

de 2006/149

N° d'ordre : 2282

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

par

**Séverine GRESSIER**

pour obtenir le grade de DOCTEUR EN CHIMIE

*Mention : spectrochimie, molécules, solides, réactivité*



**DEVELOPPEMENT DE METHODES D'ANALYSES  
D'IMPURETES METALLIQUES PRESENTES DANS LE  
DIOXYDE DE TITANE ET SES CO-PRODUITS**

Soutenue le 26 juin 1998, devant le jury composé de :

Président : M. Michel WARTEL

Rapporteurs : M<sup>me</sup> Nevenka MIKAC  
M. Michel HOENIG

Examineurs : M<sup>me</sup> Emmanuelle POUSSEL  
M. Jean-Pierre BESSON

*Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE établie entre l'Association Nationale de la Recherche Technique, la société TIOXIDE EUROPE SA (Calais, 62) et le laboratoire de Chimie Analytique et Marine (Université des Sciences et Technologies de Lille).*

*Je remercie Monsieur Michel Wartel, directeur du laboratoire de Chimie Analytique et Marine.*

*J'exprime ma plus profonde gratitude à Monsieur Gilbert FOLLET, PdG de la société TIOXIDE EUROPE SA, qui a permis la mise en place de cette convention.*

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Messieurs Jean-Pierre BESSON, Rémy GUEZET et Jean-Marie COPPIN, pour avoir suivi ces travaux.*

*Je remercie également Madame Nevenka Mikac, "Research Associate" à l'Institut Rudjer Boskovic de Zagreb, ainsi que Monsieur Michel HOENIG, chef de travaux Agrégés HDR au Ministère des Classes moyennes et de l'agriculture de Tervuren, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire et d'avoir participé au jury de la thèse. J'exprime également toute ma reconnaissance à Madame Emmanuelle POUSSEL, Chargé de Recherche CNRS à l'Université Claude Bernard LYON I, et à Monsieur Jean-Pierre BESSON, chef du département Technique TIOXIDE EUROPE, qui ont accepté de juger ce travail.*

*J'exprime toute mon amitié aux membres des laboratoires Analytique, Contrôle et Développement Process, de la société TIOXIDE EUROPE SA, pour leur aide et la convivialité du cadre de travail qu'ils ont su maintenir pendant l'année passée en leur compagnie.*

*Enfin, je ne saurais oublier ma famille et mes amis qui m'ont soutenue pendant toutes ces années.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>Chapitre I : LE DIOXYDE DE TITANE</b>	4
<b>L'OXYDE DE TITANE TiO<sub>2</sub></b>	
I. L'oxyde de titane naturel	5
II. Fabrication du dioxyde de titane	5
1. le groupe Tioxide	6
2. le procédé au sulfate	6
<i>a) les différentes étapes de la fabrication du TiO<sub>2</sub></i>	6
<i>b) les co-produits</i>	7
III. Propriétés du dioxyde de titane	9
1. structure cristalline	10
2. opacité et pouvoir couvrant	12
3. taille de particules	13
4. réflectance	14
5. dispersion	14
6. densité	15
7. stabilité et durabilité	15
IV. Domaines d'utilisation du TiO <sub>2</sub>	16
V. Critères de qualité du pigment	17
1. facteurs influant sur la blancheur du pigment	17
2. toxicité du pigment	20
VI. Conclusion	21
<b>Chapitre II : DOSAGE DU MERCURE</b>	24
<b>A. LE MERCURE</b>	25
I. Généralités	25
II. Toxicité du mercure	26
<b>B. L'ANALYSE DU MERCURE</b>	27
I. Les différentes procédures de minéralisation	29
II. Les différentes techniques de dosage	31
<b>C. DOSAGE DU MERCURE PAR CVAFS</b>	34
I. Instrumentation	34
II. Principe de la CVAFS	34

1. principe de la méthode	34
a) le circuit d'extraction	35
b) le circuit analytique	35
c) principe de la fluorescence atomique	35
III. Performances analytiques	36
1. qualité du signal	36
2. linéarité	36
3. sensibilité	37
4. estimation du « blanc »	37
5. limite de détection	38
6. fidélité	38
a) répétabilité	38
b) reproductibilité inter-laboratoires	39
D. DOSAGE DU MERCURE DANS LE DIOXYDE DE TITANE ET DANS LES CO-PRODUITS	39
I. Etude de la valeur des « blancs » des différents acides	40
II. Stabilité du mercure dans l'eau Milli-Q	42
III. Analyse de matériaux de référence	44
IV. Procédure de minéralisation	45
1. échantillons solubles dans l'acide chlorhydrique	46
2. échantillons solubles dans l'acide fluorhydrique	50
3. échantillons solubles dans un mélange HF, HNO <sub>3</sub> , HCl et HClO <sub>4</sub>	56
E. AUTRE METHODE DE DOSAGE DU MERCURE : LA CVAAS	59
I. Analyse de matériaux de référence par CVAAS	59
II. Analyse du mercure dans le dioxyde de titane, dans les boues et dans les oxydes métalliques	59
F. CYCLE DU MERCURE DANS LA PRODUCTION	61
G. CONCLUSION	62
BIBLIOGRAPHIE	65
<b>Chapitre III : DOSAGE DES SLURRIES PAR SAAE</b>	71
A. MINERALISATION DU DIOXYDE DE TITANE	72
B. LA METHODE DES SLURRIES	74
I. Généralités	74
II. Avantages et intérêts de cette méthode	76
III. Facteurs influant sur la qualité de l'analyse	77
1. influence de la taille des particules	78
2. préparation, mélange et stabilisation des slurries	79
a) utilisation d'agents stabilisants	79
b) agitation magnétique ou ultrasonique	80
c) prédigestion acide du slurry	81

3. influence de la concentration du slurry	82
4. étalonnage	82
IV. Cas du dioxyde de titane	84
1. taille des particules	84
2. préparation du slurry	88
a) recherche d'un dispersant	88
b) agitation du slurry	90
c) préparation des échantillons	91
3. instrumentation	91
C. DOSAGE DU FER DANS UN PIGMENT PAR LA METHODE DES SLURRIES	92
I. Programme électrothermique	92
1. paramètres instrumentaux et analytiques	92
2. optimisation du programme électrothermique	93
a) température optimale de pyrolyse (TOP)	93
b) température optimale d'atomisation (TOA)	94
II. Effet de la concentration du slurry (% m/v) sur l'absorbance	97
III. Evolution de l'absorbance en fonction du volume d'injection	98
IV. Choix de la méthode d'étalonnage	99
V. Ajouts dosés : effet du milieu dans lequel sont préparés ces ajouts	101
1. standard en milieu HNO <sub>3</sub> (0,2 % (v/v))	101
2. standard en milieu calgon / acétone	102
VI. Conclusion	104
D. DOSAGE DU CUIVRE DANS UN PIGMENT PAR LA METHODE DES SLURRIES	105
I. Programme électrothermique	105
1. paramètres instrumentaux et analytiques	105
2. optimisation du programme électrothermique	105
II. Choix de la méthode d'étalonnage	106
III. Dosage du cuivre dans des décharges calcinateurs	108
IV. Essais d'une prédigestion acide de l'échantillon	109
1. prédigestion avec de l'acide nitrique concentré	109
2. prédigestion avec de l'acide fluorhydrique concentré	111
V. Modification du programme électrothermique	116
VI. Conclusion	119
E. DOSAGE DU MANGANESE DANS UN PIGMENT PAR LA METHODE DES SLURRIES	120
F. DOSAGE DU CHROME DANS UN PIGMENT PAR LA METHODE DES SLURRIES	123
G. VALIDATION DE LA METHODE DES SLURRIES	125
I. Protocole de minéralisation	125
II. Conditions opératoires	125
III. Résultats et conclusion	125
BIBLIOGRAPHIE	129

<b>Chapitre IV : METHODES COMPLEMENTAIRES</b>	134
<b>A. DOSAGE DES SLURRIES PAR ICP-AES</b>	135
I. Instrumentation	135
II. Conditions analytiques	136
1. préparation des échantillons	136
2. longueurs d'onde	137
3. robustesse du plasma	138
III. Optimisation des paramètres de l'ICP	138
1. influence de la puissance du générateur	139
2. influence de la pression du nébuliseur	143
IV. Effets de matrice	146
V. Influence de la concentration en slurry	148
VI. Analyse d'échantillons	151
VII. Problème de l'étalonnage	158
VIII. Conclusion	161
<b>B. ANALYSE PAR ABLATION LASER COUPLEE A UNE ICP-AES</b>	161
I. Principe de l'analyse par LA-ICP-AES	162
II. Instrumentation	163
1. le laser	163
2. l'ICP-AES	163
III. Préparation des échantillons	164
IV. Analyse des échantillons	164
1. éléments dosés	165
2. méthode de quantification employée	165
3. résultats : sels neutralisés	166
<i>a) balayage du laser</i>	166
<i>b) focalisation du laser</i>	169
4. autres résultats	172
V. Conclusion	173
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	174
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	176
<b>ANNEXES</b>	179

# **INTRODUCTION GENERALE**

L'oxyde de titane est aujourd'hui le pigment blanc le plus utilisé dans le monde, avec des ventes annuelles supérieures à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale en augmentation annuelle d'environ 3 %. La prédominance de l'oxyde de titane est telle que tout objet blanc a de fortes chances de contenir du  $\text{TiO}_2$ . Sa grande popularité s'explique par ses qualités inégalables d'opacité, de protection et de coloration, qui confèrent à la fois éclat et blancheur. L'oxyde de titane entre dans la composition d'une multitude de produits industriels et domestiques tels que les peintures, les matières plastiques, les encres, les fibres, le papier, les produits alimentaires et pharmaceutiques, les cosmétiques, etc., ... .

Le procédé de fabrication des pigments de dioxyde de titane le plus utilisé, reste celui dit « au sulfate », développé par FARUP et JEBSEN en Norvège en 1918. Il repose sur l'attaque du minerai de base riche en oxyde de titane par de l'acide sulfurique. Cependant ce procédé génère des quantités importantes de co-produits provenant du retraitement des rejets liquides acides. Il s'agit alors d'accroître la production de dioxyde de titane pour satisfaire une demande croissante, tout en minimisant ses effets sur l'environnement.

A l'heure actuelle, l'industrie chimique du dioxyde de titane a besoin de déterminer un nombre de plus en plus important d'éléments dans des domaines de concentration allant du pourcentage jusqu'au  $\mu\text{g. kg}^{-1}$  pour les éléments présents à l'état de traces ou d'ultratracés. En effet, la qualité et les propriétés du pigment dépendent étroitement de sa nature, de sa composition et de sa teneur en impuretés. Cette connaissance est nécessaire pour l'assurance de la qualité du produit, pour la détermination de ses domaines d'application, pour satisfaire la demande de clients de plus en plus exigeants quant à la composition chimique du pigment, pour le respect de la législation et le suivi des normes. D'autre part, il est devenu également indispensable, et même parfois vital, de savoir analyser rapidement un nombre croissant d'éléments chimiques présents dans les co-produits, dans le cadre du processus de suivi de l'impact environnemental du procédé de fabrication du dioxyde de titane, de bout en bout de

la chaîne de production. Il s'agit de vérifier la conformité des rejets à des normes françaises, européennes, américaines, ... , de plus en plus contraignantes, mais aussi d'examiner la possibilité de valorisation de ces co-produits.

Or, actuellement, l'analyse des éléments en trace dans des matrices très chargées en sulfates ou en dioxyde de titane, fait appel à des méthodes longues et complexes qui reposent, en général, sur la mise en solution des échantillons, nécessitant alors la manipulation de produits hautement dangereux et qui sont souvent sources de pollutions.

C'est pourquoi, l'objectif qui nous est proposé, est le développement de nouvelles méthodes d'analyse élémentaire, nécessitant un minimum de préparation et de manipulation des échantillons, pour le dioxyde de titane et, si possible, également pour les co-produits.

Les travaux se sont orientés vers l'utilisation de techniques d'analyses directes de solides. Les méthodes classiques comme les spectrométries d'émission avec arc ou étincelles, largement utilisées en métallurgie, peuvent difficilement s'appliquer aux matériaux non conducteurs. La fluorescence X et l'analyse par activation neutronique sont des techniques de choix pour l'analyse de solides. Elles présentent cependant certaines limitations importantes, à savoir un défaut de sensibilité dans le domaine de l'analyse de traces pour la première, et la nécessité d'avoir accès à un générateur nucléaire à coût élevé pour la seconde. Aussi, les méthodes d'analyse de solides que nous avons retenues, sont :

- d'une part, la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE) qui a fait l'objet d'un développement important dans ce domaine avec l'introduction d'échantillons solides mis en suspension dans un liquide (méthode des slurries)
- d'autre part, la spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit par haute fréquence (ICP-AES). Deux voies d'introduction directe du solide ont été explorées : l'introduction de slurries (comme pour la méthode précédente) et l'ablation de particules par un laser.

