A = 17.24710	
			R = 1.28018		B = -112.39840	
			r2 = 0.9980		r2 = 0.9966	

VIII-3-2 ELARGISSEMENT AUX DOSAGES DANS LES PEINTURES

La première phase de l'Etude, avant le dosage dans les peintures, a consisté à vérifier l'applicabilité des différents étalonnages pour le dosage des éléments traces dans diverses charges minérales commercialisées.

Les caractéristiques d'absorption de ces charges sont en effet très différentes de celles des pigments (figure 8.1) ; elles sont par contre du même ordre que celles des géostandards.

Le tableau 8.24 fait la preuve pour les oxydes essentiels Nb₂O₅ et ZrO₂ de l'absence de divergence pour les deux systèmes d'étalonnages, avec et sans pigments, selon la méthode des FONDS ETALONS.

Tableau 8.24
Dosages selon la méthode
des FONDS ETALONS
de Nb₂O₅ et ZrO₂ dans
cinq charges minérales

Comparaison des résultats :
a) étalonnage sans pigment
b) étalonnage "mixte"

charges minérales	CONCENTRATIONS (ppm)			
	Nb2O5		ZrO2	
	a	b	a	b
calcite durcal 5	-4	10	11	2
dolomie DRB 20	0	2	7	7
talc 20 MO	7	2	28	28
kaolin supreme	33	23	142	139
mica mas 10	99	97	16	16
a : valeurs FET - étalonnage sans pigment				
b : valeurs FET - étalonnage avec pigments				

Les étalonnages "mixtes", développés pour les dosages dans des matrices absorbantes telles que les pigments, se révèlent tout à fait adaptés pour les dosages dans des matrices plus légères et seront donc utilisés dans les développements ultérieurs.

Les différents dosages dans les charges minérales doivent permettre de vérifier si celles-ci sont sources d'apport en Niobium et en Zirconium. Une telle situation perturberait en effet l'information sur l'origine des pigments.

De même, il s'agit de savoir si on peut attribuer aux éléments Strontium, Rubidium et Zinc les rôles de traceurs de certaines charges.

VIII-3-2-1 ETUDE DANS LES CHARGES MINÉRALES

Pour chaque élément trace, ZnO excepté, et pour diverses charges minérales, les résultats des dosages pour les méthodes FONDS ÉTALONS et H. BOUGAULT sont répertoriés dans le tableau 8.25.

Y figurent les teneurs provenant du développement de la méthode des FONDS ÉTALONS selon les conditions du Service Commun d'Analyse des Sciences de la Terre de la Faculté de Nancy.

Tableau 8.25
Dosage des traces
dans les charges
minérales

Comparaisons :
- valeurs méthode des
FONDS ÉTALONS
a) trouvées
b) Université de Nancy

- valeurs méthode de
H. BOUGAULT

CHARGES MINÉRALES	CONCENTRATIONS (ppm)							
	Nb205		ZrO2		Sr		Rb	
	fet	H.B	fet	H.B	fet	H.B	fet	H.B
* calcite (ou aragonite)								
durcal 5	a 10 b 4	-2	a 2 b 15	-7	a 142 b 141	122	a 1 b 19	NE
socal P2	a 0 b 3	NE	a 6 b 8	NE	a 154 b 135	NE	a 6 b 9	6
* dolomie								
DRB 20	a 2 b 0	7	a 6 b 5	0	a 57 b 56	62	a -6 b 3	-5
* talcs								
20 MO	a 2 b 9	2	a 28 b 27	35	a -8 b 0	-4	a -24 b 0	-17
IT EXTRA	a 1 b 3	-22	a 18 b 8	6	a 0 b 2	-12	a -26 b 0	-37
ATI	a -3 b NE	-58.6	a 9 b NE	-33	a -1 b NE	-32	a -22 b NE	-58
* kaolins								
supreme	a 23 b 29	17	a 139 b 126	137	a 74 b 85	72	a 107 b 116	101
grade D	a 27 b NE	26	a 133 b NE	137	a 123 b NE	123	a 340 b NE	320
UF	a 49 b NE	43	a 133 b NE	132	a 64 b NE	60	a -22 b NE	-24
200 P	a 18 b 20	11	a 195 b 180	187	a 78 b 77	61	a 126 b 128	116
* micas								
mas 10	a 94 b 64	84	a 16 b 4	22	a 12 b 11	9	a 808 b 565	766
plastorit 0000	a 20 b 19	-22	a 179 b 168	113	a 9 b 14	-14	a 16 b 34	-16
* autres								
silicate P 820	a 4 b 4	-27	a 60 b 45	41	a 11 b 11	-2	a -11 b 0	-33
celite 281	a NE b 6	NE	a NE b 24	NE	a NE b 13	NE	a NE b 0	NE

a : valeurs FET trouvées

b : valeurs FET [Université de NANCY]

H.B: Henri BOUGAULT
FET: Fonds Étalons

Le dosage selon la méthode de H. BOUGAULT fait appel au calcul des facteurs d'effets de matrice $M(i,p)$ que nous avons rassemblés dans le tableau 8.26.

Tableau 8.26
Facteurs d'effets de matrice $M(i,p)$ calculés pour des charges minérales

	FACTEURS D'EFFETS DE MATRICE $M(i,p)$				
	Nb	Zr	Sr	Rb	Zn
CHARGES MINÉRALES					
* calcites (ou aragonite)					
durcal5	* 16.03	18.49	25.00	29.27	99.07
social P2	* 16.10	18.57	25.10	29.39	99.47
* dolomie DRB 20	* 11.32	13.05	17.66	20.70	70.31
* talcs					
20 MO	* 7.68	8.85	12.02	14.12	48.42
IT extra	7.31	8.42	11.44	13.45	46.21
ATI	6.34	7.30	9.92	11.67	40.10
* kaolins					
supreme	* 7.40	8.52	11.57	13.59	46.61
grade D	7.92	9.12	12.39	14.47	49.84
UF	7.40	8.52	11.57	13.59	46.83
200 P	8.44	9.73	13.21	15.51	53.17
* micas					
mas 10	* 10.21	11.77	15.97	18.73	63.95
plastorit 0000	7.37	8.64	11.73	13.46	46.19
* autre silicate P 820	7.33	8.30	11.28	13.49	46.28
* : charges aux $M(i,p)$ calculés à partir des concentrations des oxydes majeurs déterminées par la méthode des résines					
ND : non déterminé					

De la comparaison des valeurs FONDS ETALONS trouvées, il ressort principalement pour la charge Mica Mas 10 des divergences pour les dosages du Niobium et du Rubidium.

Pour ce dernier, le complément de l'étalonnage vers les fortes teneurs n'a en aucun cas permis de confirmer la valeur communiquée.

De même, le seul écart observé à prendre en considération entre les méthodes des FONDS ETALONS et de H. BOUGAULT concerne le dosage du Zirconium dans la charge Mica Plastorit.

Ces divergences n'entravent pas la mise en évidence d'éléments traceurs :

- 1) les kaolins mais surtout les micas sont sources de Niobium et de Zirconium
- 2) le Rubidium apparaît comme caractéristique de ces mêmes charges
- 3) le Strontium trouve essentiellement son origine dans les carbonates et les kaolins.

Les résultats des dosages de ZnO dans ces mêmes charges minérales sont présentés dans le tableau 8.27.

Tableau 8.27
Dosage de ZnO dans
les charges minérales

Comparaisons :

- méthode des FONDS
ETALONS

a) trouvées

b) Université de Nancy

- méthode de H. BOUGAULT

- Spectrométrie d'Absorption
Atomique

CHARGES MINÉRALES	CONCENTRATIONS EN ZnO (ppm)			absorption atomique
	FET		H. BOUGAULT	
	a	b		
* calcite durcal 5	7	4	-28	<35
* dolomie DRB 20	58	7	65	45
* talcs 20 MO	40	0	72	<35
IT EXTRA	109	70	123	73
ATI	63	NE	63	NE
* kaolins suprême	61	34	102	55
grade D	53	NE	84	NE
UF	50	NE	87	NE
200 P	57	25	88	41
* micas mas 10	108	72	128	120
plastorit 0000	30	9	43	NE
* autres silicate P 820	41	12	62	NE
celite 281	NE	4	NE	NE

a : valeurs FET trouvées b : valeurs FET [Université de NANCY]

NE : non étudiée

Des divergences importantes peuvent être observées entre les résultats issus des deux développements de la méthode des FONDS ETALONS.

De même, les teneurs obtenues par la méthode de H. BOUGAULT à partir des M(i,p) précisés dans le tableau 8.26 diffèrent de celles issues des applications de la méthode FET.

Pour sept des treize charges étudiées, les teneurs trouvées par Spectrométrie de Fluorescence X ont été comparées à celles obtenues par Spectrométrie d'Absorption Atomique (Annexe 3-B ; Principe N° 1).

Celles-ci semblent confirmer dans les charges dolomie DRB 20, kaolin Suprême et Mica Mas 10 les concentrations obtenues avec nos conditions d'exploitation de la méthode des FONDS ETALONS.

De manière générale, les résultats obtenus pour cet oxyde apparaissent nettement moins satisfaisants que pour les autres éléments traces.

Il est intéressant de remarquer que les comparaisons réalisées par J. P. QUISEFIT et ses collaborateurs en 1979 (92) entre valeurs références et valeurs expérimentales données par la méthode des FONDS ETALONS pour trente et un géostandards de natures et d'origines très diverses, se révélaient pour le Zinc également moins favorables que pour les autres éléments traces moins légers, même après optimisation des conditions instrumentales.

L'utilisation d'un tube à anticathode de tungstène exclusivement pour la mesure des intensités brutes de la raie Zn K α leur permettait d'obtenir des conditions d'excitation plus favorables que celles d'un tube à anticathode d'argent, utilisé pour les mesures des intensités des autres raies analytiques et de celles de la radiation diffusée Compton.

Dans notre cas, cette phase d'optimisation du dosage de ZnO n'a pu être réalisée, l'utilisation d'un tube unique à anticathode de Rhodium restant un impératif pratique.

VIII-3-2-2 APPLICATIONS AUX PEINTURES

L'applicabilité des différents étalonnages pour le dosage des éléments traces dans divers pigments et charges minérales a donc été vérifiée, pour la méthode des FONDs ETALONS et la méthode de H. BOUGAULT.

Les seules difficultés rencontrées concernent le dosage de ZnO dans les charges minérales et son dosage dans les peintures devra être plus particulièrement surveillé.

Nous avons procédé au dosage des divers éléments traces dans deux séries de peintures, déjà étudiées dans le cadre du contrôle de la validité de la méthodologie développée pour l'analyse des majeurs (voir troisième partie du mémoire).

La première série est composée de neuf peintures tests parmi les dix mises à notre disposition sans aucune information préalable (voir Section VII-3).

Les quinze peintures commerciales européennes aux compositions minéralogiques très diverses dont l'analyse des majeurs a fait l'objet de la Section VII-2-2-2 constituent la seconde série.

Les différents dosages sont réalisés sur le résidu de la calcination à 500°C.

Les résultats des dosages relatifs à la première série de peintures, effectués selon les deux méthodes à partir des étalonnages "mixtes", sont présentés dans le tableau 8.28.

Pour l'application de la méthode de H. BOUGAULT, les facteurs d'effet de matrice $M(i,p)$ ont été calculés (tableau 8.29) à partir des compositions des majeurs sur les phases calcinées à 500°C ; celles-ci sont issues de l'application de la méthode d'analyse des majeurs (tableau 7.27 - ligne b). Les compositions minéralogiques très différentes se traduisent par des facteurs $M(i,p)$ très variables d'une peinture à l'autre.

Tableau 8.28
Dosage des éléments traces dans les neuf peintures tests

Comparaisons :

1) méthode des FONDs ETALONS

2) méthode de H. BOUGAULT

peintures tests	CONCENTRATIONS (ppm)							
	Nb205		ZrO2		Sr		Rb	
	fet	H.B	fet	H.B	fet	H.B	fet	H.B
1	57	41	174	152	47	39	31	29
2	21	31	18	29	75	86	13	22
3	918	861	113	104	46	42	48	37
4	687	664	105	104	48	48	41	32
5	701	690	98	100	288	290	93	93
6	(1660)	(1504)	(3252)	(2981)	280	255	30	31
7	(2384)	(2148)	(4740)	(4323)	19	11	27	19
8	(2575)	(2308)	193	157	15	7	48	28
9	(1985)	(1913)	184	173	16	16	34	48

() : valeurs au-delà de la gamme de l'étalonnage

Tableau 8.29
Facteurs d'effets de matrice $M(i,p)$ des neuf peintures tests

peintures tests	FACTEURS D'EFFETS DE MATRICE $M(i,p)$			
	Nb	Zr	Sr	Rb
1	20.28	23.42	31.63	37.01
2	18.38	21.22	28.67	33.55
3	16.41	18.93	25.59	29.96
4	15.02	17.33	23.43	27.44
5	17.32	19.98	27.01	31.61
6	22.64	26.14	35.29	41.28
7	23.78	27.47	37.08	43.37
8	27.55	31.82	42.94	50.21
9	25.12	29.01	39.16	45.80

Des diverses comparaisons, il ressort que les résultats obtenus pour les deux méthodes concordent de façon satisfaisante malgré les valeurs approchées des facteurs M(i,p).
L'écart maximum observé pour des teneurs inférieures à 700 ppm est de l'ordre de 20 ppm.

On peut vérifier que la forte teneur en Rubidium dans la peinture 5 est liée à la présence de kaolin. De même, les peintures 2, 5 et 6, contenant calcite et (ou) kaolin, se caractérisent par des teneurs en Strontium plus élevées.

En ce qui concerne les oxydes traceurs Nb_2O_5 et ZrO_2 , seule la présence de kaolin dans les peintures 3, 4 et 5 empêche l'exclusivité de l'origine pigment, principalement pour ZrO_2 .

Pour l'analyse des éléments traces dans les peintures européennes, les comparaisons effectuées concernent les deux sources d'informations relatives aux teneurs selon la méthode des FONDS ETALONS (tableau 8.30).

Le Zinc a fait l'objet de contrôles supplémentaires en absorption atomique pour sept des quinze peintures étudiées.

peintures européennes		CONCENTRATIONS (ppm)				
		Nb2O5	ZrO2	Sr	Rb	ZnO
4	a	27	84	20	29	246
	b	24	85	31	39	258
5	a	45	48	100	12	31
	b	44	50	113	21	29
6	a	51	53	8	4	116
	b	49	49	21	13	109
7	a	62	41	289	17	585
	b	63	45	313	18	715 * 665
10	a	61	79	36	45	138
	b	60	81	51	57	101
12	a	231	512	93	27	816
	b	212	489	122	35	997 * 935
17	a	23	93	142	76	56
	b	21	93	150	77	26
18	a	146	70	135	21	31
	b	139	78	152	28	25
28	a	58	133	120	18	NE
	b	56	153	146	27	(4984)
29	a	275	312	83	11	417
	b	275	323	97	25	511 * 485
30	a	18	44	112	12	772
	b	18	42	124	23	1022 * 927
32	a	502	560	41	137	79
	b	472	564	56	139	31 * 44
37	a	164	109	97	34	467
	b	157	111	110	37	598 * 535
41	a	710	64	129	19	NE
	b	695	63	148	29	(2330)
44	a	574	280	91	23	675
	b	555	295	105	29	907 * 860

a : concentrations FET trouvées
b : concentrations FET [Université de NANCY]
* : concentration ZnO - absorption atomique

NE : non étudiée
() : valeurs au-delà de la gamme d'étalonnage

Pour le Niobium et le Zirconium, dans les grammes respectives rencontrées 20-710 ppm et 40-560 ppm, il y a une bonne concordance entre les deux résultats disponibles. Malgré les difficultés attendues, le dosage du Rubidium, présent à des teneurs plus faibles 4-140 ppm, ne pose également pas problème.

Le Strontium, par contre, est constamment dosé par défaut avec nos conditions analytiques.

En ce qui concerne le Zinc, la valeur Absorption Atomique ne permet en aucun cas de conclure sur les différences obtenues par Fluorescence X.

La présence des silicates mica et (ou) kaolin dans les peintures 10, 17 et 32 justifie les fortes teneurs en Rubidium.

De même, les teneurs importantes en Strontium pour douze des quinze peintures sont essentiellement caractéristiques de fortes concentrations de la charge calcite.

Dans seulement cinq cas sur quinze, l'information sur l'origine pigment sera légèrement contrariée par la présence de mica ou de kaolin, également sources de Niobium et de Zirconium.

VIII-3-3 DISCUSSION

Les travaux relatifs aux éléments traceurs montrent que l'analyse par Spectrométrie de Fluorescence X permet d'accéder à l'information *origine et nature des pigments*, isolés ou dans les peintures.

Les méthodes que nous avons développées s'appuient sur les procédures employées en géologie et sur l'utilisation de géostandards.

La mise en oeuvre a nécessité de tenir compte dans les étalonnages des particularités dues aux natures des matrices pigments et peintures différentes de celles des géostandards. Les étalonnages "mixtes", développés avec incorporation de pigments parmi les géostandards, apportent les adaptations nécessaires. Les effets de matrice, en l'absence du majeur baryum, se limitent à des effets d'absorption, corrigés par les deux méthodes choisies : méthode de H. BOUGAULT et méthode développée par J. P. QUISEFIT : méthode des FONDS ETALONS.

L'exploitation par la méthode de H. BOUGAULT requiert le calcul de ces effets par la prise en compte des compositions des majeurs dans les produits étudiés. La mise en oeuvre selon la méthode des FONDS ETALONS est réalisable plus simplement par leur estimation à partir de la mesure de la raie Compton ; on peut ainsi s'affranchir de la connaissance des informations sur les majeurs.

Les essais de dosages réalisés avec l'une et l'autre des méthodes à partir des étalonnages mixtes, envisageables si quelques teneurs références relatives aux pigments sont disponibles, sont tout à fait satisfaisants pour les éléments traces Niobium, Zirconium, Strontium et Rubidium.

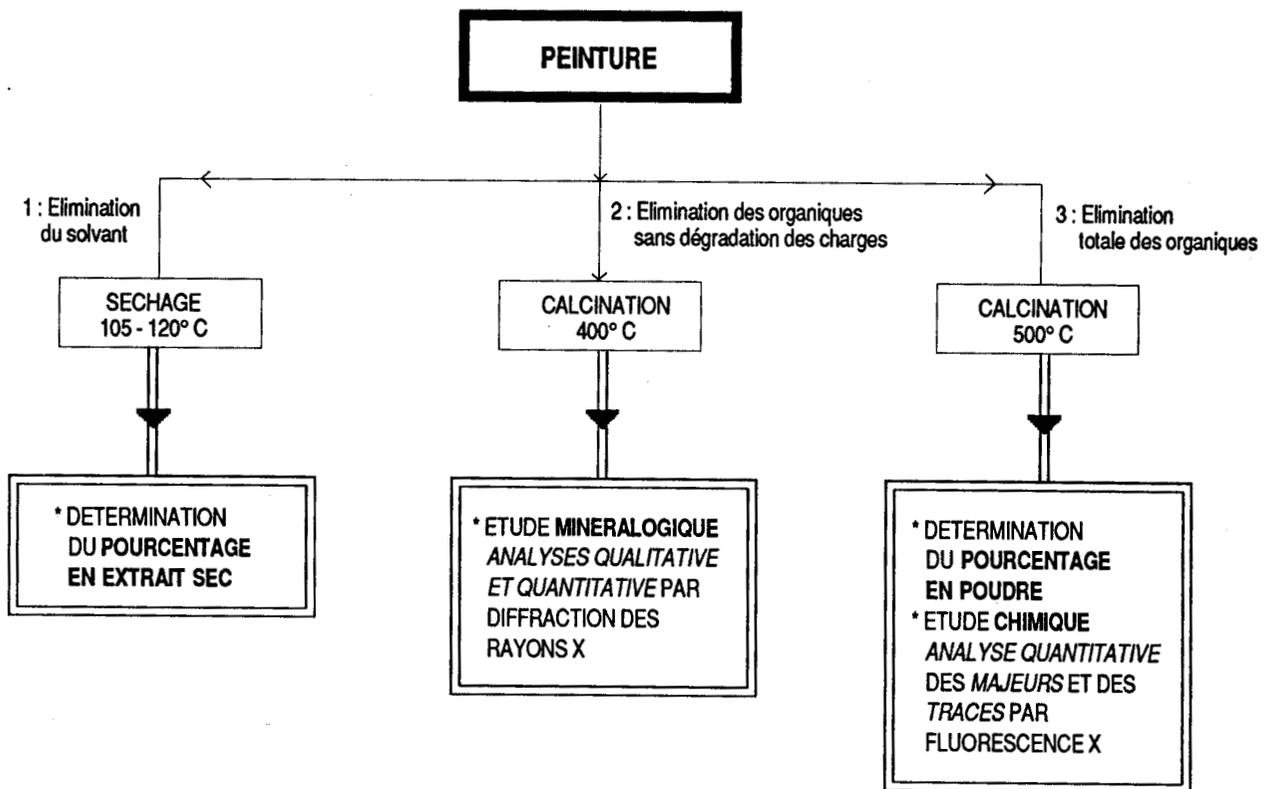
Avec les conditions de travail imposées par l'utilisation du tube unique Rhodium, le dosage du Zinc se révèle délicat.

Bien que certains effets d'absorption ne soient pas toujours connus avec une précision maximale, les résultats obtenus par la méthode de H. BOUGAULT pour le dosage des éléments traces dans les peintures restent comparables à ceux donnés par la méthode des FONDS ETALONS.

De façon générale, les principales limitations proviennent surtout du manque de teneurs références pour nos minéraux.

SYNTHESE

L'ensemble des développements présentés dans les chapitres précédents a permis la conception du synoptique de la procédure générale que nous proposons pour l'analyse des peintures blanches grand public d'origines très diverses, à base d'oxyde de titane.



Synoptique de la procédure d'analyse d'une peinture

PARAMETRES DE FORMULATION ET SUPPORTS ANALYTIQUES

La **teneur en extrait sec** est accessible par séchage de la peinture à $105-120^{\circ}$ pour l'élimination de la phase solvant.

La **teneur en poudre** est obtenue par calcination de la peinture à 500°C, température qui permet d'assurer la dégradation des phases organiques (solvant + liant) dont l'étude n'entre pas dans le cadre de notre procédure.

Pour l'Etude Chimique, travailler à une température inférieure à 500°C n'est pas souhaitable, l'élimination complète des phases organiques n'étant pas garantie.

Or, à 500°C, certaines charges minérales, le kaolin notamment, sont altérées ce qui *exclut* l'utilisation d'un *échantillon unique* pour l'Etude Chimique et l'Etude Minéralogique.

L'échantillon de peinture calciné à 400°C convient parfaitement pour l'Etude Minéralogique.

ETUDE MINERALOGIQUE

La caractérisation des minéraux rencontrés dans les peintures a été plus particulièrement étudiée par la technique de Diffraction des Rayons X.

Celle-ci est également possible par les Méthodes Thermiques. Leur application est d'un intérêt limité ; elles se sont en effet révélées inadaptées pour l'étude de phases minéralogiques complexes.

La potentialité des applications quantitatives de la Diffraction des Rayons X pour le contrôle des compositions minéralogiques de peintures diverses a été étudiée.

L'échantillon film a été exclu ; il permet difficilement l'acquisition des informations relatives aux charges minérales présentes en faibles concentrations. L'utilisation de l'échantillon issu de la calcination à 400°C a donc été préférée.

Par ailleurs, la quantification des phases amorphes devait être assurée ; pour ce faire, l'addition d'un étalon interne au résidu minéral s'avérait nécessaire. La mise en œuvre selon la méthode du MATRIX FLUSHING a facilité l'exploitation en évitant la technique traditionnelle des courbes de calibrage. Les difficultés réelles ne relèvent que des minéraux en présence. La baryte rend difficile la sélection de raies libres d'interférences, pour les silicates notamment, et oblige à travailler avec des raies moins intenses et moins favorables car situées à des faibles angles de diffraction.

De même, l'étude minéralogique des peintures fortement chargées en silicates, aux structures lamellaires, se révèle délicate malgré les précautions particulières respectées pour la mise en forme et l'application de tels échantillons.

ETUDE CHIMIQUE PAR FLUORESCENCE X

* METHODOLOGIE

L'échantillon pulvérulent, issu de la calcination de la peinture à 500°C, est utilisé pour les contrôles chimiques des majeurs et des éléments traceurs.

Dans l'un ou l'autre cas, des méthodes de correction des effets de matrice sont mises en œuvre.

Contrairement au cas du dosage des éléments **traceurs** aux numéros atomiques élevés : Zn, Rb, Sr, Zr et Nb, l'analyse des **majeurs** plus légers : TiO₂, CaO, K₂O, SiO₂, Al₂O₃ et MgO est très sensible aux phénomènes d'hétérogénéité que nous avons cherché à limiter.

Pour l'étude des **majeurs**, le travail direct sur l'échantillon poudre interdisait l'utilisation de standards synthétiques et a nécessité par conséquent l'élaboration de nos propres références dont

les compositions ont été contrôlées par d'autres techniques, la Méthode des Résines en Fluorescence X, principalement.

Pour l'analyse des éléments **traceurs**, la procédure s'appuie sur deux méthodes développées pour l'analyse des roches, cas pour lequel des standards certifiés sont disponibles. Il s'agit de la méthode de H. BOUGAULT et de celle des FONDS ETALONS mise au point par J. P. QUISEFIT.

* SYSTEMES DE TRAITEMENT DES DONNEES

Pour l'analyse des **majeurs**, le système proposé de correction mathématique des effets de matrice est basé sur l'introduction de coefficients d'influences variables avec la composition dans une équation du type G. R. LACHANCE et R. J. TRAILL, modifiée pour séparer les termes relatifs à l'instrument de ceux dépendants de la matrice.

Ce modèle de correction permet l'analyse sur des larges gammes de concentrations que la grande variété des peintures impose de couvrir.

Les différents coefficients sont déterminés par approximations successives selon la technique de régression non linéaire multiple à partir de poudres standards.

Pour le dosage de chaque majeur, les valeurs des estimateurs statistiques renseignent sur l'identité du ou des perturbateurs dont il faut corriger l'influence.

Dans l'utilisation pratique, les variations instrumentales sont facilement repérées et corrigées selon la technique de recalibrage développée.

Le dosage des éléments **traceurs** est plus aisément réalisé qu'il s'agisse de l'une ou l'autre des méthodes. Les paramètres inconnus sont accessibles par simple régression linéaire à partir des caractéristiques des roches et des intensités brutes mesurées.

* VALIDITE

Pour l'analyse des **majeurs**, deux étalonnages ont été mis au point. La validité des coefficients et paramètres déterminés a été contrôlée dans différentes compositions, qu'il s'agisse de cas favorables avec identité des charges pour les poudres étudiées et les poudres standards, ou de cas issus de compositions aux types de charges inconnus.

L'extension au contrôle de quinze peintures grand public européennes a donné des résultats satisfaisants.

Dans le cas des éléments **traceurs**, l'utilisation des seules roches (ou standards géochimiques) pour l'établissement des étalonnages s'est révélée insuffisamment adaptée aux dosages dans les pigments. L'introduction de pigments références a permis de remédier à cette insuffisance.

Après adaptation, les résultats des contrôles effectués pour les pigments et les peintures avec les deux méthodes précédemment citées sont tout à fait corrects.

La méthode de H. BOUGAULT, bien que satisfaisante est de mise en oeuvre plus contraignante en raison de la connaissance exigée des teneurs des différents majeurs.

La méthode des *FONDS ETALONS* présente dans notre cas le même avantage que pour l'analyse des roches : la mesure de la raie Compton supprime l'impératif de la connaissance des majeurs.

* LIMITATIONS

Dans le cas de l'analyse chimique des **majeurs**, une étude qualitative préliminaire par Diffraction des Rayons X est nécessaire en raison des effets d'hétérogénéité signalés mais non résolus dans le cas de MgO.

Ils ont imposé la réalisation des deux étalonnages pour les types de compositions : (pigment + calcite + silicates) et (pigment + dolomie + silicates hors talc).

L'étude d'une peinture contenant de la dolomie et du talc nécessite le recours à la Diffraction X quantitative.

De même, la méthode demanderait des développements supplémentaires pour prendre en compte le dosage des majeurs en présence de baryte et (ou) de lithopone.

Dans certains cas, l'analyse des quinze peintures européennes a mis en évidence le fait que la gamme d'étalonnage proposée pour l'oxyde SiO_2 était limitée dans les fortes concentrations. Cette limitation non relative à la procédure mise en place peut être résolue par adjonction de poudres standards supplémentaires.

De même, dans le cas du dosage du traceur zinc, la procédure proposée est entravée par les conditions d'excitation peu favorables.

ILLUSTRATION DE LA METHODOLOGIE ANALYTIQUE

La méthodologie générale a été appliquée à l'étude de soixante huit peintures européennes, de provenances, de natures et d'applications différentes (tableau S.1).

Une partie des différents résultats présentés ici a servi de support à une conférence technique présentée le 4 Octobre 1988 à ATHENES.

Tableau S.1
Caractéristiques
générales des
peintures
européennes

peint europ	PAYS	NATURE	APPLICATION	peint europ	PAYS	NATURE	APPLICATION
1	B	Em:vinyl	Int	36	F	Em:acryl	Int et Ext
2	B	Al	NC	37	F	Em:acryl	Int et Ext
3	B	Em	Int et Ext	38	E	Em	Int et Ext
4	D	Em	NC	39	E	Em	Ext
5	D	Em	Int	40	E	Em	Int
6	NL	Em:acryl	Int et Ext	41	E	Em:acryl	Int
7	NL	Em	Int	42	I	Em:acryl	Ext
8	NL	Em	NC	43	I	Em	Ext
9 *	NL	Em	Int plafonds	44	F	Al	Int
10	D	Em	NC	45	F	Em:vinyl	Int et Ext
11	F	Al	Int	46	F	Em:vinyl	Int et Ext
12	NL	Al	NC	47	F	Em:vinyl	Int
13	B	Em:vinyl	Int et Ext	48	F	Em	Int et Ext
14	F	Em:acryl	Int et Ext	49	F	Em:acryl	Int plafonds
15	F	(1)Em	Int et Ext	50	F	Em:acryl	Int
16	D	Em:acryl	Ext	51	GB	Em:vinyl	NC
17	D	Em	Int	52	GB	Em:vinyl	NC
18	D	Em	Ext	53	GB	Em	NC
19	D	Em	Int	112	A	Em	Int et Ext
20	D	Em	Int	114	CH	Em	Int
21	D	Em	NC	115	A	Em	Int
22	D	Em	NC	116	A	Em	Int
23	D	Em	NC	118	CH	Em	Int
24	D	Em	Int	119	CH	Em	Ext
25	B	Al	NC	124	CH	Em	Ext
26	B	Al	Int plafonds	125	CH	Em	Int
27	D	Em	NC	127	F	Em	NC
28	D	Em:acryl	Ext	131	D	Em	Int
29	F	Em:acryl	NC	132	D	Em	Int
30	F	Em	NC	133	CH	Em	Ext
31	B	Em:vinyl	Int et Ext	134	CH	Em	Int
32	B	Em:acryl	Int plafonds	135	D	Em	Ext
33	B	Al	Int et Ext	136	CH	Em:acryl	Ext
34	E	Em	Int et Ext	137	A	Em	Int
35	F	(1)Em	Int et Ext				

* peinture non étudiée car de couleur crème

NATURE - Em : émulsion [(1)Em =terpolymères] Al : alkyde

APPLICATION - Ext : extérieur Int : intérieur NC : non connue

Les **paramètres de formulation** sont rassemblés dans le tableau S.2. Les valeurs indiquées pour les teneurs en solvant et en poudre sont issues d'une double détermination.

peint europ	% SOLVANT	% RESINE SECHE	% POUDRE	peint europ	% SOLVANT	% RESINE SECHE	% POUDRE
1	36.40	10.95	52.65	36	38.67	9.07	52.26
2	33.38	22.93	43.69	37	40.78	8.76	50.46
3	42.97	13.26	43.77	38	41.27	11.64	47.09
4	34.73	16.55	48.72	39	43.97	21.86	34.17
5	40.09	7.49	52.42	40	50.14	10.78	39.08
6	44.37	8.20	47.43	41	48.45	7.92	43.63
7	53.85	8.24	37.91	42	28.88	9.61	61.51
8	44.68	11.26	44.06	43	42.43	11.05	46.51
10	44.45	11.42	44.13	44	25.95	18.58	55.47
11	27.86	12.63	59.51	45	38.61	11.75	49.64
12	32.80	21.25	45.95	46	24.89	7.97	67.14
13	38.71	22.21	39.08	47	53.32	5.69	40.99
14	43.98	13.60	42.16	48	32.22	9.82	57.96
15	34.37	14.59	51.04	49	36.04	4.90	59.06
16	40.55	17.86	41.59	50	42.40	7.39	50.21
17	45.91	7.02	47.07	51	52.64	11.18	36.18
18	34.95	16.89	48.16	52	54.50	9.97	35.53
19	46.68	8.05	45.27	53	48.30	20.16	31.54
20	40.46	6.34	53.20	112	40.80	15.29	43.91
21	37.10	6.76	56.14	114	31.01	25.41	43.58
22	49.47	11.51	39.02	115	34.90	5.45	59.65
23	36.27	7.58	56.15	116	42.11	7.76	50.13
24	39.02	6.82	54.16	118	35.88	19.62	44.50
25	30.81	19.94	49.25	119	39.34	20.82	39.84
26	24.33	10.23	65.44	124	37.72	22.26	40.02
27	42.69	15.71	41.60	125	40.07	15.10	44.83
28	39.40	15.57	45.03	127	40.25	14.75	45.00
29	37.95	6.66	55.39	131	44.58	8.30	47.12
30	26.88	6.56	66.55	132	43.87	13.60	42.52
31	44.08	19.06	36.86	133	38.07	25.98	35.95
32	52.23	10.89	36.88	134	33.61	6.95	59.44
33	32.31	25.85	41.84	135	36.12	22.86	41.02
34	29.89	8.80	61.31	136	36.90	20.07	43.03
35	35.13	17.20	47.67	137	37.04	7.42	55.54

Tableau S.2 : paramètres de formulation des peintures européennes

Remarque : % solvant = 100 - % extrait sec

% résine sèche = % extrait sec - % poudres

Les **natures des charges minérales** et des **pigments** qui les composent, identifiées par **Diffraction X** sur le résidu de la calcination à 400°C, sont rassemblées dans le tableau S.3.