L'analyse par Fluorescence Atomique couplée à une procédure en phase Vapeur Froide (CVAFS) a également fait l'objet de notre étude pour le dosage du mercure ; cette technique ne repose pas sur l'analyse directe du solide, mais nous allons essayer de développer une méthode d'extraction de l'analyte par simple digestion partielle de l'échantillon.

Ce document s'articule alors autour de quatre parties :

- le premier chapitre est consacré au dioxyde de titane et aux co-produits engendrés pendant la production, à la description des propriétés du pigment et de ses domaines d'application. On y montre l'importance de contrôler les impuretés présentes dans les produits.
- dans le second chapitre, nous traitons de l'analyse du mercure par CVAFS dans les échantillons de dioxyde de titane et de co-produits.
- le troisième chapitre décrit l'analyse par SAAE d'échantillons de dioxyde de titane mis en suspension dans un liquide (méthode des slurries).
- le dernier chapitre s'attache à mettre en oeuvre deux méthodes complémentaires d'analyse : le dosage par ICP-AES, d'échantillons de slurries et d'échantillons après ablation laser.

# **CHAPITRE I**

## **LE DIOXYDE DE TITANE**

Ce premier chapitre est consacré au dioxyde de titane et aux co-produits engendrés pendant le cycle de production du pigment.

Les différentes propriétés et qualités de ce pigment blanc sont mises en exergue afin d'expliquer sa grande popularité dans de nombreux domaines d'application.

On découvre, dans cette étude, l'importance de contrôler les impuretés présentes dans le dioxyde de titane et dans les co-produits.

# L'OXYDE DE TITANE $TiO_2$

## I. L'OXYDE DE TITANE NATUREL

L'oxyde de titane  $TiO_2$  naturel existe cristallisé sous trois formes : rutile, anatase et brookite ; elles sont très inégalement fréquentes, la dernière surtout est exceptionnelle. Ces variétés se placent suivant une filiation régulière dans l'échelle des températures. L'anatase est alors au départ et le rutile est à l'autre extrémité de l'échelle par élévation de température ; la brookite apparaît comme une forme intermédiaire, mais de domaine de stabilité très étroit.

Ces minéraux sont généralement colorés, alors que les mêmes variétés, mais cette fois-ci artificielles, sont incolores à l'état pur. Les caractéristiques principales des trois formes cristallines du dioxyde de titane sont :

- pour l'anatase : 99 % de  $TiO_2$  avec de faibles teneurs en fer ; structure quadratique ; couleur variable du bleu au noir, jaune, brun, rouge, plus rarement vert
- pour la brookite : 94 à 99 % de  $TiO_2$  ; contient des impuretés telles que le fer, l'étain, le plomb et la silice ; structure orthorhombique ; couleur variable du jaune clair à brun ou noir
- pour le rutile : 97 % de  $TiO_2$  avec de faibles teneurs en fer, nobium, tantale, étain, chrome, vanadium, molybdène ; structure quadratique ; couleur variable du rouge brun, ou bleu, violet, jaunâtre.

## II. FABRICATION DU DIOXYDE DE TITANE

L'exploitation commerciale du dioxyde de titane n'a débuté qu'en 1913 ; à cette époque les pigments de dioxyde de titane étaient produits par fusion. Ce procédé a rapidement été remplacé par le procédé à l'acide sulfurique développé par FARUP et JEBSEN en Norvège et dont l'exploitation industrielle démarra en 1918. Actuellement ce procédé reste le plus largement utilisé dans la fabrication des pigments de dioxyde de titane.

## 1. LE GROUPE TIOXIDE

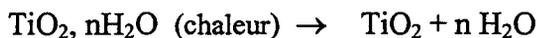
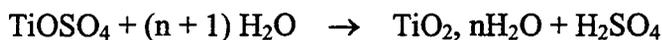
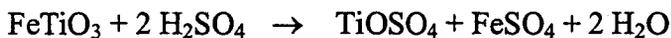
Le groupe TIOXIDE est le deuxième producteur mondial de dioxyde de titane avec une capacité d'environ 500 000 tonnes par an. Ses neuf sites de production sont présents dans huit pays différents répartis sur quatre continents (Europe, Amérique du Nord, Asie et Afrique).

En France, la filiale TIOXIDE EUROPE S.A. est implantée à Calais (62) : sa production est de 100 000 tonnes par an. Le procédé de fabrication qui y est développé est celui dit « au sulfate » : il repose sur l'utilisation d'un minerai enrichi, le slag, scorie de titane provenant de l'extraction industrielle du fer contenu dans les gisements d'ilménite ou dans les sédiments composés d'un mélange ilménite - hématite / magnésite.

## 2. LE PROCEDE AU SULFATE

### a) les différentes étapes de la fabrication du $TiO_2$

Le procédé au sulfate bien que complexe dans la mise en œuvre, est basé sur une succession de réactions chimiques simples, qui sont :



La figure I. 1 résume les différentes étapes du procédé au sulfate.

Le minerai est tout d'abord finement broyé puis attaqué par de l'acide sulfurique concentré (à 90 %). L'ensemble est agité par des injections d'air comprimé et réchauffé par de la vapeur surchauffée. Lorsque la température atteint 160°C, une réaction exothermique violente démarre et le mélange se transforme en un gâteau poreux contenant des sulfates ferreux, ferriques et du sulfate de titanyle. On récupère le gâteau formé en le diluant avec de l'eau : la liqueur obtenue est appelée *liqueur brute*. Les résidus inattaqués (ou **boues**) sont éliminés et les ions ferriques de la solution sont réduits à l'état ferreux au moyen de tournure de fer pour éviter une précipitation ultérieure d'hydroxyde ferrique : compte tenu des conditions réductrices le titane est sous la forme trivalente. La liqueur est ensuite clarifiée par sédimentation afin de la débarrasser des résidus insolubles tels que la silice, le zirconium et le minerai n'ayant pas réagi.

L'étape suivante est une phase particulièrement critique du procédé : la solution est hydrolysée et donne un précipité de dioxyde de titane hydraté. Les conditions de précipitation doivent être contrôlées afin d'obtenir un précipité se filtrant et se lavant facilement. Des germes de cristallisation appelés « nucléis » peuvent être introduits à ce stade ou durant la calcination. Ceux-ci sont préparés par neutralisation du tétrachlorure de titane  $TiCl_4$  par la soude et peuvent être de la forme anatase ou rutile.

Le gel d'hydrolyse est ensuite séparé des eaux-mères, puis traité par une solution réductrice de Ti (III) afin d'ôter les dernières traces de fer (étape de lixiviation). L'oxyde de titane se trouve alors sous sa forme cristalline anatase ; le produit commercial contient essentiellement l'autre forme cristalline appelée rutile. La calcination (à environ  $1000^{\circ}C$ ) dans un four rotatif incliné permet la conversion de la pulpe précipitée en rutile. Le pigment est ensuite refroidi, puis broyé en phase humide avant de subir un traitement chimique qui enrobe les particules de  $TiO_2$  d'oxydes minéraux sélectionnés. Ceci permet à l'oxyde de titane d'améliorer ses qualités pigmentaires (dispersibilité, durabilité, ...).

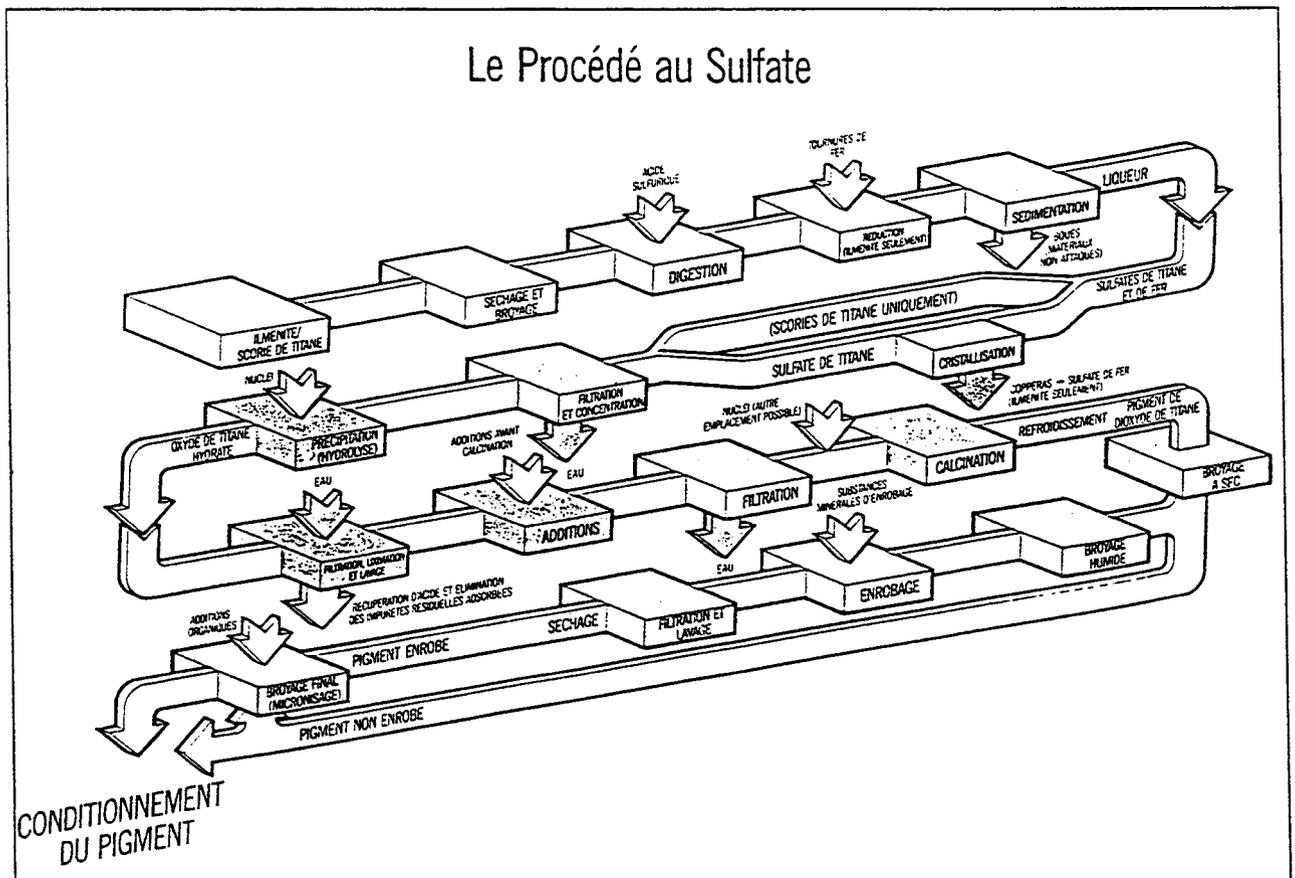


Figure I. 1 : les différentes étapes du procédé au sulfate.

*b) les co-produits*

Le procédé de fabrication du dioxyde de titane engendre la production de cinq types de co-produits, appelés communément : **boues**, **sels (I et II)**, **oxydes métalliques** et **sels neutralisés**. Ces échantillons proviennent :

- de la séparation, après décantation et filtration, des impuretés insolubles de la liqueur brute obtenue dans les digesteurs ; ce sont les **boues de digestion**. Elles sont composées de  $TiO_2$ , de  $SiO_2$ , de  $CaO$  et d'éléments mineurs tels que aluminium, magnésium, manganèse, chrome, cuivre et vanadium.

- de l'usine de traitement des effluents (bâtiment E) dont le rôle consiste à concentrer l'acide présent dans les eaux-mères de précipitation pour ensuite le recycler, et récupérer les métaux sous forme de sulfates solides.

Les différentes étapes du traitement des effluents sont présentées dans la figure I. 2.

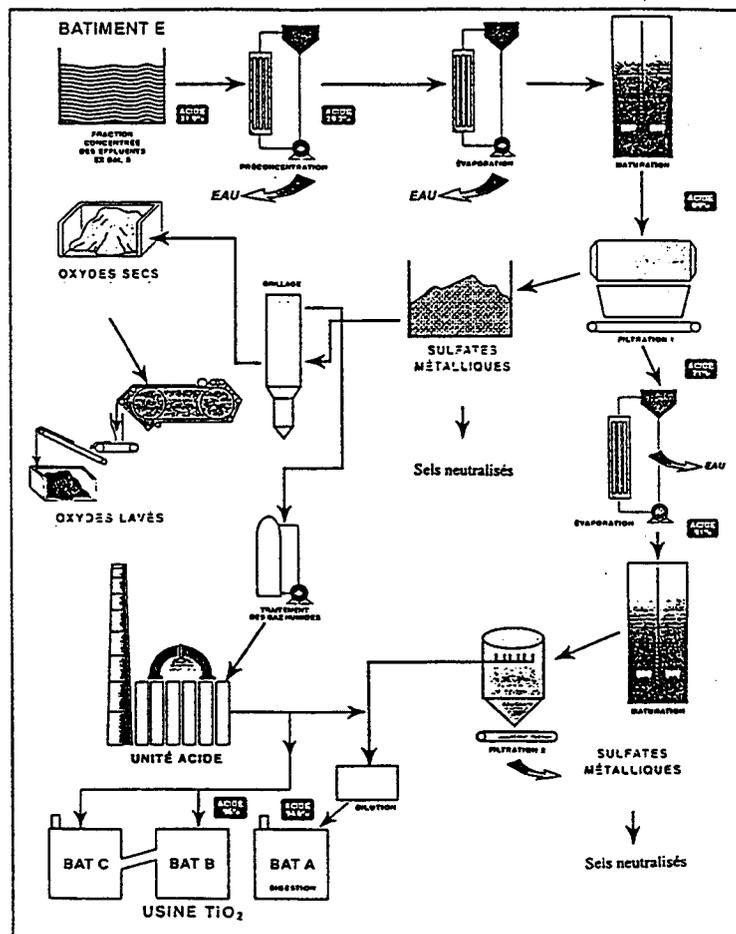


Figure I. 2 : les différentes étapes du traitement des effluents.

Les effluents sont préalablement préconcentrés grâce à l'énergie disponible du « process »  $\text{TiO}_2$  et de l'unité de fabrication de l'acide sulfurique. L'acide y est titré à environ 30 %. Cet acide subit une seconde concentration thermique qui le porte à environ 70 % d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cette concentration thermique permet la cristallisation des sulfates métalliques solubles. Après maturation, les cristaux de sulfates sont séparés de l'acide par filtration : on obtient alors les échantillons de **sels (I)** constitués essentiellement de sulfates de fer, d'aluminium et de magnésium.

Ces sels passent ensuite dans un grilleur à lit fluidisé qui convertit les sulfates en **oxydes métalliques** et gaz sulfureux. Ces solides peuvent être revalorisés tels quels ou bien lavés et refiltrés, pour constituer le rejet solide final. Lorsqu'il y a une surproduction de sels, ceux-ci sont neutralisés par ajout de magnésie ; on obtient des échantillons de **sels neutralisés**.

D'autres sels métalliques cristallisés (**sels (II)**) sont obtenus après que l'acide soit reconcentré à environ 90 %. Ces échantillons contiennent environ 90 % de sulfates et sont également transformés en **sels neutralisés**.

La fabrication de ces sels neutralisés trouve une application directe dans l'industrie des engrais.

Le but de toutes ces transformations est de valoriser au maximum les produits de l'unité de traitement des effluents, et ceci ne peut se faire que par la connaissance de leur composition et l'assurance de leur non toxicité.

### **III. PROPRIETES DU DIOXYDE DE TITANE**

La découverte des propriétés pigmentaires du dioxyde de titane remonte à 1908.

L'oxyde  $\text{TiO}_2$  se place en tête des substances utilisées comme pigment en raison de ses propriétés optiques, protectrices ou décoratives.

A l'état pur, c'est un solide cristallin incolore. Comme d'autres oxydes de la série d du tableau périodique des éléments, il est stable, non volatil, insoluble dans l'eau et les solvants organiques, et a été rendu réfractaire par calcination à haute température. Il est amphotère mais cependant présente un caractère un peu plus acide que basique.

## 1. STRUCTURE CRISTALLINE

De nature polymorphe, le dioxyde de titane possède trois formes cristallines : l'anatase, le rutile et la brookite qui existent également à l'état naturel. Cependant la brookite est très rare. On peut la produire en laboratoire, mais elle ne présente aucun intérêt commercial. Bien que l'anatase et le rutile soient chimiquement identiques et cristallisent tous deux dans le système quadratique, on peut les différencier par diffraction X.

Ces deux types de cristaux se composent tous deux d'un atome de titane entouré de six atomes d'oxygène disposés en octaèdres à peu près réguliers mais légèrement différents. Chaque atome d'oxygène est entouré à son tour de trois atomes de titane et l'on obtient ainsi la formule chimique  $TiO_2$ . Dans la structure rutile, les octaèdres sont orientés à  $90^\circ$  dans une même couche, et à  $45^\circ$  en passant d'une couche à l'autre (figure I. 3). Dans l'anatase, ils gardent une même orientation (figure I. 4). Le rutile est la forme la plus stable et est de ce fait le plus abondant. Sa structure plus compacte donne lieu à d'importantes différences de propriétés entre les deux formes cristallines.

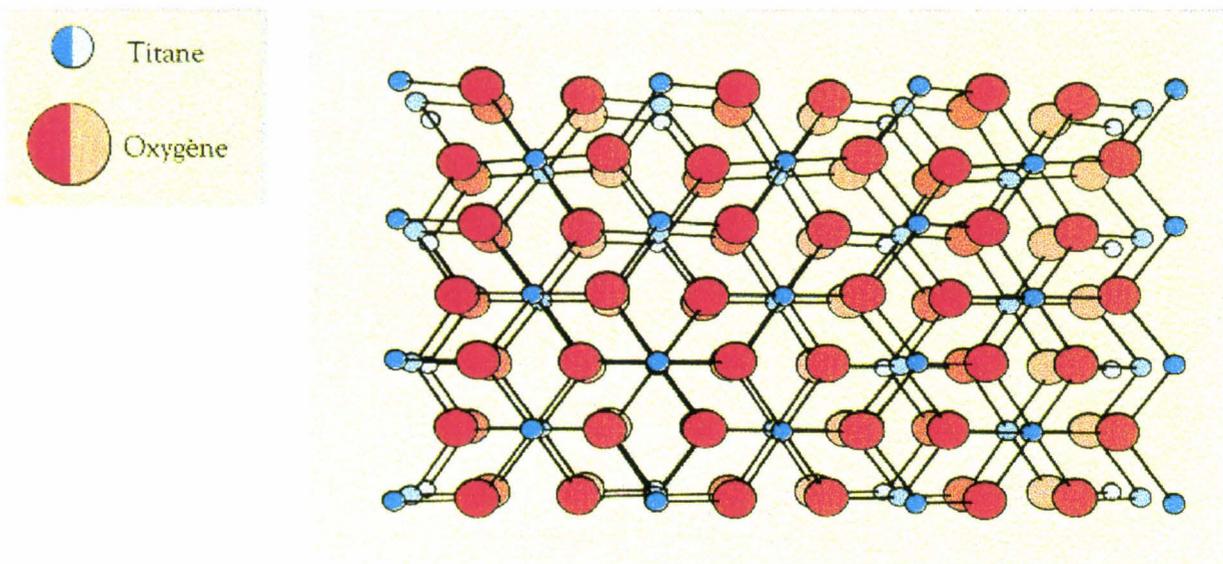
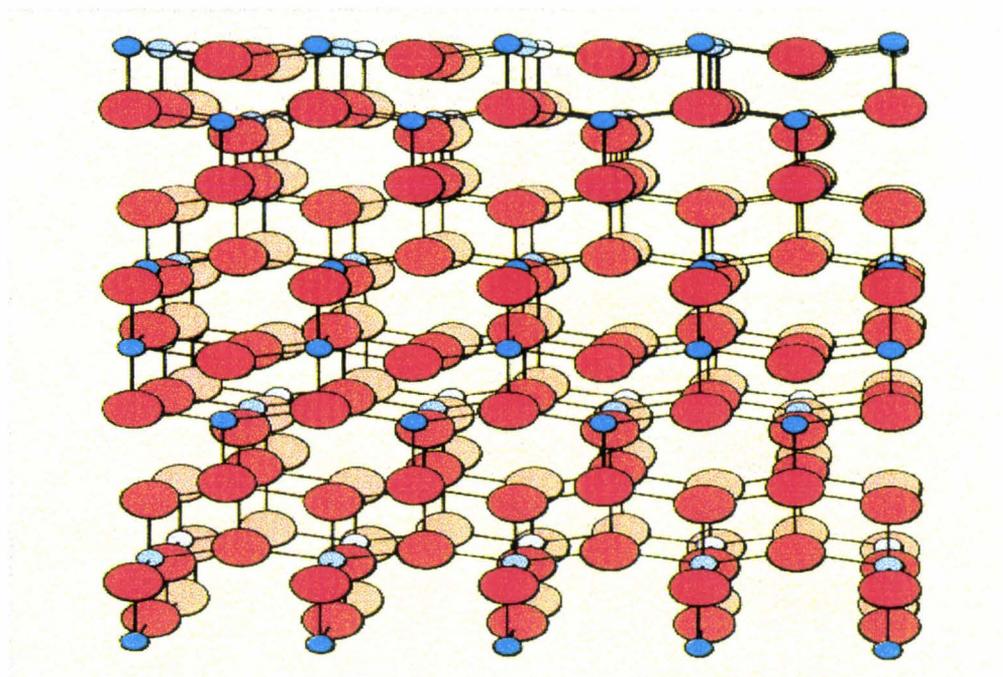


Figure I. 3 : structure cristalline du  $TiO_2$  rutile.



*Figure I. 4 : structure cristalline du TiO<sub>2</sub> anatase.*

Le TiO<sub>2</sub> rutile a un indice de réfraction supérieur, une plus grande densité et est chimiquement plus stable que l'anatase. Il fond à 1825°C. Dans la mesure où il se transforme irréversiblement en rutile avant d'avoir fondu, l'anatase n'a pas de point de fusion. En dépit du fait qu'il soit incolore à l'état massif, l'oxyde de titane finement divisé est un pigment blanc extrêmement efficace. Il n'absorbe pratiquement aucune radiation lumineuse du spectre visible. La lumière est soit transmise, soit réfractée à travers le cristal, ou bien réfléchi aux interfaces. Dans le cas d'un cristal de taille importante, la proportion de lumière transmise est suffisante pour que le solide apparaisse transparent. A l'état finement divisé, il existe tellement d'interfaces que la lumière transmise à travers une particule est en fait réfléchi par les autres. Il découle de ceci que la blancheur du pigment de dioxyde de titane est fonction de la taille des particules.

Outre la nécessité d'être finement divisé, un pigment performant doit posséder un indice de réfraction différent de celui du milieu dans lequel il est dispersé. A cet égard, le dioxyde de titane occupe une place unique parmi les composés pigmentaires disponibles sur le marché.

## 2. OPACITE ET POUVOIR COUVRANT

La caractéristique principale du  $\text{TiO}_2$  est son indice de réfraction très élevé qui lui confère une opacité et un pouvoir couvrant nettement supérieurs à ceux des autres pigments blancs classiques (tableau I. 1).

<b>Pigment</b>	<b>Indice de réfraction</b>
$\text{TiO}_2$ rutile	2,71
$\text{TiO}_2$ anatase	2,51
Sulfure de zinc	2,37
Oxyde d'antimoine	2,29
Lithopone 30 %	1,84
Oxyde de zinc	2,02
Céruse	2,00
Kaolin	1,57

*Tableau I. 1 : indice de réfraction de quelques pigments blancs.*

La mesure du pouvoir couvrant potentiel d'un pigment peut être effectuée très simplement, en le mélangeant à un pigment noir standard. L'appréciation du pouvoir couvrant se fait à l'aide d'une échelle arbitraire. Il varie entre 1550 et 1850 pour l'oxyde de titane rutile, et pour l'anatase, entre 1150 et 1350. Comme on peut le voir dans le tableau I. 2, le sulfure de zinc, qui après le  $\text{TiO}_2$  est le meilleur des pigments blancs usuels, possède un pouvoir couvrant de moitié inférieur à celui du rutile.

<b>Pigment</b>	<b>Pouvoir couvrant</b>
$\text{TiO}_2$ rutile	1850
$\text{TiO}_2$ anatase	1350
Sulfure de zinc	900
Oxyde d'antimoine	400
Lithopone 30 %	300
Oxyde de zinc	200
Céruse	100
Kaolin	< 100

*Tableau I. 2 : pouvoirs couvrants de quelques pigments blancs.*

### 3. TAILLE DE PARTICULES

Dans chaque application, l'indice de réfraction élevé des pigments de dioxyde de titane ne donne sa pleine mesure que pour une certaine taille de particules, taille à laquelle la diffusion de la lumière est optimale. Pour atteindre ou même approcher cet optimum, il est nécessaire que pendant la fabrication :

- la taille cristalline moyenne soit adaptée à l'utilisation finale du pigment
- le pigment soit facilement dispersible dans le milieu où il est utilisé, de sorte que la taille effective des particules s'approche au maximum de la taille cristalline moyenne.