Le tableau S.4 présente les **teneurs des majeurs** obtenues sur **poudre** par **Fluorescence X** pour les étalonnages correspondants et renseigne sur la présence de minéraux amorphes (peintures 14, 26, 43 et 37).

L'applicabilité générale de la méthode est confirmée ; huit peintures seulement sur soixante huit échappent à l'analyse.

Pour TiO₂, bien que certaines divergences apparaissent à la lecture du tableau entre les teneurs obtenues par la méthode développée et celles obtenues par voie chimique, les résultats sont globalement satisfaisants ; les écarts relatifs se révèlent inférieurs à 3.5 % pour 75 % des peintures étudiées.

peintures	MINÉRAUX IDENTIFIÉS										REMARQUES
	PIGMENT	CARBONATES		SILICATES			SILICES		AUTRES		
	rutile	calcite	dolomie	talc	kaolin	mica	quartz	crystalobalite	baryte	ZnS	
1	P	P									
2	P	d	P	P							P:chlorite
3	P	P		P				P			
4	P	d		P		P	P				P:chlorite - mica plistorit
5	P	P		P		d					P:chlorite
6	P	P		P							d:chlorite
7	P	P									
8	P	P	d	P							P:chlorite
10	P			P	P	d			P		P:chlorite
11	P	P							P		
12	P	P		d					P		
13	P	P		P						P	d
14	P	P									
15	P	P		P		P	P				d:anatase
16	P	P	P	P	P	d					P:chlorite - mica plistorit
17	P	P		P	d	P					
18	P	P	d								
19	P	P		P		P					d:magnésite
20	P	P	d	P							
21	P	P	d	P							
22	P	P			P	P			P		
23	P	P	P	P							d:chlorite
24	P	P									
25	P	P							P		
26	anatase	P									
27	P	P	d			P					
28	P	P	d	P					P		d:chlorite
29	P	P									
30	P	P									
31	P	P		P							P:chlorite
32	P	P		P		P			P		d:chlorite
33	P	d	P		P	P					
34	P	P			d						
35	P	P		P					P		P:chlorite
36	P	P			P						
37	P	P			P						
38	P	P			P	d					
39	P	P							P		
40	P	P		P							
41	P	P									P:aragonite
42	P	P									
43	P	P									
44	P	P						P			
45	P	P									
46	P	P									
47	P	P									
48	P	P							P	P	
49	P	P				P					
50	P	P									
51	P								P		
52	P			P	P	d					d:chlorite
53	P	P			P	P			P		
112	P	P	P	P		P	P				P:chlorite - mica plistorit
114	P	P		P							P:chlorite
115	P	P	d	P		d					P:chlorite
116	P	P	d	P							
118	P	P				d					
119	P	P				d					
124	P	P	d	P							P:chlorite
125	P	P				P	P		P		P:chlorite - mica plistorit
127	P	P		P							P:chlorite
131	P	P	P						P		
132	P	P		P					P		
133	P	P		P							P:chlorite
134	P	P									
135	P	P		P					P		d:chlorite
136	P	P	d	P		P					P:chlorite
137	P	P	d								

P : présence du minéral

d: présence du minéral en faible quantité

Tableau S.3 : Minéraux identifiés par Diffraction X dans les peintures européennes

CONCENTRATIONS CALCULEES (%) - étalonnage type I								
peintures européennes	ZnO	TiO2		CaCO3	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
		*						
1	0.15	14.27	13.90	80.45	0.03	0.54	0.57	0.27
2								
3	0.31	35.44	34.50	31.62	0.04	24.53	1.17	6.47
4	0.02	44.80	44.75	1.53	1.03	31.29	9.94	6.09
5	-	10.77	11.85	73.61	0.23	5.69	1.49	3.13
6	-	25.41	25.25	21.36	0.03	32.61	0.92	14.21
7	0.06	14.84	15.50	79.25	0.07	1.85	0.90	0.23
8	-	40.35	40.40	28.96	0.05	14.38	2.64	7.40
10	-	49.74	50.40	0.56	0.87	27.63	16.12	4.12
11	0.04	26.22	26.10	58.89	0.03	15.63	1.53	0.20
12	0.09	49.57	49.10	24.35	0.08	22.45	3.00	0.27
13								
14	0.48	43.64	41.00	38.70	0.03	17.35	3.24	0.18
15	-	39.28	39.85	24.67	0.81	24.59	4.90	2.77
16								
17	-	24.10	24.80	48.59	0.66	14.18	3.92	4.33
18	-	39.65	38.60	56.54	0.08	0.38	2.01	0.61
19	-	25.84	27.90	44.12	1.68	10.74	7.13	1.77
20	-	16.68	16.30	77.31	0.02	1.63	0.69	1.39
21	0.12	12.86	13.05	73.76	0.03	4.95	0.70	2.59
22	-	47.87	47.35	19.45	0.78	19.07	8.32	0.26
23								
24	-	17.58	17.05	76.43	0.04	0.54	0.71	1.00
25	-	41.45	38.75	34.10	0.06	24.86	2.32	0.38
26	-	19.79	20.40	65.53	0.27	8.41	6.95	0.31
27	0.03	48.79	48.85	15.71	2.35	17.08	11.68	0.49
28	0.51	50.76	49.05	24.66	0.07	15.40	1.42	5.73
29	0.04	26.40	26.00	66.99	0.04	3.52	1.45	0.31
30	0.10	9.33	9.60	87.72	0.01	0.10	0.38	0.33
31	-	60.35	58.05	25.88	0.03	7.88	2.74	5.05
32	-	44.18	44.60	0.26	1.60	35.64	8.15	6.50
34	0.04	14.49	14.10	79.27	0.05	1.49	1.31	0.24
35								
36	-	21.02	20.20	68.55	0.12	5.57	3.79	0.29
37	0.05	30.59	29.60	58.80	0.15	5.34	4.97	0.26
38	0.02	15.33	15.20	65.02	0.13	11.62	7.25	0.25
39								
40	0.30	34.48	35.05	54.35	0.04	6.68	1.46	2.01
41	0.22	26.72	28.05	67.82	0.03	0.41	0.90	0.31
42	-	15.00	14.45	77.28	0.07	3.60	2.48	0.29
43	-	23.20	22.95	66.78	0.04	8.00	1.86	0.16
44	0.08	32.63	33.60	56.41	0.02	8.28	1.28	0.27
45	0.05	31.50	30.70	65.09	0.10	0.31	1.04	0.21
46	0.12	12.16	12.25	83.83	0.22	0.14	0.42	0.18
47	-	6.52	6.30	85.78	0.02	5.56	0.92	0.33
48								
49	0.01	4.85	4.30	81.99	0.20	7.91	6.15	0.25
50	-	11.15	11.30	85.01	0.03	1.65	0.72	0.31
51	-	52.83	52.40	0.48	0.40	27.28	17.39	0.17
52	0.06	55.75	54.00	-	0.27	28.35	4.76	8.12
53	-	44.98	45.00	4.69	0.72	28.51	18.37	0.23
112								
114	0.41	54.84	58.50	22.89	0.07	6.62	2.92	3.59
115	-	9.70	10.00	78.97	0.10	2.40	1.70	1.01
116	-	8.32	8.70	80.77	0.07	2.64	0.69	2.12
118	0.26	39.09	38.60	51.37	0.41	2.79	2.79	0.21
119	0.26	43.05	44.20	45.31	0.47	3.12	2.93	0.27
124	0.35	47.46	46.90	28.68	0.04	9.36	3.04	5.84
125	-	31.00	33.70	26.32	0.46	18.51	4.96	2.24
127	-	25.18	25.10	59.74	0.03	6.53	1.72	2.59
132	-	40.57	40.20	33.95	0.01	10.71	2.20	6.47
133	0.37	51.01	51.00	30.70	0.02	6.96	2.79	4.02
134	0.23	30.12	31.30	64.19	0.01	0.20	1.17	0.46
135	-	40.25	40.20	29.05	0.01	16.19	1.82	6.52
136	0.54	50.46	51.70	28.63	0.55	7.72	3.58	2.30
137	0.05	8.41	8.70	78.31	0.05	7.46	1.15	0.82

Tableau S.4
Analyse chimique
des majeurs
dans les peintures
européennes

CONCENTRATIONS CALCULEES (%) - étalonnage type II								
peintures européennes	ZnO	TiO2		CaO	K2O	SiO2	Al2O3	MgO
		*						
33	0.09	65.49	65.60	5.32	0.47	9.59	5.83	4.26
131	0.01	25.78	23.70	30.77	0.04	10.99	1.45	3.73

* : voie chimique (Nakazono)

Les niveaux de concentrations trouvés confirment la validité des gammes d'étalonnage choisies. L'étalonnage de SiO₂ pourrait être élargi à des teneurs plus fortes, de l'ordre de 35 %.

La présence de baryte interdit seulement dans quatre cas l'exploitation du dosage par Fluorescence X des traceurs dont les teneurs obtenues suite à l'adaptation de la Méthode des FONDS ETALONS sont précisées dans le tableau S.5.

peint europ	CONCENTRATIONS FET (ppm)				peint europ	CONCENTRATIONS FET (ppm)			
	Nb2O5	ZrO2	Sr	Rb		Nb2O5	ZrO2	Sr	Rb
1	25	118	416	15	36	243	296	79	21
2	193	433	22	34	37	164	109	97	34
3	185	96	209	13	38	525	41	88	12
4	27	84	20	29	39non étudiée, car baryte....			
5	45	48	100	12	40	907	68	59	32
6	51	53	8	5	41	710	64	129	19
7	62	41	289	17	42	194	246	114	22
8	87	112	49	14	43	136	60	65	15
10	61	79	36	45	44	574	280	91	23
11	131	102	144	9	45	145	161	87	21
12	231	512	93	27	46	17	40	106	14
13non étudiée, car baryte....				47	20	39	90	14
14	53	91	48	22	48non étudiée, car baryte....			
15	483	575	30	67	49	73	62	81	32
16	27	37	144	42	50	35	41	192	17
17	23	93	142	76	51	567	124	95	55
18	146	70	135	21	52	37	30	0	30
19	172	64	64	288	53	120	97	142	114
20	92	46	91	13	112	67	80	150	10
21	116	49	268	13	114	216	133	54	27
22	96	54	63	95	115	62	92	310	14
23	10	8	223	17	116	75	145	391	10
24	97	34	203	16	118	51	111	53	49
25	252	218	145	12	119	65	127	117	64
26	405	270	231	28	124	83	1198	99	23
27	116	35	86	190	125	133	83	152	36
28	58	133	120	18	127	302	350	96	18
29	275	312	83	11	131	52	43	172	7
30	18	44	112	12	132	201	27	103	19
31	119	146	31	16	133	172	99	42	16
32	502	560	41	137	134	103	58	94	8
33	84	187	54	80	135	187	18	59	14
34	493	34	104	18	136	69	138	71	73
35non étudiée, car baryte....				137	20	44	250	9

Tableau S.5 : Dosage des éléments traces dans les peintures européennes

CONCLUSION

La procédure générale proposée solutionne l'Etude Chimique et Minéralogique de peintures blanches à base d'oxyde de titane.

L'identification et la quantification des minéraux, l'analyse quantitative des majeurs et le dosage d'éléments traceurs sont accessibles sur poudre par les Méthodes X.

Les difficultés liées au travail sur poudre par Fluorescence X, principalement attendues pour le dosage des majeurs, ont été résolues par le développement mathématique d'un système de correction des effets de matrice.

Nos travaux démontrent que la technique des poudres, très souvent délaissée au profit de la technique des perles, répond de manière satisfaisante au dosage des majeurs, dans le cas particulièrement complexe de l'analyse des peintures.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. GRANDOU et P. PASTOUR
Peintures et Vernis - Les constituants - Liants, solvants, plastifiants,
pigments, colorants, charges, adjuvants
HERMANN, PARIS 1966
- (2) DR M. CREMER
Non - TiO₂ white pigments with special reference to ZnS pigments
"IM" Pigments and Extenders, Supplément p 16-21, 1985
- (3) S. HVILSTED
Analysis of Emulsion Paints
Prog. Org. Coat, VOL 13, N° 3/4, p 253-271, 1985
- (4) A. KING
Aspects of Matt Emulsion Paint Analysis
Paint and Resin, 6, p 27, Décembre 1983
- (5) R. W. SCOTT
Applications of X - Ray Diffraction in the Paint Industry
Journal of Paint Technology, 41, p 422-430, 1969
- (6) P. KAMARCHIK et G. P. CUNNINGHAM
Applications of X - Ray Techniques to Coating Analysis
Progress in Organic Coatings, 8, p 81-107, 1980
- (7) P. KAMARCHIK et J. RATLIFF
Quantitative Analysis of Platelike pigments by X - Ray Diffraction
Advances in X-Ray Analysis, p 129-135, 1983
- (8) P. GRANDOU et P. PASTOUR
Peintures et Vernis - Techniques et Industrie
HERMANN, p 399, PARIS, 1969
- (9) ASTM D 2371-73
Standard Test Method for pigment content of solvent - type paints
Réapprouvée en 1979
- (10) FEDERAL TEST METHOD 4021 - FED TEST METHOD STD N° 141B
Pigment content (centrifuge)
February 1, 1979

- (11) J. D. Mc GINNESS
Paint Testing Manual
Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors
ASTM Special Technical Publication 500, G. G. SWARD, 13ème édition, p 495-499, 1972
- (12) J. B. LEAR
Analysis of Paint
Journal of Coatings Technology, VOL 53 N° 674, p 51-57, Mars 1981
- (13) W. M. THAW et C. F. HIRN
Determination of Pigment Content of Emulsion Paints
Official DIGEST, p 1036-1040, Octobre 1963
- (14) P. DUKE et J. A. RUMSEY
The Role of the Thermobalance, in the Paint Industry
Paint and Resin, p 32-35, Juin 1984
- (15) R. C. MACKENZIE
The Differential Thermal Investigation of Clays
MINERALOGICAL SOCIETY (Clay Minerals Group), LONDRES, 1957
- (16) J. KELM, D. NEUBERT et J. SICKFELD
Applicability of Thermal Analysis for comparative investigation of emulsion paints
XVIII FATIPEC CONGR, VOL 2/B, p 731-785, VIENNE, 1986
- (17) D. R. BURFIELD
Compositional Analysis of Waterborne Paint Systems by Thermogravimetry
Thermochimica Acta, 106, p 79-91, 1986
- (18) A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ
L'analyse thermique - Tome 2. L'examen des processus chimiques
GAUTHIER-VILLARS, p 407-441, 1972
- (19) R. OTSUKA
Recent studies on the decomposition of the Dolomite Group by Thermal Analysis
Thermochimica Acta, 100, p 69-80, 1986
- (20) Rapport de stage, Société des Talcs de Luzenac - Communication privée
- (21) C. M. EARNEST
The application of Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry to the study of kaolinite clay minerals
PERKIN-ELMER Thermal Analysis - Application Study 30, p 1-10, 1980

- (22) G. COCCO
Analisi termica differenziale di alcuni solfati
Periodico Mineral, VOL 21, p 103-141, 1952
- (23) R. C. MACKENZIE et S. CAILLÈRE
Thermal Analysis, DTA, TG, DTG
dans H. VAN OLPHEEN et J. J. FRIPIAT
Data Handbook for clay materials and other non metallic minerals
PERGAMON PRESS OXFORD, p 243-284, 1979
- (24) R. W. SCOTT
X - Ray Analysis : Diffraction and Emission
Treatise on Coatings, VOL 2, Part II, p 591-624
Marcel DELKER, NEW YORK, 1976
- (25) NBS Monograph 25
Standard X - Ray Diffraction Powder Patterns
WASHINGTON D.C, US Government Printing Office, p 3, 1971
- (26) H. P. KLUG et L. E. ALEXANDER
X - Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and
Amorphous Materials
J. WILEY and Sons, NEW YORK, p 531-565, seconde édition, 1974
- (27) S. T. SMITH, R. L. SNYDER et W. E. BROWNELL
Minimization of Preferred Orientation in Powders by Spray Drying
Advances in X - Ray Analysis, 22, p 77-88, 1979
- (28) G. W. BRINDLEY et G. BROWN
Crystal Structures of Clay Minerals and their X - Ray Identification
MINERALOGICAL SOCIETY, LONDRES, p 411-436, 1980
- (29) E. W. NUFFIELD
X - Ray Diffraction Methods
J. WILEY and Sons, NEW-YORK, p 130-137, 1966
- (30) J. J. SAHORES
New Improvements in Routine Quantitative Phase Analysis by X - Ray
Diffractometry
Advances in X - Ray Analysis, 16, 186, 1973
- (31) R. F. KARLAK et D. S. BURNETT
Quantitative Phase Analysis by X - Ray Diffraction
Analytical Chemistry, VOL 38, N° 12, p 1741-1745, Novembre 1966