La taille cristalline ne doit pas être confondue avec la taille de particule. Elle est contrôlée pendant les étapes de précipitation et de calcination. La dispersibilité est fonction du traitement de surface appliqué aux particules de pigment pendant le traitement humide et le broyage final. La taille de particule effective est alors dépendante de l'efficacité avec laquelle le pigment est incorporé et dispersé.

Le tableau I. 3 donne une indication des gammes de tailles de particules moyennes de quelques pigments.

<b>Pigment</b>	<b>Taille de particule (en <math>\mu\text{m}</math>)</b>
TiO <sub>2</sub> rutile	0,25-0,40*
TiO <sub>2</sub> anatase	0,20-0,40
Sulfure de zinc	0,25-0,40
Oxyde d'antimoine	0,50-1,00
Lithopone 30 %	0,25-0,35
Oxyde de zinc	0,20-0,35
Céruse	0,75-1,20
Kaolin	0,40-6,00**

*Tableau I. 3 : taille de particule moyenne de quelques pigments blancs.*

\*\* les tailles cristallines des pigments d'oxyde de titane rutile et anatase sont respectivement 0,17-0,24  $\mu\text{m}$  et 0,14-0,17  $\mu\text{m}$ .

\*\* diamètre sphérique équivalent.

#### 4. REFLECTANCE

Grâce à leur réflectance exceptionnelle, les pigment de  $\text{TiO}_2$  sont particulièrement efficaces. Ils confèrent une blancheur et un éclat remarquables aux peintures, plastiques, papiers, fibres, émaux vitrifiés, etc, ... . Les deux formes cristallines du pigment ont une excellente blancheur ; l'anatase a une tonalité bleutée tandis que celle du rutile est légèrement crème. Cela est du à une très faible absorption de la lumière bleue, la réflectance du rutile étant cependant semblable à celle de l'anatase sur la presque totalité du spectre visible (figure I. 5).

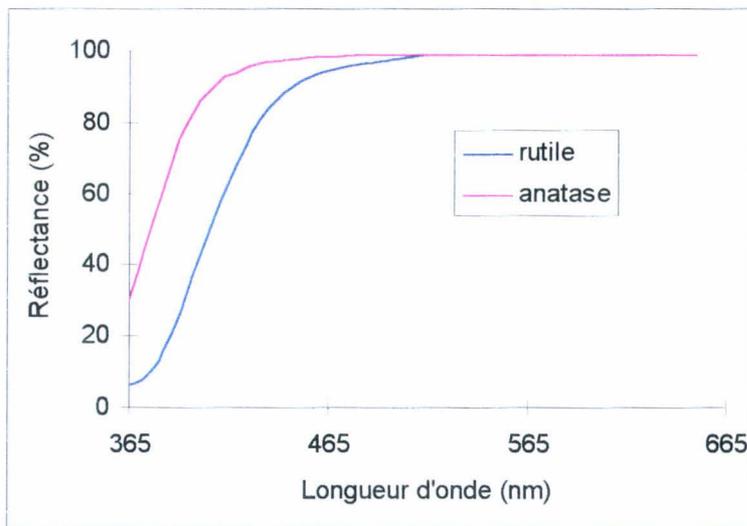


Figure I. 5 : courbe de réflectance spectrale du  $\text{TiO}_2$  anatase et rutile.

#### 5. DISPERSION

Pour optimiser l'opacité, la couleur et le brillant d'un système contenant de l'oxyde de titane, il faut que le pigment y soit bien dispersé. C'est pourquoi on dépose à la surface des pigments d'oxyde de titane divers traitements destinés à parfaire leur dispersibilité dans un maximum d'applications. Il existe des systèmes où l'interaction pigment-liant est importante, d'autres où cette interaction est faible, et enfin des systèmes où se produit un changement de phase impliquant le pigment. Les peintures (séchant à l'air ou au four) dont le liant contient des groupements polaires, font partie de la première catégorie ; l'hypothèse la plus probable dans ce cas est que les molécules de liant sont adsorbées à la surface du pigment. La seconde

catégorie regroupe la plupart des matières plastiques ; les molécules de liant sont, dans ce cas, des polymères de grandes dimensions relativement inertes et apolaires. Les peintures émulsions, dans lesquelles le pigment est dispersé dans la phase aqueuse qui disparaît au cours du séchage sont typiques du troisième cas.

## 6. DENSITE

La densité de la plupart des pigments de type rutile varie entre 3,9 et 4,1 ; celle des pigments de type anatase entre 3,7 et 3,8. Le sulfure de zinc et le lithopone 30 % (qui est un sulfure de zinc mélangé à une charge) ont des densités similaires mais les autres pigments blancs sont plus denses (tableau I. 4).

Les densités de l'anatase et du rutile purs sont légèrement plus élevées que celles des pigments, étant donné que la plupart des additifs et des enrobages employés durant la fabrication des pigments abaissent leur densité et que le  $TiO_2$ , comme toutes les poudres fines, absorbe un peu d'humidité provenant de l'atmosphère.

Pigment	Densité
TiO <sub>2</sub> rutile	3,7-4,2 *
TiO <sub>2</sub> anatase	3,7-3,85 *
Sulfure de zinc	4,0
Oxyde d'antimoine	5,7
Lithopone 30 %	4,3
Oxyde de zinc	5,6
Céruse	6,7
Kaolin	2,6

Tableau I. 4 : densité de quelques pigments blancs.

\* selon le type

## 7. STABILITE ET DURABILITE

Il existe des pigments pouvant être utilisés dans des matériaux destinés au contact avec les acides, les bases, les atmosphères très polluées, ou dans des matériaux résistant aux hautes températures. C'est leur remarquable stabilité chimique et en particulier leur absence de

transformation chimique qui leur confèrent cette stabilité de couleur fondamentale dans nombre d'applications. Cette qualité est encore augmentée par la déposition de traitements à la surface des particules : traitement de surface d'enrobage par des substances minérales telles que des composés de  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  afin qu'après calcination les grains de pigment soient recouverts d'une couche d'oxyde métallique correspondant. De nombreux polymères sont dégradés par les ultra-violets lorsqu'ils sont exposés à l'extérieur. L'oxyde de titane rutile absorbe cette radiation dangereuse, comme le montre la figure I. 5 précédente.

Cette faculté d'absorption des U.V., combinée à une stabilité remarquable destine l'oxyde de titane à la pigmentation des peintures et autres matériaux polymériques caractérisés par une résistance exceptionnelle aux intempéries.

#### **IV. DOMAINES D'UTILISATION DU $TiO_2$**

L'oxyde de titane est aujourd'hui le pigment blanc le plus utilisé dans le monde avec des ventes annuelles supérieures à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale en augmentation annuelle d'environ 3 %. Sa prédominance est telle que tout objet blanc a de fortes chances de contenir du  $TiO_2$ .

Sa grande popularité s'explique par ses qualités inégalables d'opacité, de protection et de coloration, qui confèrent à la fois éclat et blancheur.

Bien que le terme d'oxyde de titane soit inconnu de beaucoup, nous voyons ou utilisons ses applications chaque jour.

Plus de 55 % de l'oxyde de titane produit dans le monde, entre dans la composition de peintures. Une grande partie est utilisée dans la fabrication de revêtements décoratifs (murs, boiseries) et le reste dans celle de revêtements industriels (voitures, appareils ménagers, machine-outils).

L'oxyde de titane est aussi très utilisé dans l'industrie des matières plastiques, où il est employé pour la coloration de multiples pièces moulées et extrudées (menuiserie plastique, flacons de shampooing, jouets).

D'autres domaines d'applications importants du dioxyde de titane sont les encres utilisées sur les emballages alimentaires, les cosmétiques (dentifrices, crèmes pour la peau) ainsi que le papier et les fibres synthétiques.

## V. CRITERES DE QUALITE DU PIGMENT

Toutes les applications aussi diverses que variées du dioxyde de titane, reposent essentiellement sur deux critères pigmentaires indispensables que doit posséder cet oxyde :

- *une blancheur fondamentale*, déterminant la qualité, l'efficacité du produit et son domaine d'utilisation
- *une absence de toxicité*, en vue de son utilisation dans les produits alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques.

*Le respect de ces deux critères fondamentaux découlent, en fait, de la nécessité de contrôler les impuretés présentes dans le pigment.*

### 1. FACTEURS INFLUANT SUR LA BLANCHEUR DU PIGMENT

Il a été démontré au sein du groupe Tioxide (JONES A.G., « Tioxide Sulphate Colour Manual ») que les principaux facteurs affectant la blancheur du pigment de dioxyde de titane sont : la présence d'impuretés métalliques (en particulier le chrome, le cuivre et le fer) et les conditions dans lesquelles s'effectue la calcination.

La présence de traces métalliques dans les échantillons provient, soit :

- de la contamination de la liqueur par le minerai initialement introduit
- de phénomènes de corrosion intervenant pendant la digestion acide (sources de Cu et de W)
- de résidus de liqueur contaminée (Fe notamment)
- d'une incorporation d'éléments métalliques pendant l'étape de précipitation (source principale de Cr et de V)
- d'une contamination après précipitation (Fe, Cr et Ni)
- d'une mauvaise lixiviation ou procédure de lavage (principalement Fe, mais aussi Cr et V).

Des essais "usine" récents (DEVOS S., laboratoire « développement Process », oct. 97),

afin de remplacer le titane trivalent par un autre réducteur, ont démontré, à nouveau, l'influence de la concentration en impuretés sur la blancheur du pigment. Rapidement, pendant ces essais, on a observé en suivant la production, une forte dégradation de la blancheur des échantillons de décharges calcinateurs conduisant alors à un déclassement du produit fini. Les essais ont été immédiatement interrompus. L'analyse des échantillons a alors montré que la valeur de  $L^*$  (éclat que l'on mesure sur un échantillon de  $TiO_2$ , et qui est une des caractéristiques de la blancheur du pigment) chutait en même temps que la teneur en chrome augmentait de 1,8 à 2,2 ppm (figure I. 6). Cette dégradation de la blancheur est également à rapprocher de l'augmentation très nette des teneurs en cuivre et en fer, pendant ces essais (figures I. 7 et I. 8).

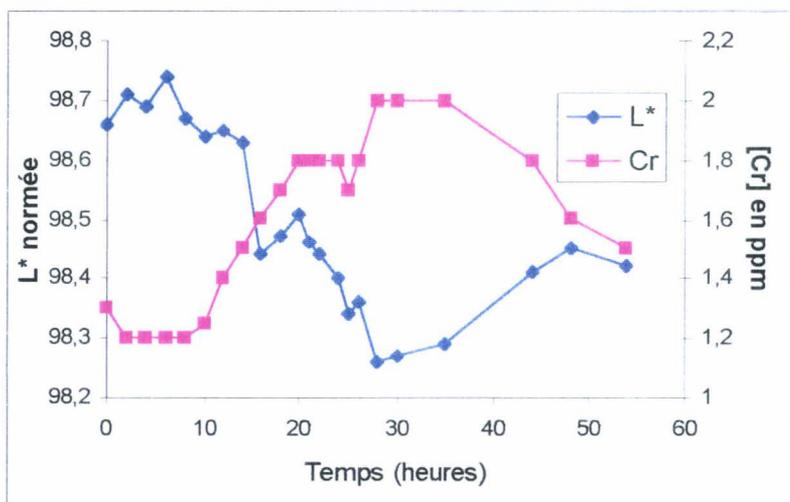


Figure I. 6 : évolution en fonction du temps de la blancheur et de la concentration en Cr.

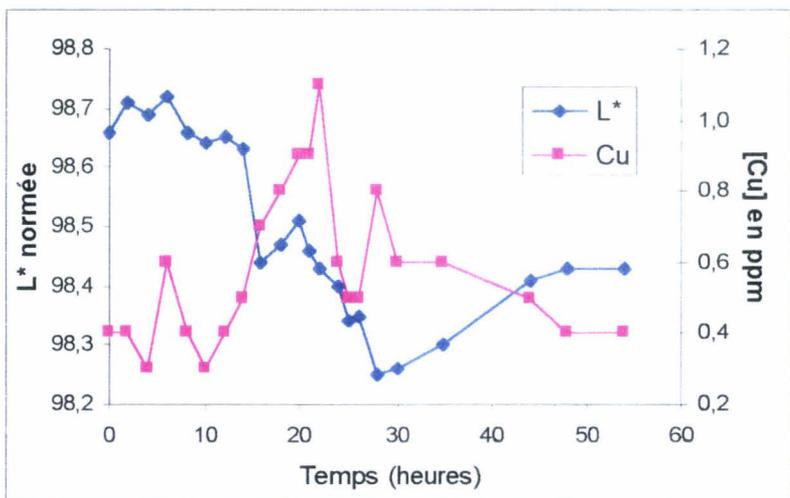


Figure I. 7 : évolution en fonction du temps de la blancheur et de la concentration en Cu.