- (32) A. SUZUKI, M. MOTOYAMA et G. HASHIZUME
Nondestructive Determination of Pigments in Emulsion Paints
by X - Ray Diffractometry
Journal of the Japan Society of Color Material, VOL 43, N° 11,
p 523-530, Novembre 1970
- (33) F. H. CHUNG
Quantitative Interpretation of X - Ray Diffraction Patterns of Mixtures
I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis
Journal of Applied Crystallography, 7, p 519-525, 1974
- (34) F. H. CHUNG
Quantitative Interpretation of X - Ray Diffraction Patterns of Mixtures
II. Adiabatic Principle of X - Ray Diffraction Analysis of Mixtures
Journal of Applied Crystallography, 7, p 526-531, 1974
- (35) F. H. CHUNG
A New X - Ray Diffraction Method For Quantitative Multicomponent
Analysis
Advances in X - Ray Analysis, 17, p 106-115, 1974
- (36) P. KAMARCHIK
Quantitative Crystalline Pigment Analysis by X - Ray Diffraction
Journal of Coatings Technology, VOL 52, N° 666, p 79-82, Juillet 1980
- (37) Powder Diffraction File
Search Manual for Inorganic Compounds
JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS,
PENNSYLVANIA, Edition 1981
- (38) R. A. SPURR et H. MYERS
Quantitative Analysis of Anatase - Rutile Mixtures with an X - Ray
Diffractometer
Analytical Chemistry, VOL 29, N° 5, p 760-762, Mai 1957
- (39) E. TKALCEC et A. BEZJAK
New Method of Quantitative X - Ray Diffraction Analysis of
TiO₂ - opacified enamels panels
The Vitreous Enameller, VOL 30, N° 2, p 28-38, 1979
- (40) C. L. DENTON, G. HIMSWORTH et J. WHITEHEAD
Analyst, 97, 461, 1972
- (41) R. W. SCOTT
Applications of X - Ray Emission Analysis In the Coatings Industry
Journal of Paint Technology, VOL 41, N° 538, p 608-614, Novembre 1969

- (42) T. J. KNEIP
Potential Applications of X - Ray Analytical Method In Paint Analysis
Journal of Paint Technology, VOL 47, N° 604, p 71-76, Mai 1975
- (43) F. H. CHUNG, A. J. LENTZ et R. W. SCOTT
A Versatile Thin Film Method for Quantitative X - Ray Emission Analysis
X - Ray Spectrometry, VOL 3, p 172-175, 1974
- (44) G.P. CUNNINGHAM
Applications of X - Ray Techniques to Coatings Analysis : The Quality Control of Lead in Paint Using a Dedicated X - Ray Fluorescence Analyzer
Advances in Organic Coatings Science and Technology, VOL III, p 261-271, 1979
- (45) C. L. MINIUSI et R. H. PEREZ
J. Oil Colour Chem. Assoc, 57, 83, 1974
- (46) J. D. Mc GINNESS, R. W. SCOTT et J. S. MORTENSEN
X - Ray Emission Analysis of Paints by thin Film Method
Analytical Chemistry, VOL 41, N° 13, p 1858-1861, Novembre 1969
- (47) F. CLAISSE
Accurate X - Ray Fluorescence Analysis without Internal Standard
Norelco Reporter, VOL 3, 3, P.R. N° 327, QUEBEC, Department of Mines, 1957
- (48) C.R. ANDREWS et R. K. MAYS
Instrumental Techniques for the Analysis of Paper Fillers and Pigments
Advances in X - Ray Analysis, 22, p 207- 212, 1979
- (49) L. H. CHRISTENSEN et I. DRABAK
A Generalized Matrix Correction Approach for Energy - Dispersive X - Ray Fluorescence Analysis of Paint using Fundamental Parameters and Scattered Silver $K\alpha$ Peaks
Advances in X - Ray Analysis, 25, p 377-384, 1983
- (50) ASTM D 1394 - 76
Standard Methods for Chemical Analysis of White Titanium Pigments
Réapprouvée en 1981
- (51) R. HAUTBOUT, G. LEGRAND et I. A. VOINOVITCH
Dosage de Al_2O_3 , CaO, MgO, SiO_2 , TiO_2 , ZnO et $BaSO_4$ dans certains pigments de peintures de marquage de chaussées, par des méthodes chimiques, absorption atomique et émission en plasma induit par haute fréquence
Analisis, VOL 14, N° 3, p 139-147, 1986

- (52) K. GOVINDARAJU
Ion Exchange Dissolution Method for Silicate Analysis
Analytical Chemistry, VOL 40, N° 1, p 24-26, Janvier 1968
- (53) K. GOVINDARAJU
X - Ray Spectrometric Determination of Major Elements in Silicate Rock
Samples, using a Thin Film Technique Based on Ion Exchange Dissolution
X - Ray Spectrometry, 2, p 57-62, 1973
- (54) K. GOVINDARAJU
New Scheme of Silicate Analysis (16 Major, Minor and Trace Elements)
based mainly on Ion Exchange Dissolution and Emission Spectrometric
Methods
Analisis, VOL 2, N° 5, p 367-376, Mai 1973
- (55) K. GOVINDARAJU et R. MONTANARI
Routine Performance of a Matrix - Correction Free X - Ray Fluorescence
Spectrometric Method for Rock Analysis
X - Ray Spectrometry, VOL 7, N° 3, p 148-151, 1978
- (56) C. HAEHNEL et R. MONTANARI
Analyses de minerais de fer - Comparaison des résultats obtenus par
calculs de correction et par la méthode des résines analytiques
Colloque SIEMENS, GRENOBLE, p 241-245, Avril 1985
- (57) R. MONTANARI
Analyse d'éléments fixés sur résines anioniques et cationiques - application
aux roches silicatées et carbonatées
Colloque SIEMENS, MONTPELLIER, p 192-200, Mai 1981
- (58) R. MONTANARI, M. MONTANARI, Y. PERRIN, G. COLLIN et
P. REVEL
Utilisation des résines anioniques pour l'analyse par Fluorescence X du
silicium dans les échantillons géologiques
SCIENCES DE LA TERRE, TOME 25, N° 4, p 309-321, 1982-1983
- (59) F. CLAISSE
Letters to the Editor
Norelco Reporter, VOL 4, p 95, 1957
- (60) F. CLAISSE et C. SAMSON
Heterogeneity Effects in X-Ray Analysis
Advances in X-Ray Analysis, VOL 5, p 335-354, 1962
- (61) P. BLANQUET
Contribution à l'étude de la Fluorescence X des produits hétérogènes
(Poudres et pulpes)
Thèse de la Faculté des Sciences de l'Université de PARIS, CNRS A.O
1118, 1966

- (62) P. F. BERRY, T. FURUTA et J. R. RHODES
Particle Size Effects in Radioisotope X-Ray Spectrometry
Advances in X-Ray Analysis, VOL 12, p 612-632, 1969
- (63) A. R. HAWTHORNE et R. P. GARDNER
A Proposed Model for Particle-size Effects in the X-Ray Fluorescence
Analysis of Heterogeneous Powders that Includes Incidence Angle and Non-
random Packing Effects
X-Ray Spectrometry, VOL 7, N° 4, p 198-205, 1978
- (64) R. TERTIAN et F. CLAISSE
Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis
HEYDEN, LONDRES, 1982
- (65) R. JENKINS
A Survey of mathematical correction procedures in X-Ray Spectrometry
Advances in X-Ray Analysis, 19, p 1-17, 1976
- (66) E. GILLAM et H. T. HEAL
Br. J. Appl. Phys. 3, 353, 1952
- (67) J. SHERMAN
The Theoretical derivation of fluorescent X-Ray intensities from mixtures
Spectrochimica Acta, 7, p 283-306, 1955
- (68) J. SHERMAN
Simplification of a formula in the correlation of fluorescent X-Ray intensities
from mixtures
Spectrochimica Acta, 14, p 466-470, 1959
- (69) T. SHIRAIWA et N. FUJINO
Theoretical calculation of fluorescent X-Ray intensities in Fluorescent X-Ray
Spectrochemical Analysis.
Japanese Journal of Applied Physics, VOL 5, N° 10, p 886-899,
Octobre 1966
- (70) J. W. CRISS et L. S. BIRKS
Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry
Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters
Analytical Chemistry, VOL 40, N° 7, p 1080-1086, Juin 1968
- (71) M. ROUSSEAU
Fundamental Algorithm between Concentration and Intensity in XRF
Analysis 1-Theory
X-Ray Spectrometry, VOL 13, N° 3, p 115-120, 1984

- (72) N. BROLL
Analyse quantitative par fluorescence X
Théorie et pratique de la méthode des coefficients d'influence fondamentaux
Thèse, Université de STRASBOURG, 1985
- (73) R. TERTIAN
Mathematical Matrix Correction Procedures for X-Ray Fluorescence
Analysis. A Critical Survey
X-Ray Spectrometry, VOL 15, p 177-190, 1986
- (74) B. VREBOS et J. A. HELSEN
Inverse Formulations of the Sherman Equation for X-Ray Spectrometry
A Review of Existing Algorithms
X-Ray Spectrometry, VOL 14, N° 1, p 27-35, 1985
- (75) G. R. LACHANCE et R. J. TRAILL
A Practical Solution to the Matrix Problem in X-Ray Analysis - Part 1 -
Method
Canadian Spectroscopy, VOL 11, p 43-49, 1966
- (76) F. CLAISSE et M. QUINTIN
Generalization of the Lachance-Traill Method for the Correction of the
Matrix Effect in X-Ray Fluorescence Analysis
Canadian Spectroscopy, VOL 12, p 129-133, 1967
- (77) S. D. RASBERRY et K. F. J. HEINRICH
Calibration for Interelement Effects in X-Ray Fluorescence
Analytical Chemistry, 46, N° 1, p 81-89, 1974
- (78) H. J. LUCAS-TOOTH et B. J. PRICE
Inter-Elements Effects in X-Ray Fluorescent Analysis
Metallurgia, 64, 149, 1961
- (79) H. J. LUCAS-TOOTH et C. PYNE
The accurate determination of major constituents by X-Ray fluorescent
analysis in the presence of large interelement effects
Advances in X-Ray Analysis, 7, p 523-541, 1964
- (80) R. MULLER
Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence
Adam HILGER, LONDRES, p 178-180, 1972
- (81) W. N. SCHREINER et R. JENKINS
A Non-Linear Least Squares Fitting Routine for Optimizing Empirical
XRF Matrix Correction Models
X-Ray Spectrometry, VOL 8, N° 1, p 33-41, 1979

- (82) W. N. SCHREINER et R. JENKINS
Use of a new versatile interactive regression analysis program for X-Ray fluorescence analysis
Advances in X-Ray Analysis, VOL 22, p 375-384, 1979
- (83) G. R. LACHANCE et F. CLAISSE
A Comprehensive Alpha Coefficient Algorithm
Advances in X-Ray Analysis, 23, p 87-92, 1980
- (84) W. K. DE JONGH
X-Ray Fluorescence Analysis Applying Theoretical Matrix Corrections - Stainless Steel
X-Ray Spectrometry, VOL 2, p 151-158, 1973
- (85) A. DJEMMALI
Conception et réalisation d'une station automatique de préparation et d'analyse de perles par Fluorescence X
Thèse à paraître, Université de LILLE
- (86) H. HAUT
Mathématiques et Statistiques
EDITIONS PSI, PARIS, p 121-145, 1984
- (87) Alphas in X-Ray analysis
Rapport interne, Société PHILIPS
- (88) E. BEVILACQUA
Coefficients d'influence pour l'analyse par Fluorescence X de systèmes dilués et compacts. Détermination et Applications
Communication, Commission de Fluorescence X du GAMS, PARIS, 2 Février 1988
- (89) J. P. QUISEFIT
Contribution à la mise au point d'une méthode rapide de dosage des éléments traces par Spectrométrie de Fluorescence X. Application à l'étude du comportement hygromagmatophile du Niobium
Thèse de Troisième cycle, PARIS, 1978
- (90) H. BOUGAULT, P. CAMBON et H. TOULHOAT
X-Ray Spectrometric analysis of trace elements in rocks
X-Ray Spectrometry, 6, p 66-72, 1977
- (91) C. E. FEATHER et J. P. WILLIS
A simple method for background and matrix correction of spectral peaks in trace element determination by X-Ray fluorescence spectrometry
X-Ray Spectrometry, 5, p 41-48, 1976

- (92) R. VIE LE SAGE, J. P. QUISEFIT, R. DEJEAN DE LA BATIE et J. FAUCHERRE
Utilisation du Rayonnement Primaire Diffusé par l'Echantillon pour une Détermination Rapide et Précise des Eléments Traces dans les Roches
X-Ray Spectrometry, VOL 8, N° 3, p 121-128, 1979
- (93) J. P. QUISEFIT, R. VIE LE SAGE, A. ROY et O. HATTORI
Méthode rapide de dosage des éléments traces dans les roches
Correction des absorptions sélectives et des interférences spectrales
Analisis, VOL 9, N° 9, p 441-447, 1981
- (94) K. GOVINDARAJU
Compilation (1984) des valeurs de travail et la description des échantillons pour 170 échantillons internationaux de référence principalement des roches silicatées et des minéraux.
Géostandards Newsletter, VOL VIII, Special Issue, Juillet 1984

- ANNEXES -

ANNEXE 1

ELABORATION DES PEINTURES REFERENCES

FORMULATION DES PEINTURES MERES

FORMULATIONS DES PEINTURES MERES (% g)							
	PIGMENTS			TALCS			SILICE
	RXL	RCR2	RHD2	20MO	IT EXTRA	ATI	CELITE 281
POUDRE	50	60	60	40	33.33	33.33	30
RESINE (ES=40%)	26	20	20	33	54.17	34.79	55.71
RAJOUT	24	20	20	27	12.50	31.88	14.29
-rés sèche	14.658	12.215	12.215	16.490	7.577	19.325	8.662
-white-spirit	9.135	7.613	7.613	10.277	4.778	12.184	5.462
-anti-peaux	0.105	0.087	0.087	0.118	0.054	0.139	0.062
-sic Pb pur	0.078	0.065	0.065	0.088	0.050	0.127	0.057
-sic Co pur	0.008	0.006	0.006	0.009	0.004	0.011	0.005
-sic Ca pur	0.016	0.013	0.013	0.018	0.036	0.093	0.041
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100
	CALCITE	ARAGONITE	DOLOMIES		KAOLINS		
	DURCAL 5	SOCAL P2	DRB 20	MICRODOL SUPER	SUPREME	200P	
POUDRE	60	50	60	50	50	50	
RESINE (ES=40%)	17.15	22.50	17.15	16.67	34	31.25	
RAJOUT	22.85	27.50	22.85	33.33	16	18.75	
-rés sèche	13.956	16.670	13.956	20.207	9.772	11.366	
-white-spirit	8.697	10.510	8.697	12.740	6.089	7.166	
-anti-peaux	0.010	0.120	0.010	0.145	0.070	0.082	
-sic Pb pur	0.075	0.110	0.075	0.133	0.052	0.075	
-sic Co pur	0.007	0.010	0.007	0.012	0.005	0.007	
-sic Ca pur	0.015	0.080	0.015	0.097	0.010	0.054	
TOTAL	100	100	100	100	100	100	
	MICAS		BARYTE	LITHOPONE			
	MAS 10	PLASTORIT 0000	BLANC FIXE F	D 30% ZnS			
POUDRE	50	50	50	70			
RESINE (ES=40%)	30	25	20	15.55			
RAJOUT	20	25	30	14.45			
-rés sèche	12.215	15.155	18.186	8.825			
-white-spirit	7.613	9.555	11.466	5.499			
-anti-peaux	0.088	0.109	0.130	0.063			
-sic Pb pur	0.065	0.100	0.120	0.047			
-sic Co pur	0.006	0.009	0.010	0.005			
-sic Ca pur	0.013	0.072	0.088	0.009			
TOTAL	100	100	100	100			

Abréviations :
 res : résine
 sic : siccatif

ANNEXES 2

CARACTERISTIQUES DES CHARGES COMMERCIALES

2 - A Compositions chimiques

2 - B Fiches signalétiques établies pour les charges commerciales étudiées

ANNEXE 2-A

CHARGES COMMERCIALES

COMPOSITIONS CHIMIQUES

I - CARBONATES

CALCITES	CONCENTRATIONS (%)						
	Fe2O3	CaO	SiO2	Al2O3	MgO	CO2	H2O
* DURCAL	0.04	55.44	0.15	0.05	0.5	43.8	<0.2
* BLP2	0.02	55.86	-	-	trace	43.34	<0.2
* SOCAL P2 (aragonite)	-	>55.16	-	-	-	>43.34	<0.5

CALCITES ET ARAGONITE

DOLOMIES	CONCENTRATIONS (%)					
	Fe2O3	CaO	Al2O3	MgO	H2O	CO2
* DRB 20	<0.01	31.21	<0.02	21.11	<0.05	47.42
* MICRODOL S/E	0.04	30.31	0.03	21.71	<0.3	47.51

DOLOMIES

ANNEXE 2-A (suite)

II - SILICATES

		CONCENTRATIONS (%)								
TALCS		Fe2O3	FeO	CaO	SiO2	Al2O3	MgO	PF(105°C)	CO2	*H2O
(1)	* 20 MO	1.3	-	0.6	47.8	9.4	32	<0.5	-	8.9
	* IT EXTRA	0.1	0.2	0.3	62.6	0.2	31.4	<0.5	0.4	4.8
	* AT1	0.6	5.9	1.0	38.9	0.9	32.9	<0.5	16.8	3.0

*H2O = H2O structural

(1) vu également pour le talc 20 MO % SiO₂ : 46.3 % Al₂O₃ : 9.5 % MgO : 32.7

TALCS

		CONCENTRATIONS (%)									
KAOLINS		Fe2O3	TiO2	CaO	K2O	SiO2	Al2O3	MgO	Na2O	H2O	PF(*)
*	SUPREME	0.5	0.05	0.2	0.68	47±1	38±1	0.2	0.07	1±0.5	13.4±0.5
*	HYDRITE UF	0.30	1.40	0.05	0.05	45.4	38.4	0.25	0.30	NI	13.80
*	GRADE D	1	-	-	*2.1	47.5	37	-	-	<1.5	12.1
*	200 P	0.66	0.08	0.10	2.42	52.5	43.5	0.41	0.06	<0.5	NI

PF(*) : perte au feu à 1000°C
 * : K2O + Na2O
 NI = non indiquée

KAOLINS

ANNEXE 2-A (suite)

MICAS	CONCENTRATIONS (%)								
	Fe2O3	FeO	TiO2	K2O	SiO2	Al2O3	MgO	Na2O	PF(*)
* MAS 10	0.4	1.8	0.33	8.7	47	34	0.4	0.93	6
* PLASTORIT	-	3.6	-	2.8	51.1	23	12.5	-	7.2

PF(*) : H2O + perte au feu à 1000°C

MICAS

SILICATE D'ALUMINE P 820	CONCENTRATIONS (%)					
	Fe2O3	CaO	SiO2	Al2O3	Na2O	PF(*)
	0.1	0.4	71	9	7	12

PF(*) : perte au feu à 1000°C

SILICATE D'ALUMINE (différent du kaolin)

ANNEXE 2-A (suite et fin)

III - SILICE

	CONCENTRATIONS (%)									
	Fe2O3	TiO2	CaO	K2O	SiO2	Al2O3	MgO	Na2O	H2O	PF(*)
CELITE 281	1	0.1	0.3	0.5	93	2	0.4	2	0.2	0.2

PF(*) : perte au feu à 1000°C

SILICE DE DIATOMÉES

ANNEXES 2-B**CHARGES COMMERCIALES ETUDIEES***FICHES SIGNALETIQUES*

2-B1	CALCITE DURCAL 5
2-B2	ARAGONITE SOCIAL P2
2-B3	DOLOMIE DRB20
2-B4	TALC 20 MO
2-B5	KAOLIN SUPREME
2-B6	MICA MAS 10
2-B7	BARYTE BLANC FIXE F

CALCITE DURCAL 5

composition chimique fournisseur (%)

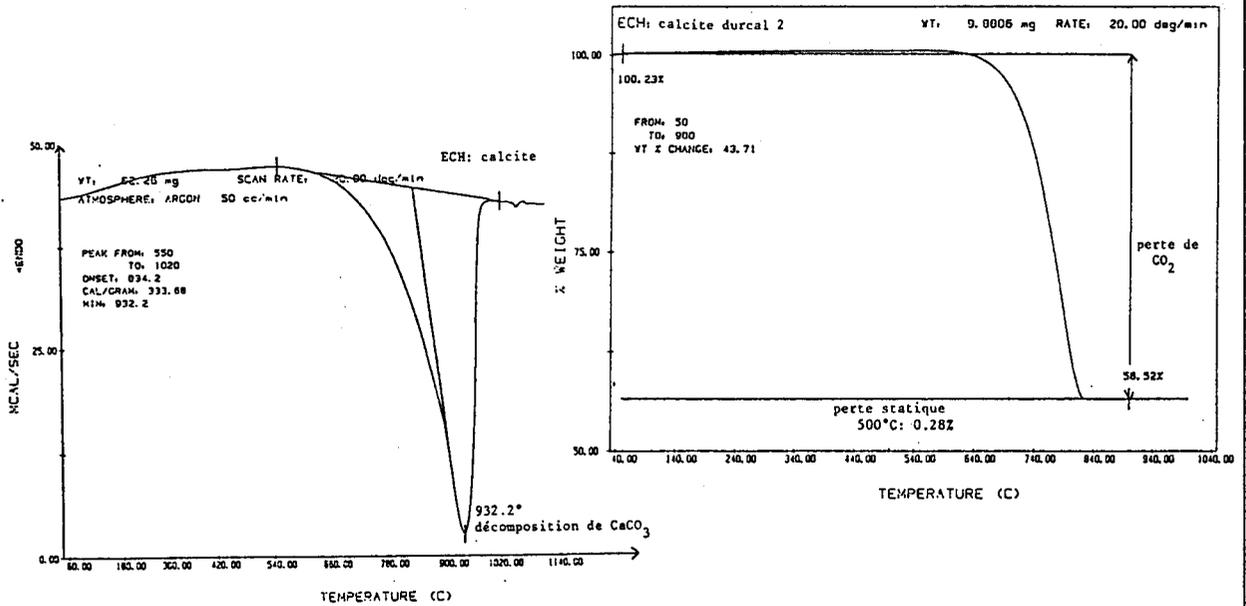
Fe2O3	CaO	SiO2	Al2O3	MgO	CO2	H2O
0.04	55.44	0.15	0.05	0.5	43.8	<0.2

composition minéralogique

calcite pure

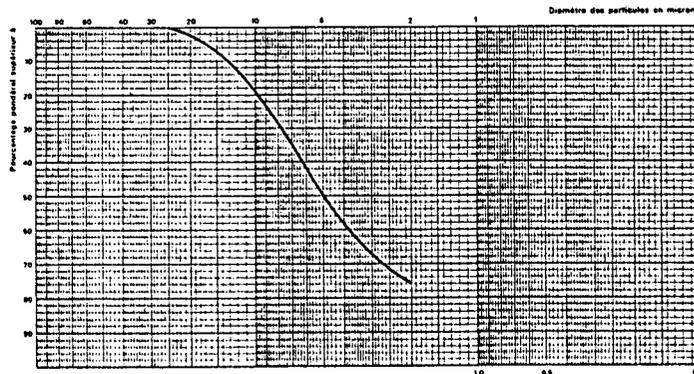
étude thermique

étude réalisée sur la calcite durcal 2 , seule change la granulométrie



granulométrie

granulométrie moyenne : 5µ



Détermination de finesse: par tamisage et Sedigraph

morphologie

rhomboédrique

dureté

3 Mohs

fournisseur : OMYA

CALCITE PRECIPITEE SOCIAL P2

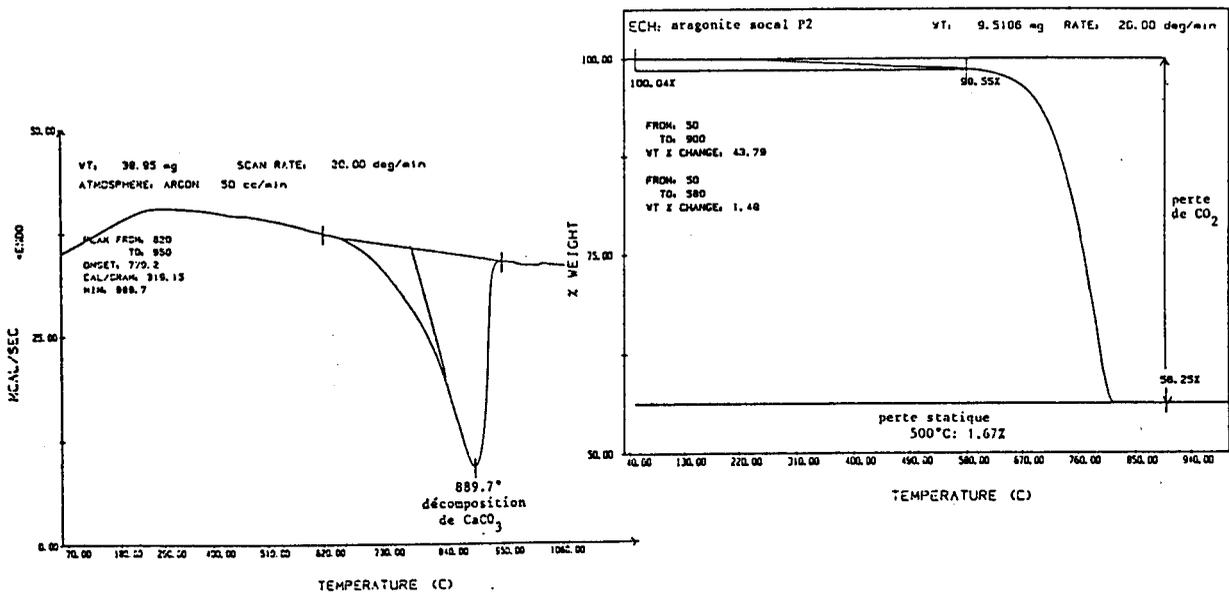
composition chimique fournisseur (%)

Fe2O3	CaO	SiO2	Al2O3	MgO	CO2	H2O
-	>55.16	-	-	-	>43.34	<0.5

composition minéralogique

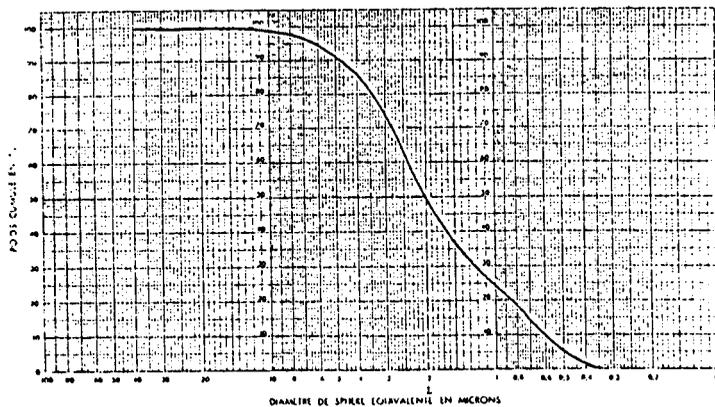
aragonite + calcite (teneur estimée : 30%)

étude thermique



granulométrie

granulométrie
moyenne : 2μ



morphologie

aciculaire

dureté

non connue

fournisseur : SOLVAY

DOLOMIE DRB20

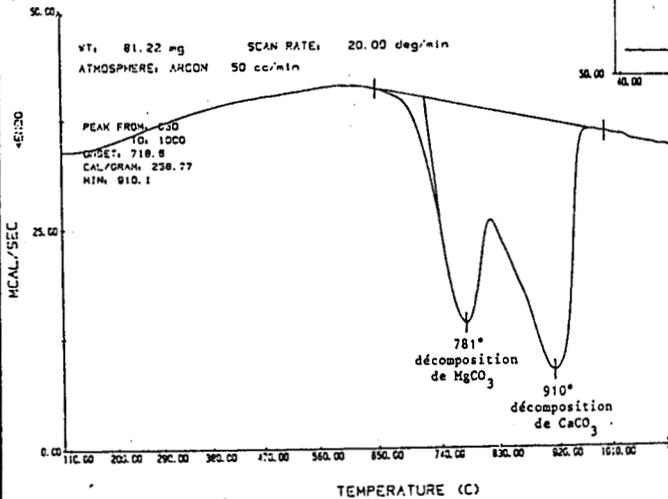
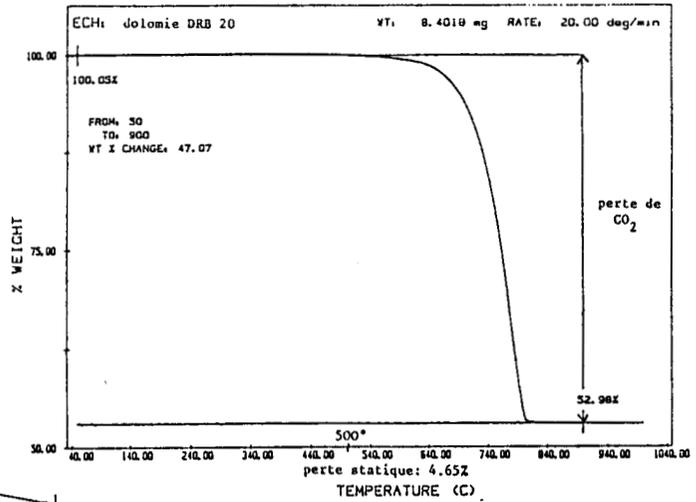
composition chimique fournisseur (%)

Fe2O3	CaO	Al2O3	MgO	H2O	CO2
<0.01	31.21	<0.02	21.11	<0.05	47.42

composition minéralogique

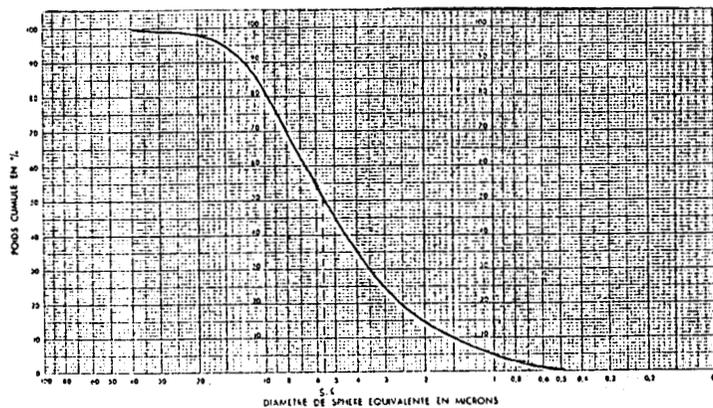
dolomie + calcite (teneur estimée : 9%)

étude thermique



granulométrie

granulométrie moyenne : 5.6μ



morphologie

rhomboédrique

dureté

3 Mohs

fournisseur : BLANCS MINERAUX DE PARIS

TALC 20 MO

composition chimique fournisseur (%)

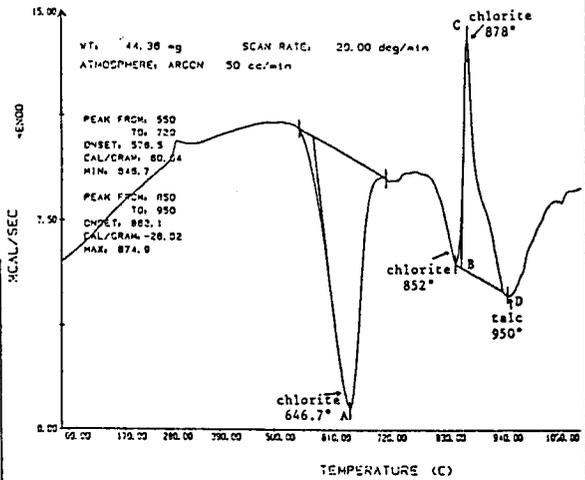
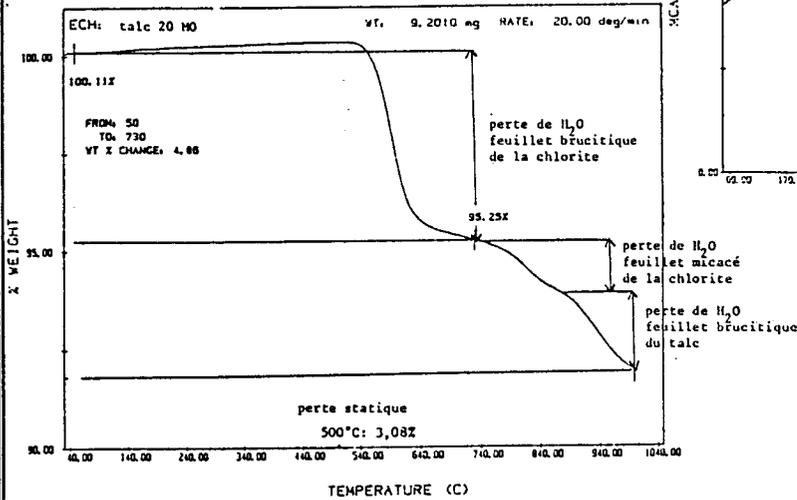
Fe2O3	FeO	CaO	SiO2	Al2O3	MgO	PF(105°C)	CO2	*H2O
1.3	-	0.6	47.8	9.4	32	<0.5	-	8.9

*H2O = H2O structural

composition minéralogique

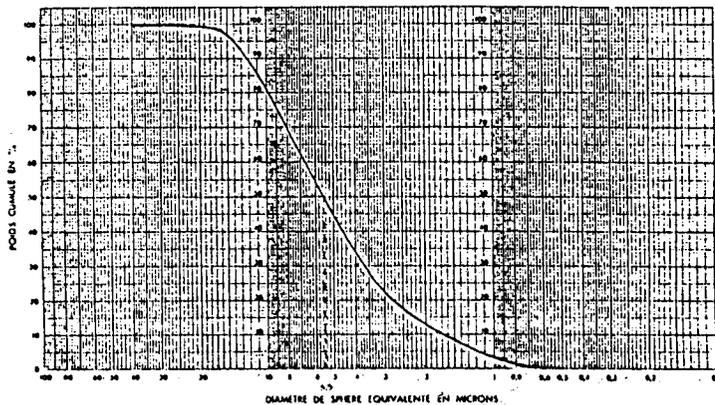
talc + chlorite du type clinochlore (teneur estimée : 51.6%)
 + dolomie (teneur estimée : 2%)
 + 6 quartz