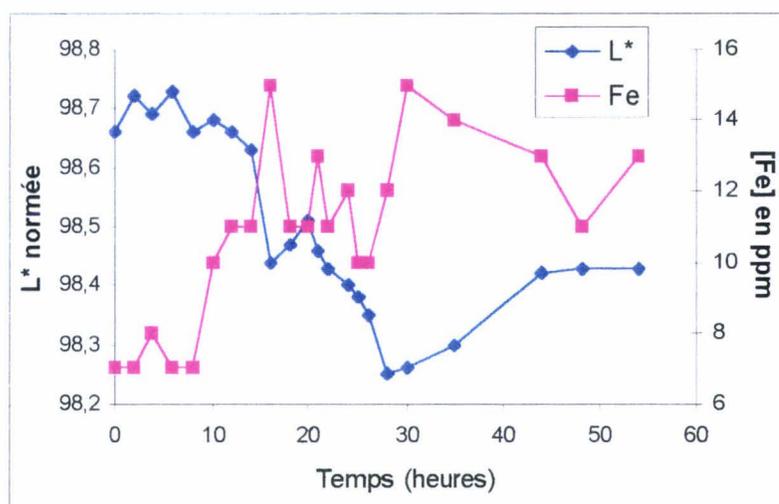


Figure I. 8 : évolution en fonction du temps de la blancheur et de la concentration en Fe.

Une corrélation entre les différentes concentrations en impuretés et l'éclat  $L^*$  du pigment a été établie par JONES A. G. (communication personnelle) grâce aux données recueillies à travers les différents sites du groupe TIOXIDE. En théorie, une concentration supplémentaire en fer de 10 ppm sur un échantillon de décharge calcinateur (par rapport à la valeur moyenne attendue, cette dernière n'ayant aucune conséquence sur la blancheur de l'échantillon), fait varier l'éclat de 0,18 unité. Ce même effet de détérioration de l'éclat est observé en présence d'une concentration de 1 ppm de chrome, ou de 1 ppm de cuivre supplémentaire par rapport à la valeur moyenne « habituelle ».

L'influence de ces éléments sur la valeur de  $b^*$  (nuance du pigment) est plus variable et dépend beaucoup du minerai de base pour la fabrication du  $TiO_2$ , et des ajouts effectués lors du procédé de fabrication. Il apparaît cependant que le fer a aussi un effet très néfaste sur la nuance du pigment, puisqu'une concentration supplémentaire de 10 ppm de fer entraîne une variation de 0,2 unité de  $b^*$ .

Il est donc évident que la présence d'impuretés métalliques même à l'état de traces peut avoir d'importantes conséquences sur la blancheur du pigment, et donc sur sa qualité.

Il est donc nécessaire de savoir doser rapidement avec justesse et fidélité les différents éléments présents dans le dioxyde de titane, en particulier le fer, le chrome, le cuivre, pour

contrôler la qualité du pigment et satisfaire la demande de clients de plus en plus exigeants quant à la composition chimique des produits.

De plus, il faut s'assurer, par le biais de ces dosages d'impuretés, que le pigment reste dépourvu de toxicité, car il ne faut pas oublier que son utilisation concerne les domaines alimentaires, cosmétologiques et pharmaceutiques.

## 2. TOXICITE DU PIGMENT

L'apparition du dioxyde de titane au début de ce siècle a été en soi un grand progrès pour l'environnement car il a remplacé certains pigments à base de plomb ou de zinc dont la toxicité n'est plus à démontrer.

Les pigments TIOXIDE sont inertes, insolubles et biologiquement inactifs. Cependant des traces d'éléments toxiques (à raison de quelques parties par million, et provenant de l'une des sources citées au paragraphe V. 1) peuvent être présentes dans certains pigments. Il faut alors doser et contrôler le niveau de concentration des impuretés. La FIPEC (Fédération des Industries de Peintures, Encres et produits Connexes), conditionnée par la résolution AP(89) adoptée au comité des ministres du conseil de l'Europe le 13 septembre 1989, souhaite connaître les valeurs réelles des impuretés présentes dans les pigments.

Tous les échantillons doivent répondre aux différentes normes (Coneg, AP 89/1, ENV 71/3, OckoTex 100, NF U44-041) qui régissent les domaines d'utilisation du produit. Tous les pigments doivent alors satisfaire aux spécifications concernant les peintures utilisées pour les jouets, et dans l'alimentation, les papiers et les encres pour emballages alimentaires et les récipients en plastique pour aliments et boissons. Certains pigments suffisamment purs servent également comme colorants alimentaires, dans les produits pharmaceutiques ou cosmétiques. Les contrôles au niveau des teneurs en impuretés sont alors très rigoureux. Les législations de toxicité relatives à la sécurité des jouets pour enfants imposent des limites pour les teneurs en éléments toxiques extractibles du produit fini ou des peintures utilisées pour décorer ce produit. Les peintures pour maquillages d'enfants sont un cas spécial et leur composition est régie par les législations relatives aux cosmétiques.

Le tableau I. 5 résume les teneurs maximales en éléments qui doivent être respectées dans le produit final.

	Teneur maximale en %	Remarques
Arsenic (As)	0.01	} <i>paragraphe 2.1 de la résolution AP 89(1)</i>
Baryum (Ba)	0.01	
Cadmium (Cd)	0.01	
Chrome (Cr)	0.1	
Mercure (Hg)	0.005	
Plomb (Pb)	0.01	
Sélénium (Se)	0.01	
Antimoine (Sb)	0.05	
Amines aromatiques primaires non sulfonées	0.05	} <i>paragraphe 2.2</i>
Benzidine + $\beta$ naphtylamine + amino-4 biphényle	0.001	
Amines aromatiques sulfonées	0.05	} <i>paragraphe 2.3</i>
Biphénylpolychlorés (PCB)	0.0025	<i>paragraphe 2.5</i>
Pb+ Cr <sup>VI</sup> + Hg + Cd (total)	0.01	<i>Coneg</i>
Zinc (Zn)	0.02	<i>Circulaire n° 176 du 02/12/1959 (F)</i>

Tableau I. 5 : teneurs maximales des différents éléments à respecter dans le produit final.

Pour répondre aux différentes normes de toxicité régissant les domaines d'utilisation du dioxyde de titane, il est donc indispensable de savoir doser avec justesse les impuretés présentes dans le pigment, mais aussi dans les co-produits engendrés pendant la production, car leur valorisation ne peut se faire que par la connaissance de leur composition et l'assurance de leur non toxicité.

## VI. CONCLUSION

Le dioxyde de titane est un pigment unique parmi les pigments blancs, en terme de performances techniques et d'adaptabilité. Sa grande popularité s'explique par ses qualités inégalables d'opacité, de protection et de coloration qui confèrent à la fois éclat et blancheur.

La mise en œuvre d'une technologie avancée ainsi que l'exercice d'un contrôle rigoureux du procédé ont permis aux pigments TIOXIDE d'atteindre ainsi une position de choix dans la gamme des pigments d'oxyde de titane proposés à l'industrie.

Le groupe TIOXIDE s'est engagé dans trois domaines clefs : la qualité, la santé-sécurité et l'environnement. Son objectif est le suivi des produits tout au long de leur cycle de vie, depuis la conception jusqu'à l'élimination finale. Il est alors nécessaire de connaître avec exactitude et rapidité les impuretés présentes non seulement dans le pigment, puisque la présence de traces métalliques influencent la blancheur et donc la qualité du pigment, et peuvent également être source de toxicité, mais aussi dans les autres produits intervenant pendant la fabrication du dioxyde de titane, afin de satisfaire les normes régissant les rejets.

Le thème de recherche proposé est le développement de méthodes analytiques pour la détermination des impuretés présentes dans le dioxyde de titane et dans les co-produits (les boues, les sels et oxydes métalliques, et les sels neutralisés). Il faut satisfaire la demande de certains clients, quant à la composition du produit, et contrôler la qualité du pigment ; il est alors indispensable de pouvoir analyser avec justesse et rapidité un nombre croissant d'éléments, même et surtout lorsqu'ils sont présents à l'état de traces. Il faut également vérifier la conformité des rejets ou dépôts solides (au niveau des sols) des différents produits et ainsi pouvoir examiner les possibilités de valorisation des co-produits obtenus lors du traitement des effluents.

Les éléments qui ont fait l'objet de notre étude sont : *le mercure, le fer, le cuivre, le chrome et le manganèse*. Ces éléments ont été choisis pour deux raisons :

- le *mercure* : sa très grande toxicité n'est plus à démontrer. De nouvelles normes exigent maintenant de connaître les teneurs en mercure de tous les produits de la fabrication, et sont de plus en plus sévères à ce sujet. L'objectif du travail est non seulement de savoir doser le mercure dans de nombreux échantillons, mais aussi de connaître son cycle à travers toute la production, afin de limiter si possible son apport dans le pigment final et dans les co-produits pour ainsi pouvoir continuer à stocker ces derniers en toute sécurité ou trouver un moyen de les valoriser davantage.

- *le fer, le cuivre, le chrome et le manganèse* : la variation de leur teneur de quelques ppm influence la blancheur et donc la qualité du pigment. Leur concentration est un paramètre de la production qui doit faire l'objet d'un suivi rigoureux. Une méthode analytique existe déjà pour le dosage de ces éléments, mais elle nécessite une minéralisation de l'échantillon et l'emploi de l'acide fluorhydrique. Cet acide est extrêmement dangereux lors de son utilisation, et il est alors nécessaire, vis à vis de l'engagement de la société TIOXIDE, au niveau santé-sécurité, de développer une nouvelle technique d'analyse qui supprimerait l'étape de solubilisation et donc l'utilisation de cet acide.

### **Références :**

DEVOS S., laboratoire « développement Process », Mémoire, octobre 1997, DT/SD/CD2547, 5p.

JONES A. G., Tioxide Sulphate Colour Manual, Poster TD-TN-006-1386.

Ti-Info system : fabrication et propriétés générales des pigments de dioxyde de titane, 3.1.1, 16p.

## **CHAPITRE II**

### **DOSAGE DU MERCURE**

Le pigment de dioxyde de titane trouve son application dans de nombreux domaines pour lesquels la *pureté* et la *non toxicité* du produit sont indispensables.

De plus, le groupe TIOXIDE s'est engagé à suivre, tout au long de leur cycle de vie, les *co-produits* obtenus par le retraitement des rejets acides et solides, et ainsi vérifier leur *conformité* pour leur stockage en toute sécurité, ou examiner la possibilité d'une valorisation.

Il s'avère alors indispensable de savoir doser avec précision un nombre croissant d'éléments chimiques, notamment le *mercure*, qui est considéré depuis longtemps comme étant le plus *toxique* des métaux lourds.

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre, est de développer une méthode de dosage du mercure, rapide, juste et *commune* aux échantillons de pigment et aux co-produits. Une étude bibliographique a été réalisée sur les différentes techniques de dosage de l'analyte et deux approches de digestion des échantillons ont été effectuées, l'une consistant en une solubilisation *partielle* de l'échantillon, et l'autre, par contre, en une minéralisation totale du solide. Les résultats obtenus par ces deux méthodes d'extraction du mercure ont été comparés pour chaque type d'échantillon.

# A. LE MERCURE

## I. GENERALITES

Dans le milieu naturel, le mercure existe sous trois formes chimiques principales : le mercure élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ), le mercure ionique ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) et le mercure méthylé ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ;  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ).

Le mercure élémentaire en raison de sa faible solubilité dans l'eau a tendance à passer dans l'atmosphère.

Le mercure inorganique est la forme dominante dans les eaux, qu'elle soit complexée ou non par les ligands organiques ou inorganiques.

Le mono- et di-méthylmercure est produit principalement par les microorganismes des sédiments. Ce processus, ainsi que celui de la réduction de  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{Hg}^0$  volatil, jouent un rôle primordial dans le cycle global du mercure.

Actuellement, les principales activités humaines qui entraînent une émission du mercure dans l'environnement, incluent (LINDQVIST, 1991) :

- les industries minières et les fonderies de métaux
- la combustion des fossiles (surtout le charbon)
- certains procédés industriels, en particulier celui de l'électrolyse de chlorures alcalins pour la production de chlore et de soude caustique
- les décharges et l'incinération des déchets.