étude thermique



granulométrie

granulométrie moyenne : 5.5µ



morphologie

lamellaire

dureté

1 Moh

fournisseur : TALCS DE LUZENAC

KAOLIN SUPREME

composition chimique fournisseur (%)

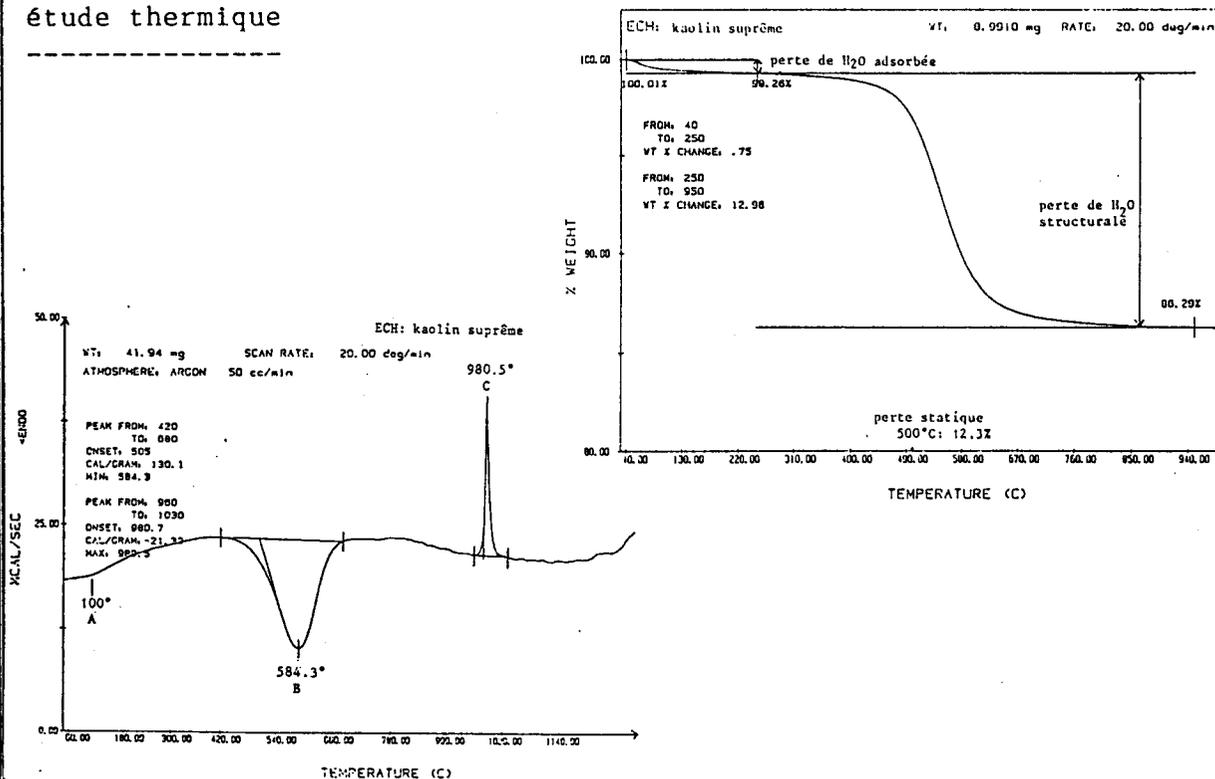
Fe2O3	TiO2	CaO	K2O	SiO2	Al2O3	MgO	Na2O	H2O	PF(*)
0.5	0.05	0.2	0.68	47.1	38.1	0.2	0.07	10.5	13.4

PF(*) : perte au feu à 1000°C

composition minéralogique

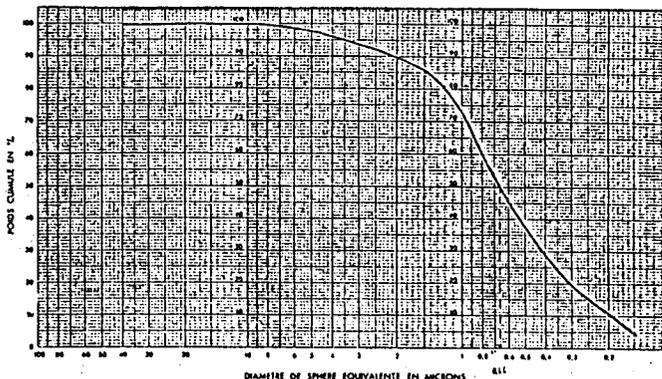
kaolin + mica (teneur estimée : 11%)

étude thermique



granulométrie

granulométrie moyenne : 0.66µ



morphologie

lamellaire

dureté

2 Mohs

fournisseur : ENGLISH CHINA CLAYS

MICA MAS 10

composition chimique fournisseur (%)

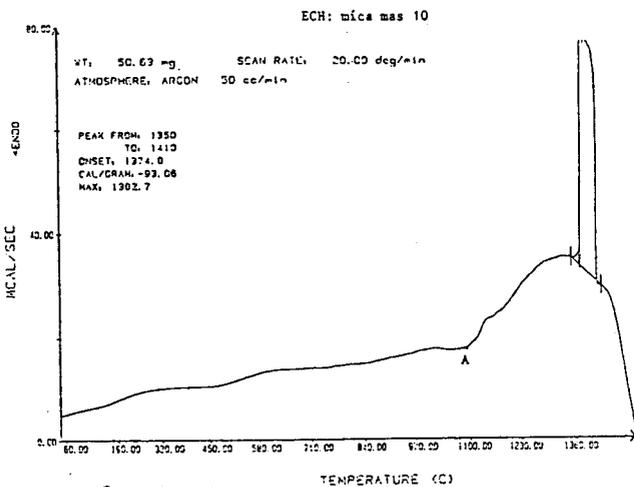
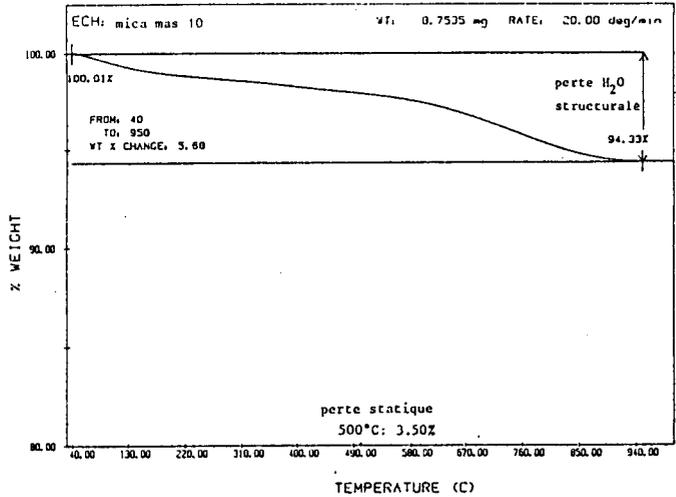
Fe2O3	FeO	TiO2	K2O	SiO2	Al2O3	MgO	Na2O	PF(*)
0.4	1.8	0.33	8.7	47	34	0.4	0.93	6

PF(*) : H2O + perte au feu à 1000°C

composition minéralogique

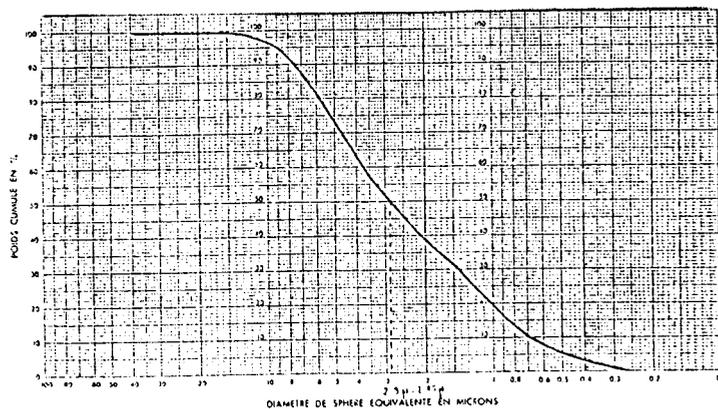
mica type muscovite

étude thermique



granulométrie

granulométrie moyenne : 2.9μ



morphologie

lamellaire

dureté

2.5 Mohs

fournisseur : ADRISS

BARYTE BLANC FIXE F (baryte précipitée)

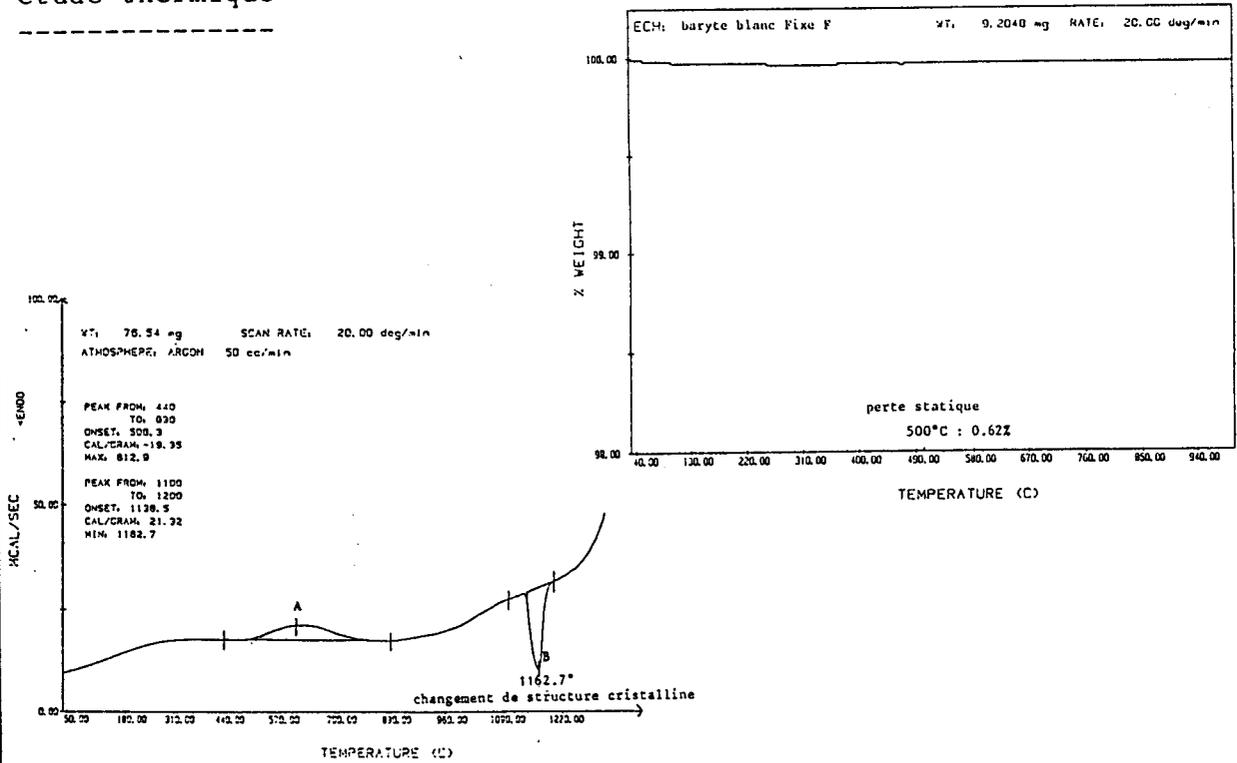
composition chimique fournisseur

% BaSO₄ : 99 % volatils : 0.2

composition minéralogique

baryte pure

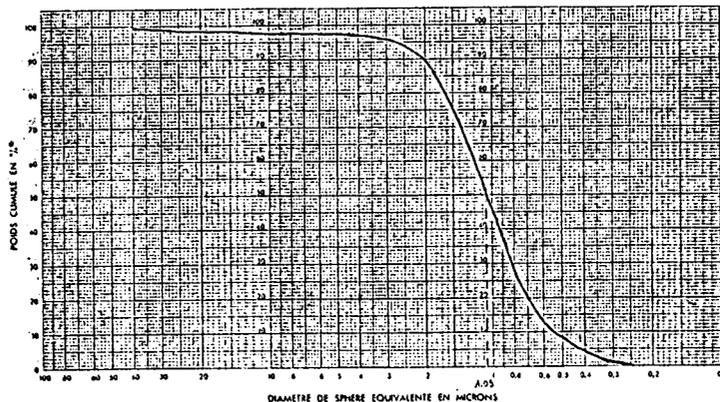
étude thermique



Ech. : baryte blanc fixe F

granulométrie

granulométrie
moyenne : 1.05μ



morphologie

orthorombique

dureté

3 Mohs

fournisseur : SACHTLEBEN

ANNEXES 3

TECHNIQUES DE CONTROLE DES ELEMENTS MAJEURS DANS LES MINERAUX ET LES PHASES MINERALES DES PEINTURES

- 3 - A Méthode des résines en Fluorescence X
- 3 - B Mises en solution pour absorption (ou émission) atomique
- 3 - C Technique du réducteur de NAKAZONO pour la détermination de la teneur en TiO_2 - Extraits de la Norme ISO 591.

ANNEXE 3-A

METHODE DES RESINES EN FLUORESCENCE X

MODE OPERATOIRE ET ILLUSTRATION

3 A-1 MODE OPERATOIRE

- 500 mg d'échantillon à perte au feu nulle sont mélangés à 1.3 g de H_3BO_3 et à 650 mg de Li_2CO_3 dans un creuset graphite et fondus au four à moufle à $1100^\circ C$ pendant 30 minutes (*).
- A la sortie du four, le verre est laminé à chaud puis broyé dans un mortier.
- 200 mg de ce verre sont mis en solution dans un mélange de 150 ml d'eau distillée, de 20 ml de HNO_3 0.1N et de 2.5 g de résines Amberlite CG 120 H+ type I, 100-200 mesh.
- Après 3 heures d'agitation, l'effluent est récupéré. Les résines sont rincées, puis séchées à l'étuve à $105^\circ C$ pendant une nuit.
- Les grains de résine séchés sont déposés en monocouche sur un papier adhésif pour l'analyse par rayons X.

(*) Pour TiO_2 , la méthodologie utilisée pour la fusion est différente : 150 à 300 mg d'échantillon à perte au feu nulle sont mélangés à 2.5 g de spectromelt A12 (66 % de tétraborate de lithium + 34 % de métaborate de lithium) et à 300 voire 450 mg de SiO_2 .

Remarque :

SiO_2 , qui n'est pas fixé sur les résines cationiques, se retrouve dans l'effluent sous forme d'acide silicique. Sa fixation sur résines anioniques OH^- , à partir de l'effluent, permettrait le dosage par Fluorescence X. Nous avons préféré doser SiO_2 par absorption atomique après mise en solution d'une partie du verre dans HNO_3 dilué. Cette technique a été également utilisée pour le dosage de Na_2O .

3 A-2 ILLUSTRATION : Dosage de CaO dans des phases minérales de peintures

Conditions instrumentales

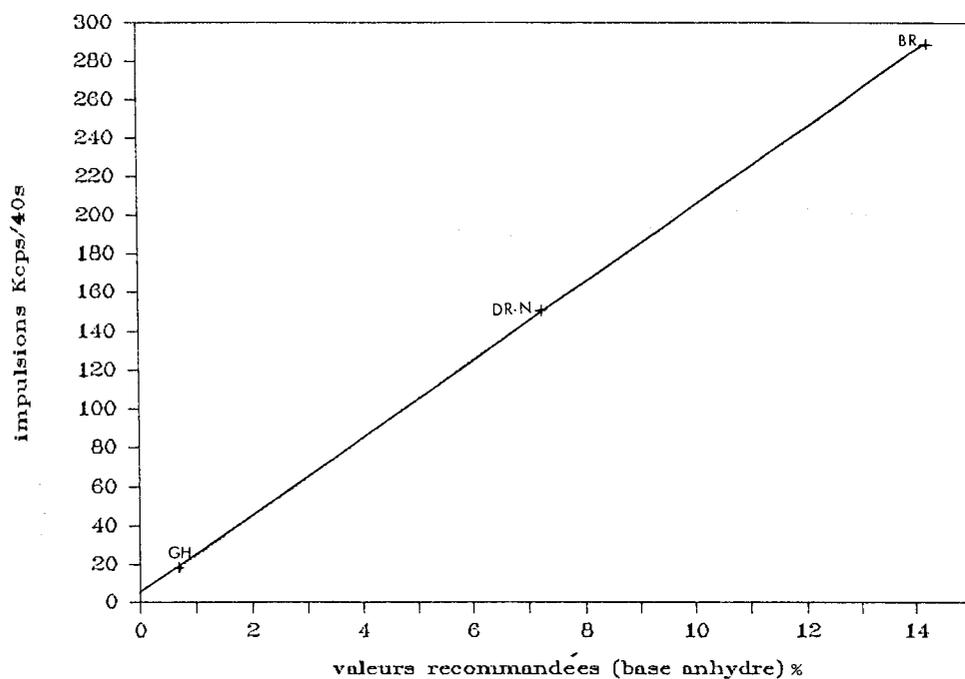
Le spectromètre SIEMENS SRS 1 est utilisé avec les conditions : Anticathode chrome, 50 KV-46 mA, raie $CaK\alpha$, cristal LIF 100, collimateur 0.4 et compteur à flux gazeux.

3 A-2-1 Dosage de CaO - faibles teneurs : 0 - 15 %

L'étalonnage est réalisé à partir des standards géochimiques GH, DR-N et BR selon le mode opératoire précédemment décrit.

La droite d'étalonnage est établie (figure 3 A-1) et les résultats correspondants sont reportés dans le tableau 3 A-1.

Figure 3 A-1
Droite d'étalonnage
Dosage de CaO
faibles teneurs



STANDARDS GEOCHIMIQUES	INTENSITES Kcps/40s	VALEURS RECOMMANDEES base anhydre (%)	VALEURS CALCULEES FX (%)
GH	18.559	0.70	0.68
DR-N	150.674	7.25	7.28
BR	289.136	14.23	14.21

paramètres déterminés - relation : concentration = f (intensité)

pente : 0.050

ordonnée à l'origine : - 0.247

coefficient de corrélation : $r^2 = 0.99997$

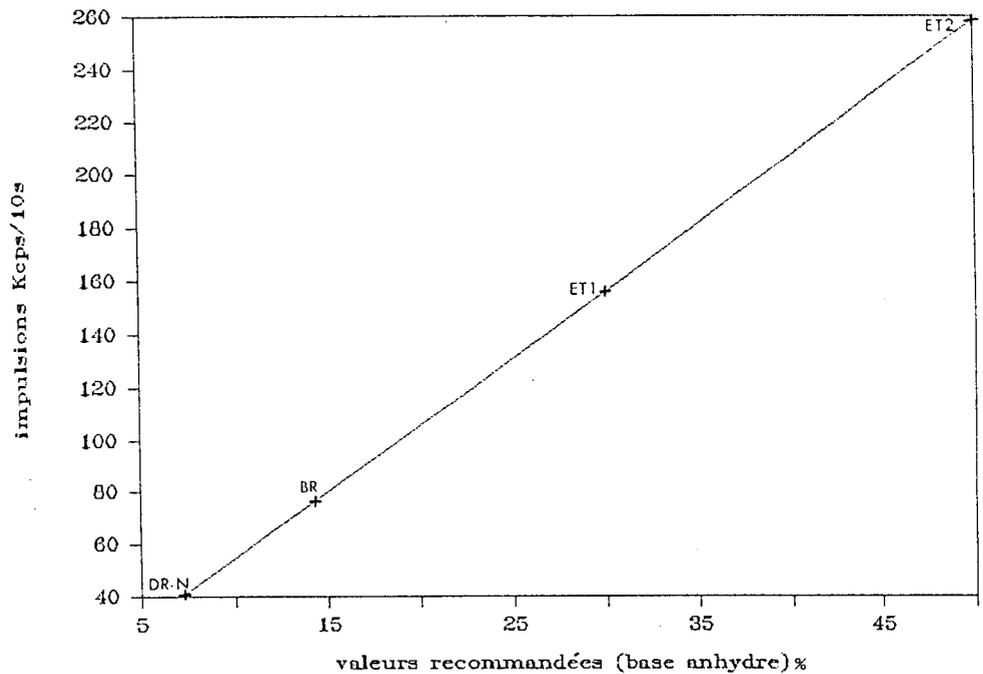
Tableau 3 A-1 : Résultats analytiques. Dosage de CaO faibles teneurs

3 A-2-2 Dosage de CaO - fortes teneurs : 7 - 50 %

L'étalonnage est réalisé à partir de deux standards géochimiques DR-N et BR et de deux étalons synthétiques ET1 et ET2 selon le mode opératoire précédemment décrit.

La droite d'étalonnage est établie (figure 3 A-2) et les résultats correspondants sont reportés dans le tableau 3 A-2.

Figure 3 A-2
Droite d'étalonnage
Dosage de CaO
fortes teneurs



STANDARDS	INTENSITES Kcps/10s	VALEURS RECOMMANDEES base anhydre (%)	VALEURS CALCULEES FX (%)
DR-N	40.897	7.25	7.22
BR	77.014	14.23	14.33
*ET1	156.349	30.00	29.96
*ET2	258.472	50.00	50.08

paramètres déterminés - relation : concentration = f (intensité)

pende : 0.197 ordonnée à l'origine : - 0.837 coefficient de corrélation : $r^2 = 1$

Tableau 3 A-2 : Résultats analytiques. Dosage de CaO fortes teneurs

*ET1 : 30 % CaO + 20 % TiO₂ + 50 % SiO₂

*ET2 : 50 % CaO + 30 % TiO₂ + 20 % SiO₂

ANNEXE 3-B

PRINCIPES DE MISES EN SOLUTION POUR L'ABSORPTION (OU L'EMISSION) ATOMIQUE

3 B-1 DOSAGE DES CHARGES MINERALES

Principe : fusion au tétraborate de lithium puis solubilisation à l'acide nitrique.

- Mélange dans un creuset en graphite de 0.100 g d'échantillon et de 1 g de tétraborate de lithium.
- Fusion du mélange à 1100 °C.
- Coulée du mélange de fusion dans 150 ml de HNO_3 1 % puis dilution à 200 ml après dissolution totale.

3 B-2 DOSAGE DES PHASES MINERALES DES PEINTURES

Principe : attaque sulfofluorhydrique.

- Pesée en capsule de téflon de 200 à 350 mg d'échantillon, suivant la teneur estimée en élément à doser.
- Ajout de 10 ml de H_2SO_4 (50 % en volume) et de 20 ml de HF à 40 % sur bain de sable.
- Evaporation jusqu'aux fumées blanches.
- Après refroidissement, ajout de 10 ml de H_2SO_4 (50 % en volume) et d'environ 2 g d' H_3BO_3 en poudre. H_3BO_3 favorise l'élimination de HF.
- Evaporation pendant environ 1/2 heure jusqu'aux fumées blanches.
- Dilution à 500 ml, après refroidissement.

ANNEXE 3-C

TECHNIQUE DU REDUCTEUR DE NAKAZONO
DETERMINATION DE LA TENEUR EN TiO_2

EXTRAITS DE LA NORME INTERNATIONALE ISO 591

7 DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN DIOXYDE DE TITANE

7.1 Interférences

Des impuretés de chrome, de vanadium, de molybdène et de niobium peuvent affecter les résultats de cette détermination; ces impuretés peuvent être présentes dans les pigments commerciaux, mais normalement en très faible quantité seulement.

7.2 Réactifs

Tous les réactifs utilisés doivent être de qualité analytique reconnue. L'eau utilisée doit être de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

7.2.1 Sulfate d'ammonium.

7.2.2 Dioxyde de carbone, ou azote.

7.2.3 Acide sulfurique, concentré (ρ 1,84 g/ml).

7.2.4 Acide sulfurique, solution à 100 g/l.

7.2.5 Acide sulfurique, solution à 40 g/l.

7.2.6 Acide sulfurique, solution à 20 g/l.

7.2.7 Thiocyanate de potassium, solution à 100 g/l.

7.2.8 Amalgame de zinc, à 3 % (m/m), préparé comme suit :

NOTE D'AVERTISSEMENT – Les opérations suivantes doivent être effectuées sous une hotte à fumée.

Placer 50 ml de mercure dans une capsule en porcelaine sur un bain de vapeur, et couvrir la surface du mercure avec de la solution d'acide sulfurique (7.2.6). Ajouter 20 à 30 g de zinc sous forme de petits granulés. Agiter de temps à autre, et ajouter de l'eau à l'acide dilué au fur et à mesure des besoins. Après disparition complète du zinc solide, laisser l'amalgame refroidir et reposer quelques heures.

Enfin, filtrer à travers un creuset de Gooch sans tampon d'amiante. Conserver l'amalgame dans un petit flacon sous la solution d'acide sulfurique (7.2.6). 50 ml d'amalgame suffiront pour un très grand nombre de réductions et, lorsque l'amalgame sera épuisé, il sera possible de le réactiver en ajoutant du zinc de la même façon.

7.2.9 Sulfate double d'ammonium et de fer(III), solution titrée 0,062 5 N, étalonnée par rapport à un échantillon de teneur connue en dioxyde de titane (TiO_2), selon le mode opératoire spécifié en 7.4.

7.3 Appareillage

Réducteur de Nakazono (voir la figure), constitué d'une ampoule (a) de 350 ml de capacité environ, portant trois robinets (b, c, d). Les robinets (b) et (d) sont diamétralement opposés, et la rallonge (e) a une forme qui permet de verser plus facilement les solutions dans l'ampoule. On peut fixer, au robinet inférieur (d), au moyen d'un tube en caoutchouc épais (f), une petite fiole (g) de 50 ml de capacité environ. Le troisième robinet (c), qui a une ouverture plus faible que les deux autres, est fixé à la sphère centrale près du robinet supérieur (b) et sert à l'admission du dioxyde de carbone ou de l'azote (7.2.2).

7.4 Mode opératoire

Peser, à 0,1 mg près, dans un bécher de 250 ml, 0,2 g environ de l'échantillon préalablement séché comme pour la détermination des matières volatiles à 105 °C. Ajouter 20 ml de l'acide sulfurique (7.2.3) et 10 g du sulfate d'ammonium (7.2.1). Mélanger soigneusement et recouvrir d'un verre de montre, puis chauffer sur une plaque chaude jusqu'à dégagement de fumées abondantes.

Continuer le chauffage à une chaleur douce jusqu'à dissolution complète du pigment (ce qui se produit généralement après quelques minutes d'ébullition) ou jusqu'à ce qu'il devienne évident que le résidu est composé de silice ou d'une matière siliceuse. Refroidir la solution, diluer avec 100 ml d'eau, agiter et filtrer si nécessaire. Laver le résidu insoluble à la solution d'acide sulfurique (7.2.4) froide.

Relier la fiole (g) au robinet (d), puis, les robinets (b) et (d) étant ouverts, verser dans la rallonge (e) de la solution d'acide sulfurique (7.2.5) en quantité suffisante pour remplir la fiole (g) et ne pas laisser d'air au-dessous du robinet (d).

Fermer le robinet (d) et ajouter 20 ml de l'amalgame de zinc (7.2.8) dans l'ampoule (a) à travers la rallonge (e) et le robinet (b). Chauffer la solution ou le filtrat, dont le volume ne doit pas dépasser 300 ml à 50 °C, et verser dans la rallonge (e). Relier le robinet (c) à une source du dioxyde de carbone ou de l'azote (7.2.2). Faire passer le gaz inerte durant 3 min et fermer les robinets (b) et (c).

ANNEXE 3-C (suite)

Retirer tout l'appareil du support après avoir détaché l'arrivée de gaz inerte, et secouer énergiquement durant 5 min, en tenant l'appareil de façon que les robinets soient fermés.

Il se forme une coloration violette caractéristique du titane(III). Ensuite, en tenant l'appareil verticalement, ouvrir le robinet (d) et laisser l'amalgame de zinc s'écouler dans la fiole (g). Cette opération doit être conduite avec précaution, en fermant le robinet (d) aussitôt que l'amalgame est passé. Retirer la fiole (g) et le tube en caoutchouc (f), et conserver l'amalgame pour un autre dosage.

Remettre en place l'arrivée du gaz inerte, ouvrir le robinet (c) puis le robinet (b). Ajouter 10 ml de la solution de thiocyanate de potassium (7.2.7) dans l'ampoule (a) et titrer avec la solution de sulfate double d'ammonium et de fer(III) (7.2.9), jusqu'à ce qu'une légère coloration rose persiste durant 1 min.

Faciliter le titrage en fixant, à l'extrémité de la burette, au moyen d'un tube en caoutchouc, un tube en verre très fin. La rallonge passe par le robinet (b) dans l'ampoule (a).

7.5 Expression des résultats

La teneur en dioxyde de titane (TiO_2), exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{0,50 V}{m}$$

où

V est le volume, en millilitres, de la solution de sulfate double d'ammonium et de fer(III) (7.2.9), utilisé pour le titrage;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

Dimensions en millimètres

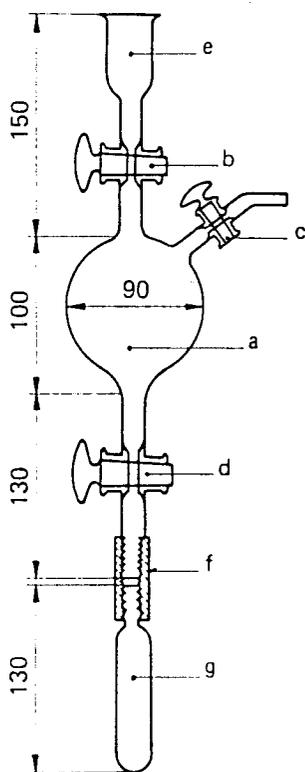


FIGURE – Réducteur de Nakazono

ANNEXES 4

**DOSAGE DES ELEMENTS MAJEURS
EXAMEN DES EFFETS LIES AU TRAVAIL SUR POUVRE**

*COMPOSITIONS MINERALOGIQUES (Références peintures liquides)
ET CHIMIQUES (évaluées 500 °C) DES SERIES DE PEINTURES TESTS*

4 - A Série I Analyses de TiO_2 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et de MgO

4 - B Série II Analyse de SiO_2

4 - C Série III Analyses de K_2O et de ZnO

ANNEXE 4-A

PEINTURES DE LA SERIE I

Analyses de TiO₂, CaO, SiO₂, Al₂O₃ et de MgOTableau 4 A-1
Compositions
minéralogiques

peintures étalons	COMPOSITIONS MINÉRALES (%)						
	PIGMENTS			CARBONATES		SILICATES	
	RXL	RCR2	RHD2	calcite	dolomie	talc	kaolin
1	5.00	-	-	65.00	-	-	30.00
2	8.00	-	-	70.00	-	8.00	14.00
3	10.00	-	-	75.00	-	12.00	3.00
4	15.00	-	-	55.00	-	30.00	-
5	40.00	-	-	55.00	-	5.00	-
6	55.00	-	-	30.00	-	15.00	-
7	-	-	55.00	20.00	-	25.00	-
8	65.00	-	-	15.00	-	-	20.00
9	85.00	-	-	9.50	-	5.50	-
10	-	-	90.00	2.50	-	7.50	-
11	-	-	10.00	-	80.00	10.00	-
12	13.00	-	-	-	65.00	3.00	19.00
13	-	-	13.00	-	50.00	10.00	27.00
14	20.00	-	-	-	60.00	15.00	5.00
15	-	-	25.00	-	42.00	-	33.00
16	30.00	-	-	-	53.00	-	17.00
17	-	-	28.00	-	57.00	-	15.00
18	45.00	-	-	-	45.00	10.00	-
19	60.00	-	-	-	10.00	20.00	10.00
20	72.00	-	-	-	5.00	23.00	-
21	79.00	-	-	-	7.00	-	14.00
22	-	-	80.00	-	15.00	-	5.00
23	100.00	-	-	-	-	-	-
24	-	100.00	-	-	-	-	-
25	-	-	100.00	-	-	-	-

Tableau 4 A-2
Compositions
chimiques

peintures étalons	CONCENTRATIONS (%)					
	TiO ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
	*					
1	4.28	4.40	37.39	15.18	11.87	0.36
2	6.74	6.50	39.63	11.46	6.44	2.97
3	8.33	NE	41.98	8.24	2.67	4.24
4	12.54	12.15	30.95	16.00	3.38	10.02
5	33.32	NE	30.80	6.11	2.10	1.87
6	46.12	NE	16.96	12.35	3.63	5.05
7	52.60	52.65	11.33	12.24	4.03	8.25
8	55.74	NE	8.64	15.81	10.47	0.11
9	71.55	71.85	5.40	10.45	3.98	1.85
10	85.95	85.65	1.43	3.75	3.51	2.46
11	9.83	NE	27.47	5.20	1.34	19.78
12	11.35	NE	22.68	12.34	8.40	14.64
13	13.04	NE	17.55	18.68	12.14	13.97
14	17.21	NE	20.68	11.95	4.25	17.40
15	25.12	25.50	14.74	16.61	13.97	8.90
16	26.05	NE	18.39	11.34	7.99	11.05
17	27.70	27.75	19.69	7.54	6.83	11.83
18	38.36	NE	15.37	9.21	2.83	12.51
19	51.30	NE	3.50	20.38	8.24	8.75
20	60.89	NE	1.79	17.91	5.09	8.61
21	67.68	NE	2.40	14.16	8.71	1.47
22	77.13	NE	5.05	2.52	4.45	3.04
23	84.33	NE	-	9.12	4.08	-
24	94.53	NE	-	1.25	2.39	-
25	95.39	NE	-	0.11	3.13	-

* : voie chimique (Nakazono)

NE : non étudiée

ANNEXE 4-B

PEINTURES DE LA SERIE II

Analyse de SiO₂

Tableau 4 B-1
Compositions
minéralogiques

peintures étalons	COMPOSITIONS MINÉRALES (%)								
	PIGMENTS		CARBONATES			SILICATES			SILICE
	RXL	RCR2	calcite	aragonite	dolomie	talc	kaolin	mica	celite
1	-	70.00	25.00	-	-	-	-	5.00	-
2	-	50.00	44.00	-	-	6.00	-	-	-
3	20.00	-	70.00	-	-	-	-	10.00	-
4	-	56.00	-	-	28.00	-	16.00	-	-
5	peint commerciale, (pigment + calcite + celite), comp min non connue avec précision								
6	75.50	-	15.00	-	-	9.50	-	-	-
7	52.00	-	32.00	-	-	-	-	8.00	8.00
8	-	10.00	59.00	-	-	-	31.00	-	-
9	15.00	-	55.00	-	-	30.00	-	-	-
10	41.50	-	-	28.50	-	(a)19.00	-	5.00	6.00
11	peint commerciale, (pigment + calcite + celite), comp min non connue avec précision								
12	-	44.80	25.00	-	-	(b) 9.60	-	-	20.60

a : talc AT1 b : talc IT EXTRA

Tableau 4 B-2
Compositions en SiO₂

peintures étalons	CONC SiO ₂ (%)
	1
2	3.56
3	6.40
4	8.61
5	9.06
6	11.54
7	11.85
8	15.35
9	16.25
10	16.46
11	23.28
12	26.05