Les émissions naturelles et anthropiques du mercure sont principalement sous forme de  $\text{Hg}^0$ . Dans l'air, plus de 95 % du mercure est sous forme de mercure gazeux, probablement presque entièrement du  $\text{Hg}^0$  (LINDQVIST, 1991). D'après BLOOM et FITZGERALD (1988), une faible fraction du mercure (0 à 5 %) peut être présente sous forme de méthylmercure. Le reste du mercure atmosphérique est associé avec les particules. Les concentrations totales de mercure atmosphérique sont en général comprises entre 1 et 4  $\text{ng.m}^{-3}$  (LINDQVIST, 1991).

Les émissions atmosphériques de mercure dues à l'activité humaine ont augmenté d'environ 4,5 fois depuis le début du siècle (MASON et al., 1994) et plus des deux tiers de la

production du mercure ont été effectués au cours du vingtième siècle. Selon FITZGERALD (1989), environ 30 à 40 % des émissions totales annuelles de mercure dans l'atmosphère sont d'origine humaine. Les estimations de MASON et al., (1994) sont beaucoup plus sévères : c'est de 70 à 80 % des émissions actuelles vers l'atmosphère qui sont estimées être d'origine anthropique. La part anthropique des émissions de mercure domine fortement les émissions totales dans les pays industrialisés. En Europe par exemple, LINDQVIST et RHODE (1985), ont calculé que la part des émissions anthropiques représente environ 90 % des émissions.

D'après MASON et al. (1994), l'augmentation des émissions anthropiques de mercure a entraîné depuis le siècle dernier une augmentation, d'un facteur trois, des concentrations en mercure dans l'atmosphère et dans les eaux de surface de l'océan.

Ces apports importants de mercure dans l'environnement constituent alors un problème aigu, étant donné le potentiel qu'ont certains composés du mercure à se transformer en ses formes les plus toxiques.

## **II. TOXICITE DU MERCURE**

La gravité de certains accidents, notamment les effluents industriels déversés dans la baie de Minamata au Japon entre 1950 et 1960 provoquant la mort de 50 personnes et l'intoxication d'un plus grand nombre (maladie de Minamata) (IRUKAYAMA, 1967), est à l'origine, au début des années 70, de la réglementation des rejets de mercure de source industrielle, et de l'établissement de valeurs maximales admissibles dans les produits alimentaires en France et dans de nombreux autres pays.

Le mercure est considéré depuis longtemps comme étant le plus toxique des métaux lourds.

Cependant, l'absorption par la bouche d'une quantité même importante (de 100 à 500 g de métal) de mercure liquide est relativement peu dangereuse. La vapeur et les composés, même peu solubles, sont, par contre, très toxiques.

La dose mortelle de ces derniers varie de 0,5 à 1 g suivant l'individu et la nature du sel. Absorbés par toutes les surfaces du corps, ils s'accumulent dans les tissus. Le taux de l'absorption dépend à la fois de la forme sous laquelle est engagé le mercure, de la solubilité

du composé, de la nature et du pH du tissu absorbant. Les sels solubles minéraux sont, en général, les mieux absorbés mais restent moins toxiques que les complexes organiques. Les ions mercuriques seraient les responsables de l'intoxication ; mais, les groupements auxquels le mercure est lié modifient la toxicité. La méthylation du mercure accroît généralement la toxicité du fait de sa pénétration rapide dans les membranes lipidiques (BOUDOU, 1982).

Le pigment de dioxyde de titane est inerte, insoluble, biologiquement inactif, et doit rester dépourvu de toxicité afin de répondre aux différentes normes qui régissent ses domaines d'utilisation (alimentaire, cosmétologique, pharmaceutiques, etc, ... ). La valeur maximale de mercure admissible a été établie par la résolution AP 89/1, adoptée au comité des ministres du conseil de l'Europe le 13 septembre 1989 ; elle est de **0,005 %** par rapport au produit fini (cf. chapitre I, paragraphe V 2) et s'applique également aux co-produits engendrés pendant la production.

## **B. L'ANALYSE DU MERCURE**

La détermination directe du mercure dans des matériaux solides environnementaux, biologiques, organiques, etc, ... , est au premier abord, difficilement envisageable à cause des problèmes encourus face à ce type de matrices et en particulier la complexité présumée de la liaison du mercure dans le solide. C'est pourquoi, les méthodes actuelles de dosage du mercure dans des échantillons solides préconisent une étape de destruction d'une partie ou de la totalité de la matrice et la conversion du mercure sous sa forme inorganique divalente.

Notre problème pour l'analyse du mercure à l'état de traces dans des matrices complexes telles que le dioxyde de titane et ses co-produits, provient de l'extraction du mercure, qui s'avère souvent délicate vis à vis de cet analyte. En effet, la probabilité de perdre une partie ou la totalité du mercure, même à température ambiante, est très grande, due au fort degré de volatilité de cet élément, et l'obtention de valeurs élevées de « blancs » pour les réactifs, malgré l'utilisation d'acides de très haute pureté, sont des aspects à ne pas négliger pour la procédure de minéralisation.

La minéralisation, opération préliminaire au dosage de nombreux éléments, est une opération indispensable, mais délicate à mener à bien, parfois source d'erreurs, voire génératrice de contaminations.

Plusieurs critères doivent être pris en compte lors du développement d'une méthode de dosage du mercure dans des échantillons solides.

Tout d'abord, le type d'échantillon (biotique ou abiotique), qui doit être analysé, est un paramètre important à considérer puisqu'il influence la façon dont est lié le mercure à la matrice. Dans les échantillons biotiques, le mercure est habituellement inclus dans la structure même de l'échantillon et il faut donc réaliser la dissolution complète du solide pour doser le mercure dans sa totalité. A l'opposé, dans la plupart des échantillons abiotiques, le mercure n'est pas fortement lié à la matrice de l'échantillon mais se trouve seulement adsorbé à la surface du solide (BARTHA et IKRENYI, 1982). Dans ces conditions, il n'est pas nécessaire de détruire entièrement la matrice pour en extraire le mercure. Certains auteurs insistent sur la nécessité d'une attaque totale des échantillons minéraux (TOTH et INGLE, 1977) mais beaucoup d'entre eux concluent que pour l'analyse du mercure, la dissolution partielle du solide est suffisante (BARTHA et IKRENYI, 1982 ; HEAD et NICHOLSON, 1973).

La comparaison de ces deux types de méthode (attaques partielle et totale) fera l'objet de notre étude pour la détermination du mercure dans le dioxyde de titane et dans ses co-produits, l'objectif étant de développer une technique d'analyse rapide, facile à mettre en oeuvre et commune à tous les échantillons.

D'autre part, un autre critère à analyser est la spéciation du mercure dans l'échantillon celle-ci dépendant du type d'échantillon, et qui aura alors des conséquences sur le mode de préparation et de digestion du solide. Les échantillons abiotiques contiennent pratiquement exclusivement du mercure sous sa forme inorganique, alors que les échantillons biologiques comprennent des quantités importantes de méthylmercure (PORCELLA et al, 1995), lequel a un comportement différent, aussi bien lors de la digestion, que pendant les étapes de réduction et de détection lors de l'analyse en phase vapeur froide.

L'étape de minéralisation des échantillons solides constitue donc un des points essentiels à développer pour la mise en oeuvre du dosage du mercure dans les échantillons proposés par la société TIOXIDE EUROPE SA.

## I. LES DIFFERENTES PROCEDURES DE MINERALISATION

Deux méthodes de décomposition du solide sont généralement employées pour la détermination d'éléments présents à l'état de traces dans divers échantillons. Il s'agit de digestions soit par voie humide, soit par voie sèche du solide (MARCOVECCHIO et al, 1988). Cependant, dans le cas du mercure, la méthode par voie sèche n'est pas recommandée, car elle consiste en général en une calcination de l'échantillon à des températures relativement élevées (de 450 à 550 °C), suivie d'une reprise des cendres par un acide approprié. La calcination menée à une température adéquate assure la décomposition de la matière organique, mais peut provoquer la volatilisation partielle ou totale des éléments à doser. Cette technique de minéralisation est difficilement applicable au dosage du mercure, étant donnée la faible valeur du point d'ébullition du mercure et de ses composés, qui les rend alors très volatils.

Aussi, les techniques les plus couramment utilisées pour le dosage du mercure procèdent par digestion par voie humide (digestion acide), à des températures relativement faibles.

ELRICK et HOROWITZ (1987) minéralisent par chauffage à 200 °C les échantillons de roches et de sédiments, avant dosage du mercure, à l'aide d'un mélange acide nitrique - acide chlorhydrique. Pour les échantillons de sols ou de boues, la digestion peut se faire par action de l'acide sulfurique associée à du dichromate de potassium, à la température de 180 °C (LANDI et FAGIOLI, 1994). Les végétaux sont minéralisés à chaud par les acides nitrique et perchlorique (BRODIE, 1985).

CORNS et al (1994), proposent quant à eux, une méthode de prédigestion à température ambiante (par un procédé de bromination) pour libérer le mercure de la matière organique des échantillons d'urine. Cette technique est rapide et évite les pertes d'analyte lors d'un chauffage.

En général, il est recommandé dans la littérature, quelle que soit la matrice rencontrée, d'utiliser une combinaison d'acides forts (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) et d'oxydants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (CORNS et al, 1994) et de procéder par un léger chauffage du mélange pour s'assurer de l'extraction complète du mercure.

Toutes ces procédures ont lieu par chauffage sur une plaque, à des températures voisines de 100 °C. On trouve également dans la littérature, et de plus en plus fréquemment, des

méthodes de digestion par voie humide utilisant comme source de chaleur les micro-ondes. Cette technique permet des gains substantiels quant à la durée de mise en solution comparativement aux autres méthodes classiques citées précédemment. Le temps de minéralisation est souvent 5 à 10 fois plus court, selon la nature du produit (DIDENOT, 1990). De plus, cette réduction du temps de minéralisation s'accompagne généralement d'une diminution sensible des quantités de réactifs mis en jeu, tout particulièrement des oxydants, quand leur emploi est nécessaire : ceci peut alors améliorer le « blanc » de la méthode et par conséquence, également la limite de détection.

Cette technique de digestion par les micro-ondes s'est développée depuis une dizaine d'années, avec notamment les travaux de MATTHES et al (1983), KINGSTON et JASSIE (1986), VAN DELFT et VOS (1988). L'échantillon solide (sols, produits organiques, etc, ... ) additionné d'un acide fort est minéralisé dans une bombe en téflon soumise à de fortes pressions. La digestion se fait en plusieurs étapes d'une dizaine de minutes chacune, grâce à l'énergie des micro-ondes comme très haute source de chaleur (CARAPETO PEREIRA, 1994).

Cette digestion sous pression (système fermé) a été comparée à une méthode de digestion à pression atmosphérique (système ouvert). SCHINTZER et al (1995), concluent lors des essais relatifs à ces deux méthodes, que les deux systèmes sont équivalents pour le dosage du mercure sur des échantillons de poisson. Les résultats sont validés par l'analyse de standards de référence. Leur préférence va cependant vers l'utilisation d'un système ouvert, pour lequel le risque d'explosion inhérent à la destruction de la matière organique par emploi d'oxydants, est inexistant.

Néanmoins, les techniques actuelles d'extraction du mercure tendent vers une procédure de minéralisation par micro-ondes *en continue* couplée directement au système de détection. L'intérêt de cette méthode est de diminuer le temps d'analyse et surtout d'éviter au maximum toute manipulation de l'échantillon qui est source de contamination. LAMBLE et HILL (1996) ont développé cette technique pour le dosage du mercure dans des échantillons solides environnementaux, et ont comparé leurs résultats à ceux obtenus par la même procédure mais en mode séquentiel (mode « batch »). Les deux méthodes ont été validées par analyse de matériaux dont la teneur en mercure est certifiée.

Grâce à l'évolution rapide, durant la dernière décade, de ces techniques de chauffage, la minéralisation des échantillons pour le dosage du mercure apparaît beaucoup moins fastidieuse.

D'autre part, si l'on ne veut pas avoir recours à une procédure de minéralisation pour doser le mercure, on trouve dans la littérature une technique d'analyse du mercure *directe*, sans aucune préparation de l'échantillon, en utilisant la méthode des slurries (cf. chapitre III). BERMEJO-BARRERA et al (1994), se sont intéressés à la détermination du mercure dans des sédiments marins par cette technique. La volatilisation du mercure à de très faibles températures constitue alors le problème essentiel pour la justesse de l'analyse. Pour y faire face, ils utilisent le palladium comme modificateur, afin de stabiliser le mercure pendant les étapes de séchage et de pyrolyse. La limite de détection de ce type de dosage reste cependant très élevée.

## II. LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE DOSAGE

A l'origine, la détermination du mercure avait lieu suivant des techniques colorimétriques et spectrophotométriques, basées sur la formation d'ions mercures chélatés avec la dithizone et la dinaphtylthiocarbazone. Ces méthodes étaient difficiles à mettre en œuvre et souffraient souvent de problèmes de contamination. Leurs sensibilités étaient également réduites.

L'absorption de la radiation ultraviolette par le mercure est à la base de la mise en place de procédures de détermination directe du mercure par spectrophotométrie et spectrométrie d'absorption atomique, remplaçant alors la méthode classique par dithizone.

De nombreuses méthodes de dosage furent développées par la suite : la NA (Activation Neutronique), l'AFS (Spectrométrie de Fluorescence Atomique), l'AAS (Spectrométrie d'Absorption Atomique), l'ICP-AES (Spectrométrie d'Emission Atomique par Plasma à Couplage Inductif) et l'ICP-MS (Spectrométrie de Masse par Plasma à Couplage Inductif).

L'analyse par activation neutronique (NA) exige un équipement de coût élevé et est très longue d'utilisation. Cette méthode est peu sensible et n'est applicable qu'aux échantillons dont la teneur en mercure est très élevée. Son usage reste alors restreint (WOLLER et al, 1997). Il en est de même pour l'analyse du mercure par ICP-AES, méthode pour laquelle les données bibliographiques sont rares.

Le dosage par ICP-MS est, quant à lui, une technique largement répandue pour le dosage du mercure dans des échantillons environnementaux grâce à ses nombreuses capacités. Cette méthode comparée à l'AFS, l'AAS et l'ICP-AES, présente une sensibilité exceptionnelle et

une excellente précision de la mesure du rapport des isotopes.

Cependant, la détermination du mercure par ICP-MS n'est pas facile, due aux effets de mémoire résiduels nécessitant alors de longues étapes de nettoyage. Le mercure, même à de relativement faibles concentrations, adhère aux parois de la chambre de nébulisation et du tube du système d'introduction, provoquant la contamination des échantillons suivants et une baisse continue de la sensibilité des solutions étalons (WOLLER et al, 1997).

La méthode la plus sensible et la plus utilisée pour l'analyse du mercure reste la technique en phase vapeur froide (Cold Vapor) couplée à une détection soit par spectrométrie d'absorption atomique (CVAAS), soit par spectrométrie de fluorescence atomique (CVAFS) (BARTHA et IKRENYI, 1982).

L'analyse par fluorescence atomique (AFS) est très appropriée au dosage du mercure étant donné que cet analyte, présent sous forme de vapeur atomique à la température ambiante, absorbe et résonne à la même longueur d'onde (résonance de fluorescence) dans la région ultraviolette.

L'analyse par spectrométrie d'absorption atomique (AAS), bien que souvent utilisée, présente quelques inconvénients. La linéarité de la calibration reste limitée et des interférences spectrales peuvent également survenir, ce qui rend le dosage du mercure en très faible quantité difficile.

Le tableau II. 1 (page suivante) présente quelques données bibliographiques récentes sur les différentes techniques de dosage du mercure.

Nous avons développé au laboratoire le dosage du mercure dans le dioxyde de titane et dans les co-produits par spectrométrie de fluorescence atomique couplée à une procédure en phase vapeur froide (CVAFS). Les teneurs obtenues pour les différents échantillons ont ensuite pu être comparées à celles déterminées par une autre technique d'analyse : la CVAAS (détection par spectrométrie d'absorption atomique), grâce à l'acquisition par la société TIOXIDE EUROPE SA de l'équipement nécessaire à cette méthode de dosage (cf. paragraphe E).

Technique	Analyte	Matrice	Minéralisation	r. s. d. (%)	Limite de détection ( $3\sigma$ )	Références
FI-ICP-MS	Spéciation Hg	Std. de référence	Extraction	7	$1.9 \mu\text{g.l}^{-1}$ ( $^{202}\text{Hg}$ )	Beauchemin et al, 1988
CVAAS	Hg total	Sucre, tomates, céréales	Bombes Micro-ondes	8.4	$195 \text{ ng.l}^{-1}$	Alarcon et al, 1991
CVAAS	Hg total	Muscles, thon	A froid	4.5	$53 \text{ ng.l}^{-1}$	Vargas et Romero, 1992
GC-ICP-AES	Spéciation Hg	Ech. atmosphériques	Aucune	5.0	$3 \text{ pg (MeHg)}$	Kato et al, 1992
ETAAS	Hg total	Sang humain	Extraction	14.7	$2 \mu\text{g.l}^{-1}$	Emteborg et al, 1992
ETAAS	Hg total	Std. Référence environnementaux	Bombes Plaque chauffante	-	$0.1 \text{ ng}$	Welz et al, 1992
CVAAS	Hg total	Urine, sang, sédiments	Bombes Micro-ondes /convection	3.7	$53 \text{ ng.l}^{-1}$	Tahan et al, 1993
ETAAS- slurries	Hg total	Sédiments marins	slurries	-	$70 \mu\text{g.l}^{-1}$	Bermejo-Barrera et al, 1994
LE-AFS-ETA	Hg total	sols	Godets téflon Micro-ondes	-	$14 \text{ fg}$	Pagano et al, 1994
CVAFS	Hg total	urine	Bromination Température ambiante	-	$1 \text{ ng.l}^{-1}$	Corns et al, 1994
CVAFS	Hg total	Ech. environnementaux	« on-line » micro-ondes	0.5-1.5	$0.09 \text{ ng.g}^{-1}$	Marales-Rubio et al, 1995
CV/ETAAS	Hg total Hg inorg.	Eau de mer	Aucune	0.7-2.1	$300 \text{ pg (Hg total)}$ $240 \text{ pg (Hg inor.)}$	Bermejo-Barrera et al, 1997
FI-AAS	Hg total	Sédiments	Aucune	7	$0.26 \text{ ng}$	Magalhaes et al, 1997
ID-ICP-MS	Hg total	Ech. biol. et environnementaux	Godet téflon Micro-ondes	$< 0.5$	$0.2 \mu\text{g.l}^{-1}$	Yoshinaga et Morita, 1997

Tableau II. 1 : quelques données bibliographiques récentes concernant l'analyse du mercure.

GE : Gaz Chromatography

LE : Laser Excited

ID : Isotope Dilution

## **C. DOSAGE DU MERCURE PAR CVAFS**

### **I. INSTRUMENTATION**

Les premiers dosages du mercure par CVAFS ont été réalisés à partir du générateur de vapeur VGA-77 (Varian) connecté au détecteur de fluorescence atomique (PSA 10.023, Merlin). La détection limite de la technique est alors de 10 ng. l<sup>-1</sup> de mercure dans la solution finale (cf. paragraphe C III). Un autre système, encore plus sensible, procédant par préconcentration du mercure sur un piège en or, a ensuite été utilisé. Il s'agit du générateur de vapeur (PSA 10.003) associé à l'amalgameur (PSA 10.501, Galahad). La détection se fait également par fluorescence atomique. Cette association permet alors une détection limite de 1 ng. l<sup>-1</sup> dans la solution finale, dans les conditions optimales (temps d'accumulation = 1 min ; gain = 10) (cf. paragraphe C III).

Les différents appareillages sont présentés en détails par COSSA et al (1995).

Le diagramme schématique du système automatique de détermination du mercure, ainsi que les conditions opératoires pour la technique par CVAFS couplée au système de préconcentration, sont résumés en annexe II. 1.

### **II. PRINCIPE DE LA CVAFS**

#### **1. PRINCIPE DE LA METHODE**

La méthode utilisée est basée sur le dégazage des espèces volatiles du mercure de la solution aqueuse par de l'argon ou de l'azote purifiés, suivi du piégeage de ces espèces volatiles sur un adsorbant solide, avant analyse par Spectrométrie de Fluorescence Atomique (BLOOM et FITZGERALD, 1988). Le détecteur mesure l'intensité de fluorescence de Hg<sup>0</sup> à

254 nm avec une excitation à cette même longueur d'onde.

La réduction du mercure (II) en solution, en mercure (0) en phase vapeur, se fait par action du chlorure stanneux en milieu acide. Le mercure en phase vapeur provenant de la solution est ensuite transporté par un flux d'argon, puis **collecté sur un piège en or** (le « Galahad »). En chauffant le piège, le mercure est revaporisé et emmené par un flux d'argon jusqu'au détecteur de fluorescence atomique.

Le système d'analyse du mercure se compose de deux circuits indépendants :

- le circuit d'extraction, qui permet la réduction du mercure et son amalgamation sur le piège
- le circuit analytique, qui permet la quantification du  $\text{Hg}^0$  par fluorescence atomique.

Les différentes étapes analytiques sont contrôlées par le logiciel PSA TouchStone (M023T150). Il gère le système de valves permettant l'introduction des réactifs.

#### a) le circuit d'extraction

Une pompe péristaltique de très haute précision (Labcraft, Armtop) entraîne l'échantillon à la vitesse de  $7 \text{ ml. min}^{-1}$  et les autres réactifs (réducteur et solution « porteuse ») à la vitesse de  $0,9 \text{ ml. min}^{-1}$ . Le  $\text{Hg}^0$  formé au niveau du séparateur gaz - liquide et transporté par un flux d'argon, est piégé sur de la mousse en or sous la forme d'amalgame. Pendant toute cette période, le détecteur est balayé par un flux d'argon. La valve d'introduction de l'échantillon bascule alors vers une poubelle après que le temps d'amalgamation fixé se soit écoulé. L'étape de préconcentration du mercure est alors terminée.

#### b) le circuit analytique

Une ligne d'argon purifié et de débit constant alimente le circuit. Le piège sur lequel le mercure a été amalgamé, est chauffé à environ  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 20 s grâce à une résistance (fil Ni-Cr, 0,5 mm de diamètre) pour libérer le  $\text{Hg}^0$ . Celui-ci est entraîné dans le fluorimètre où il est quantifié et le signal émis est transmis sous forme de signal électrique à un enregistreur graphique ou un intégrateur. Le piège est ensuite refroidi pendant plusieurs dizaines de secondes par un flux d'argon, d'air ou d'azote, avant l'amalgamation d'un autre échantillon.

#### c) principe de la fluorescence atomique

L'atome de mercure arrive au fluorimètre à un niveau d'énergie fondamental ( $E_0$ ). Il est alors exposé à une radiation de longueur d'onde de 254 nm, émise par une lampe de mercure

à cathode creuse. L'atome passe alors à un état excité ( $E_1$ ) et lorsqu'il redevient stable (transition  $E_1 \rightarrow E_0$ ), il y a émission de fluorescence à la même longueur d'onde. L'intensité de l'émission est proportionnelle à la quantité de mercure qui a traversé le faisceau de la lampe.

### III. PERFORMANCES ANALYTIQUES

#### 1. QUALITE DU SIGNAL

Les pics correspondant au signal de réponse ont un profil bien distinct (pic étroit ; excellente symétrie ; cf. figure II. 1). Le pic atteint un maximum environ 10 s après le commencement de l'étape de chauffage du piège. La hauteur du pic donne de bonnes mesures de la quantité de mercure qui arrive au détecteur.

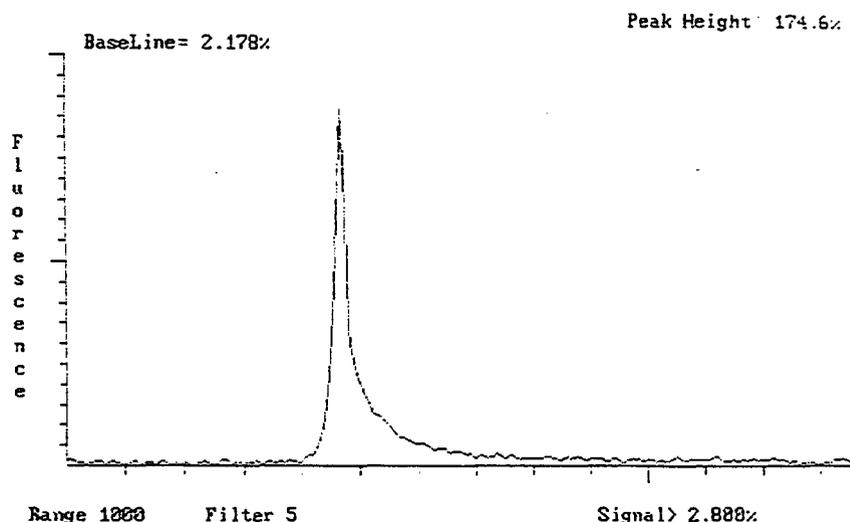


Figure II. 1 : pic obtenu en CVAFS pour un standard de mercure à la concentration de 25 ng. l<sup>-1</sup>.