ANNEXE 4-C

PEINTURES DE LA SERIE III

Analyses de ZnO et de K₂O

Tableau 4 C-1
Compositions
minéralogiques

peintures étalons	COMPOSITIONS MINÉRALES (%)							
	PIGMENTS			CARBONATES		SILICATES		
	RXL	RCR2	RHD2	calcite	dolomie	talc	kaolin	mica
1	13.00	-	-	65.00	-	3.00	-	19.00
2	20.00	-	-	70.00	-	-	-	10.00
3	25.00	-	-	-	42.00	-	13.00	20.00
4	-	-	79.00	-	10.00	-	-	11.00
5	-	10.00	-	59.00	-	-	31.00	-
6	-	15.00	-	25.00	-	-	60.00	-
7	-	20.00	-	35.00	-	20.00	10.00	15.00
8	-	24.00	-	35.00	-	13.00	28.00	-
9	-	30.00	-	-	56.00	-	5.00	9.00
10	-	35.00	-	25.00	-	23.00	10.00	7.00
11	-	37.00	-	41.50	-	-	21.50	-
12	-	47.00	-	-	18.00	-	35.00	-
13	-	55.00	-	20.00	-	11.00	-	14.00
14	-	56.00	-	-	28.00	-	16.00	-
15	-	70.00	-	25.00	-	-	-	5.00
16	-	75.00	-	-	22.00	-	-	3.00
17	-	80.00	-	7.00	-	7.00	6.00	-
18	-	85.00	-	5.00	-	3.00	7.00	-
19	-	90.00	-	-	6.00	-	-	4.00
20	-	95.00	-	-	5.00	-	-	-

Tableau 4 C-2
Compositions
en ZnO et K₂O

peintures étalons	CONCENTRATIONS (%)	
	ZnO	K ₂ O
1	-	1.92
2	-	1.02
3	0.01	2.24
4	0.01	1.12
5	0.11	0.35
6	0.17	0.69
7	0.21	1.65
8	0.25	0.32
9	0.32	1.00
10	0.36	0.84
11	0.38	0.24
12	0.50	0.40
13	0.56	1.43
14	0.59	0.19
15	0.71	0.51
16	0.77	0.32
17	0.82	0.08
18	0.87	0.09
19	0.92	0.42
20	0.97	0.01

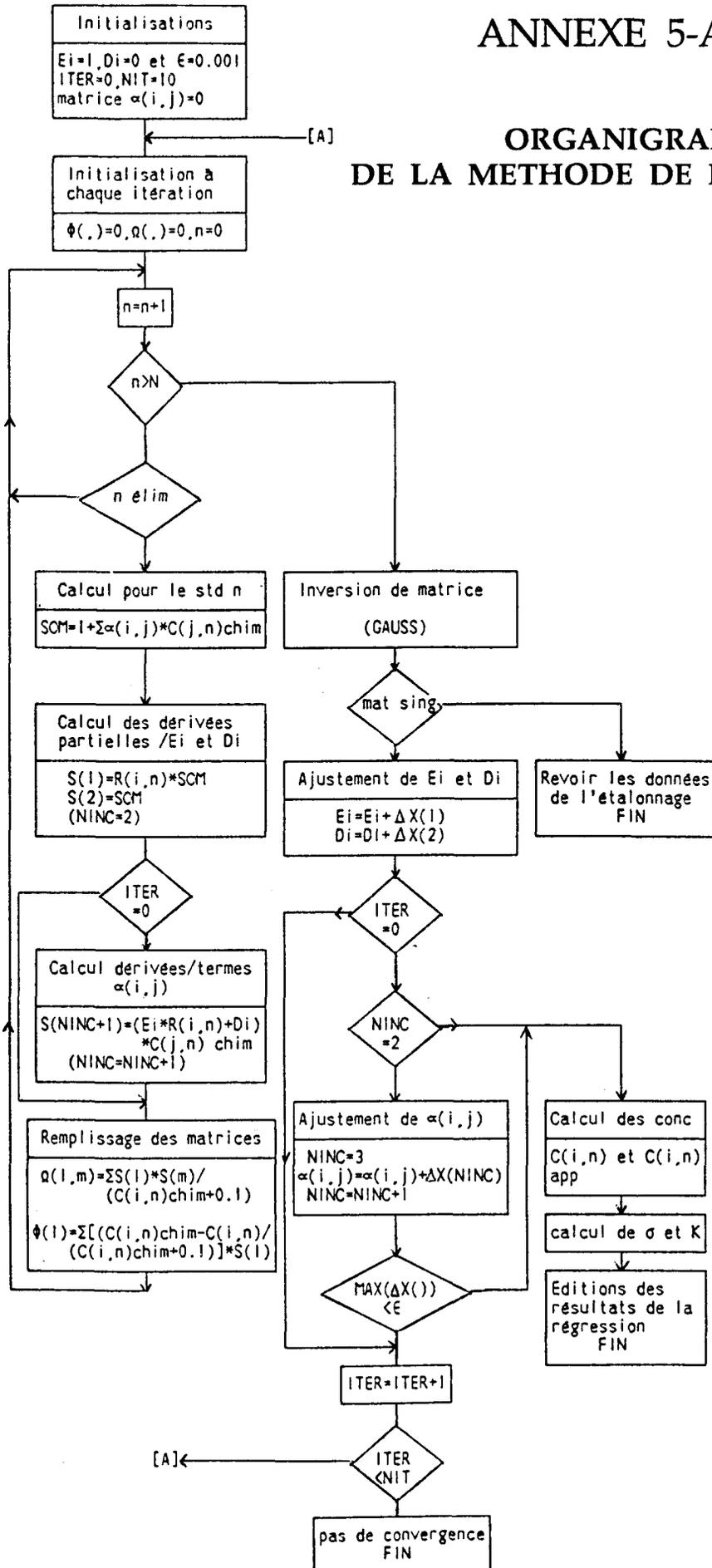
ANNEXES 5

LOGICIEL D'ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

ORGANIGRAMMES ET ARCHITECTURE

- 5 - A Organigramme de la méthode de détermination des paramètres de régression
- 5 - B Architecture du logiciel d'analyse
- 5 - C Organigramme de calcul des concentrations d'échantillons inconnus

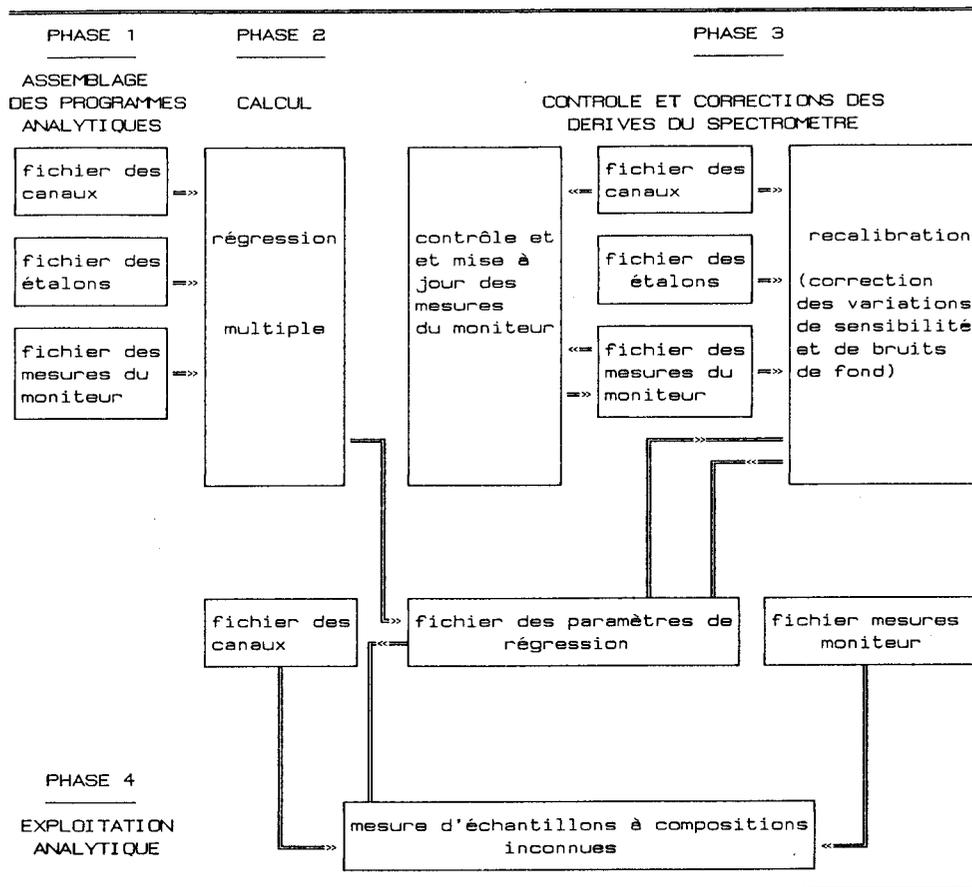
ANNEXE 5-A

ORGANIGRAMME
DE LA METHODE DE REGRESSION



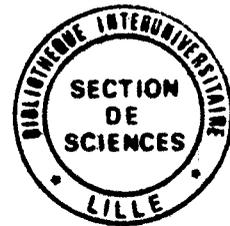
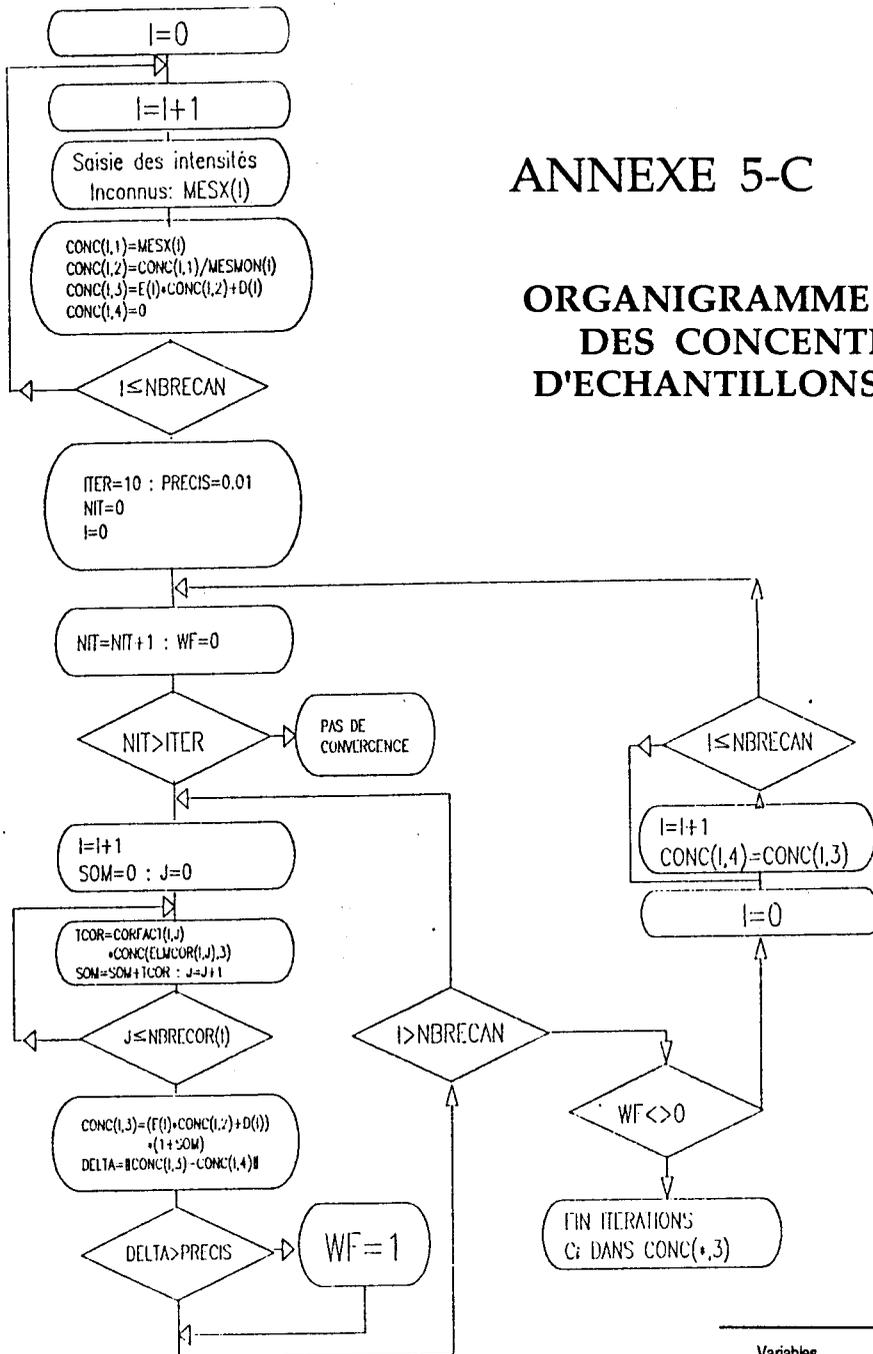
ANNEXE 5-B

ARCHITECTURE DU LOGICIEL D'ANALYSE

**Fonction des fichiers**

- Fichier des canaux : contient les noms physiques des différents canaux analysés et les noms associés (nom de l'oxyde, par exemple).
- Fichier des étalons : contient les intensités mesurées et les concentrations des standards servant à l'étalonnage.
- Fichier des mesures du moniteur : contient les intensités mesurées pour le moniteur le jour de l'étalonnage et celles des mises à jour successives.
- Fichier des paramètres de régression : contient tous les paramètres de régression nécessaires pour la détermination des concentrations des échantillons inconnus

ANNEXE 5-C

ORGANIGRAMME DE CALCUL
DES CONCENTRATIONS
D'ECHANTILLONS INCONNUS

Variables	Indices tableaux	signification
E() et D()	élément	perce et origine des courbes de recalibration
NIT ITER. PRECIS.		itération en cours nombre maximal d'itérations seuil de convergence
CORFACT()	(elt régression elt perturbateur)	facteurs de correction.
CONC()	(ét, étalon)	concentrations
NBRECAN		nombre de canaux
MESX()	(élément)	intensité d'un canal dans l'échantillon inconnu X.
MESMON()	(élément)	Intensités du moniteur
NBRECOR()	(élément)	nombre d'effets de correction/élément.
ELMCOR()	(ét régression, n° de l'effet)	numéro d'ordre de l'élément perturbateur dans la liste des canaux
WF		indicateur de convergence pour tous les éléments WF=1 convergence globale non encore obtenue WF=0 convergence globale atteinte.

Etude chimique et minéralogique des peintures

Analyse sur poudre par Méthodes X

Traitement de données

Nos travaux consistent à développer l'Etude chimique et minéralogique de peintures blanches grand public à base d'oxyde de titane.

La méthodologie proposée assure d'une part l'identification et la quantification des minéraux et d'autre part l'analyse quantitative des majeurs, la mise en évidence et le dosage d'éléments traceurs.

Les travaux relatifs à la Minéralogie permettent la mise en évidence des potentialités respectives des Méthodes Thermiques et de la Diffraction des Rayons X pour la caractérisation des charges et pigments rencontrés. L'exploitation selon la méthode du MATRIX-FLUSHING est adaptée à la quantification des différentes phases minéralogiques en présence.

L'Etude chimique des oxydes majeurs : ZnO, TiO₂, CaO, K₂O, SiO₂, Al₂O₃ et MgO est réalisée par Spectrométrie de Fluorescence X avec l'application de la méthode des poudres.

Le modèle de correction des effets de matrice développé, qui prend en compte la variation des coefficients d'influence avec la composition, rend possible l'analyse sur des larges gammes de concentrations que la grande variété des peintures impose de couvrir.

Nos résultats démontrent que la méthode des poudres, très souvent délaissée au profit de la technique des perles, répond de manière satisfaisante avec l'avantage indiscutable de la simplification de la préparation des échantillons.

La transposition des méthodes de H. BOUGAULT et des FONDS ETALONS solutionne le dosage des éléments traceurs : Nb, Zr, Sr, Rb et Zn par Fluorescence X. La seconde méthode, en s'appuyant sur la mesure de la raie diffusée Compton, présente l'avantage de supprimer l'impératif de la connaissance des concentrations des majeurs.

L'applicabilité générale de la méthodologie est confirmée par l'étude de peintures européennes, de provenances, de natures et d'applications différentes.

Mots clés :

- Peintures
- Pigments et matières de charge
- Analyse sur poudre
- Spectrométrie de Fluorescence X
- Correction des effets de matrice
- Diffraction des Rayons X