#### 2. LINEARITE

La linéarité du détecteur couvre plus de 5 ordres. Toutes les courbes de calibration obtenues pendant l'étude sont linéaires pour la gamme analytique testée de 0 à 100 ng. l<sup>-1</sup>, en ayant au préalable optimisé la sensibilité du détecteur (valeur du gain) en fonction des concentrations mesurées. Un exemple de droite d'étalonnage ([Hg] de 0 à 20 ng. l<sup>-1</sup>)

visualisée sur l'écran de l'appareil est présenté figure II. 2 (gain 10 et temps d'accumulation de 1 min), montrant la sensibilité de la méthode pour de faibles concentrations en mercure.

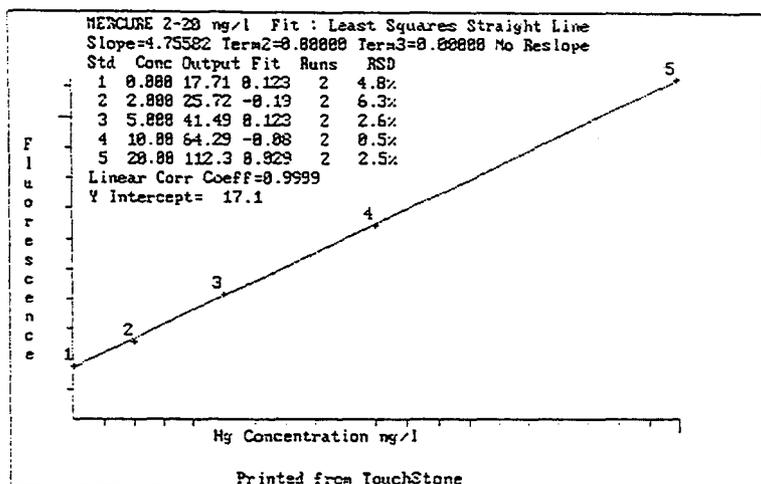


Figure II. 2 : exemple de droite d'étalonnage pour des concentrations en mercure variant de 0 à 20 ng. l<sup>-1</sup>.

### 3. SENSIBILITE

En théorie, la sensibilité maximale que l'on peut obtenir (COSSA et al, 1995) dans les conditions opératoires extrêmes (gain = 10 ; temps d'accumulation = 5 min) est de 0,5 pg de mercure par unité de fluorescence. Pour un volume d'échantillon de 45 ml (t = 5 min), la sensibilité est alors de 0,1 ng. l<sup>-1</sup> correspondant au bruit de fond de l'appareil. Cependant, à cause du niveau de « blanc » et du problème de répétabilité à ce niveau de concentration, la limite de détection de la méthode est supérieure (cf. paragraphe 5).

### 4. ESTIMATION DU « BLANC »

La valeur totale en mercure du « blanc » (bruit de fond et réactifs) est de  $2 \pm 0,2$  ng. l<sup>-1</sup> (moyenne de 8 mesures ; gain = 10 ; t = 1 min ; v = 7 ml). Les résultats sont donnés dans le tableau II. 2.

mesures	% d'émission	[Hg] en ng. l <sup>-1</sup>
1	15	2.1
2	17	2.4
3	13	1.9
4	15	2.1
5	14	2.0
6	18	2.6
7	15	2.1
8	15	2.1
	moyenne : 15 écart-type : 1.6	moyenne : 2 écart-type : 0.2

Tableau II. 2 : mesure de la répétabilité de la valeur du « blanc ».

## 5. LIMITE DE DETECTION

Dans la pratique, la limite de détection d'une méthode analytique est définie comme étant l'écart-type de la mesure de la concentration d'un échantillon dont la teneur est proche de zéro (« blanc » dans le cas des analyses de traces) multiplié par un facteur  $k = 3,3$  qui est fonction du niveau d'acceptabilité de l'erreur analytique (TAYLOR, 1990).

La limite de détection de la méthode (utilisée dans les conditions : gain = 10 ; t = 1 min) a été calculée à partir des résultats du tableau II.2 et est alors de 1 ng. l<sup>-1</sup>.

## 6. FIDELITE

La fidélité est un terme général s'appliquant à la variabilité entre des essais répétés. Il a été constaté que deux mesures extrêmes de la variabilité, désignées par répétabilité et reproductibilité, sont suffisantes pour convenir à la plupart des cas courants.

### a) *répétabilité*

Elle s'exprime par le coefficient de variation et est définie comme le rapport de l'écart-type à la moyenne, exprimé en pourcentage (TAYLOR, 1990). Elle dépend bien entendu du niveau de concentration mesuré. A partir des résultats obtenus dans le tableau II. 2, la répétabilité est de 10 % pour un niveau de concentration de 2 ng. l<sup>-1</sup> de mercure.

### *b) reproductibilité inter-laboratoires*

Cette étude n'a pu être réalisée car elle nécessite la participation d'un nombre important de laboratoires (au moins 6). Cependant, une intercalibration avec l'INRA (paragraphe D III 3) a été effectuée pour le dosage de quelques échantillons.

## **D. DOSAGE DU MERCURE DANS LE DIOXYDE DE TITANE ET DANS LES CO-PRODUITS**

Il existe de nombreux résultats concernant le dosage du mercure dans les échantillons solides abiotiques environnementaux, mais le niveau de concentration en mercure attendu pour des échantillons industriels, et notamment dans le cas du dioxyde de titane, reste peu connu. La caractérisation des impuretés présentes dans le pigment  $\text{TiO}_2$  a été réalisée pour un grand nombre d'éléments (WILDHAGEN et al, 1996), mais les données concernant la teneur en mercure dans de tels matériaux restent inexistantes dans la littérature.

Le but du dosage est de déterminer le **cycle du mercure** à travers la production du dioxyde de titane et limiter ainsi son apport dans le produit final, mais également respecter les législations, concernant la **toxicité** des produits, dans les nombreux domaines d'utilisation du  $\text{TiO}_2$  (cf. chapitre I).

Les échantillons analysés (sels, sels neutralisés, oxydes métalliques, boues et dioxyde de titane), obtenus pendant la fabrication du pigment, ont été décrits dans le chapitre I. Plusieurs échantillons pour chaque type de solide ont été dosés afin de connaître l'ordre de grandeur des concentrations en analyte.

Deux approches ont été réalisées pour doser le mercure dans le dioxyde de titane et dans les co-produits : elles reposent sur des méthodes différentes d'extraction de l'élément. L'une consiste en une digestion partielle du solide, à l'aide d'acide nitrique concentré. Le mercure est un élément qui « passe » facilement en solution, aussi une minéralisation complète n'est peut-être pas nécessaire. L'autre approche est une dissolution totale de l'échantillon

(utilisation d'un mélange d'acides fluorhydrique, perchlorique, nitrique ou chlorhydrique concentrés suivant la nature du solide) afin de vérifier si la première technique, souvent proposée dans la littérature (car rapide et évite les problèmes liés à la destruction de la matrice), peut s'appliquer à nos échantillons.

L'étude doit permettre de développer une méthode simple, rapide et peu coûteuse pour la détermination du mercure à l'état de traces dans le dioxyde de titane et dans les co-produits.

Cependant, le dosage du mercure à de très faibles concentrations est généralement limitée par la contribution du « blanc » des différents réactifs. Aussi, le premier point qui peut être discuté, est le choix des réactifs à utiliser et en particulier, celui de l'acide lors de l'étape d'extraction du mercure.

## **I. ETUDE DE LA VALEUR DES « BLANCS » DES DIFFERENTS ACIDES**

Nous avons mesuré la concentration en mercure des différents acides nécessaires à la digestion partielle et totale des échantillons que nous devons doser. Les acides ont été dilués (d'un facteur dix environ) avant analyse. L'eau utilisée pour la préparation des différentes solutions est de très grande pureté (résistivité supérieure à 18,2 M $\Omega$ . cm). Elle est obtenue à partir d'un système de purification Milli-Q (Millipore) alimenté par de l'eau déionisée. La valeur du « blanc » de l'eau est de  $2 \pm 0,2$  ng. l<sup>-1</sup> (cf. paragraphe C III 4).

L'objectif de cette étude est de trouver des acides ne contenant pratiquement pas de mercure afin d'obtenir une méthode de dosage la plus sensible possible. Nous ne connaissons pas le niveau de concentration en analyte des échantillons. Les résultats obtenus pour les différents acides sont présentés dans le tableau II. 3.

ACIDE	Concentration en Hg (en $\mu\text{g. l}^{-1}$ )
HCl (p.a. ; Merck)	1
HCl (p.a., spécial Hg ; Merck)	0.4
HCl (suprapure ; Merck)	0.02
HNO <sub>3</sub> (p.a. ; Merck)	0.04
HNO <sub>3</sub> (suprapure ; Merck)	0.01
HF (p.a. RP normapure ; Prolabo)	2
HF (suprapure ; Merck)	5
HClO <sub>4</sub> (p.a. RP normapure ; Merck)	1

*Tableau II. 3 : concentration en Hg des différents acides utilisés pour la minéralisation des échantillons.*

Le niveau de mercure des acides commerciaux (sans purification supplémentaire par distillation), excepté dans le cas de l'acide nitrique « pour analyses » (Merck) et les acides nitrique et chlorhydrique de qualité « suprapure » (Merck), est trop élevé pour que ces acides soient utilisés pour l'extraction du mercure dans nos échantillons. L'acide fluorhydrique pose un très grand problème pour la minéralisation du dioxyde de titane, car sa teneur en mercure est très élevée (même pour cet acide de qualité « suprapure », Merck) par rapport à celle de nos échantillons ; cette teneur en mercure est cependant dans la limite de concentration donnée par le fabricant.

Cet acide a été purifié par percolation sur une résine anionique Dowex (Biorad, A6 MP1, forme chlorures), laquelle retient le mercure présent sous forme de complexe anionique fluoré. De cette façon, la valeur du « blanc » obtenue a pu être améliorée de façon significative, et le niveau de mercure dans l'acide est alors voisin de  $0,1 \mu\text{g. l}^{-1}$ .

L'acide nitrique « pour analyses » (Merck), sans aucune purification supplémentaire, présente, quant à lui, les qualités nécessaires au dosage du mercure de part sa faible teneur en analyte, ce qui va dans le sens de notre étude pour le développement d'une méthode unique de digestion de tous les échantillons, avec de l'acide nitrique concentré, pour extraire la totalité du mercure présent dans chaque matrice.

Les acides que nous avons utilisés pour le dosage du mercure, sont donc :

- HCl (suprapure ; Merck)

- HNO<sub>3</sub> (p.a. ; Merck)
- HF (p.a. RP normapure ; Prolabo) après passage sur résine
- HClO<sub>4</sub> (p.a. RP normapure ; Merck).

Un autre aspect important, pour le dosage du mercure à l'état de traces, après le choix des réactifs et vérification de leur degré de pureté vis à vis de l'élément à doser, est la conservation et la stabilité de cet analyte dans les différents échantillons.

## II. STABILITE DU MERCURE DANS L'EAU MILLI-Q

Le mercure étant un élément très volatil, et qui s'absorbe facilement sur certains matériaux (ceux en polyéthylène, notamment), il est nécessaire d'étudier la stabilité d'une solution de mercure en fonction du temps, afin de trouver une méthode de conservation des échantillons, au cas où l'analyse ne pourrait se faire le jour même.

La stabilité d'une solution contenant du mercure dépend de sa teneur, de son milieu, du type de récipient utilisé, du nettoyage et prétraitement de ce dernier, et du stabilisant ajouté (acide, oxydant ou complexant).

Le problème se pose surtout pour des concentrations en mercure dans l'eau Milli-Q inférieures à 1 µg. l<sup>-1</sup>. Deux phénomènes responsables de la perte de mercure peuvent alors se produire : l'absorption de mercure sur les parois de flacons en polyéthylène ou en verre ; la redistribution du Hg(II) en Hg(I) et Hg(0) volatil (LEERMAKERS et al, 1990).

Le tableau II. 4 présente la stabilité d'un standard de 100 ng. l<sup>-1</sup> de Hg (représenté par le taux de recouvrement obtenu après mesure par CVAFS de la concentration en analyte) en fonction de différents paramètres : la concentration en acide nitrique (65 %, p. a., Merck) et en dichromate de potassium ajoutée à la solution initialement préparée dans l'eau Milli-Q, la nature du flacon utilisé. Le dichromate de potassium est utilisé comme stabilisant car, grâce à son haut pouvoir oxydant, il maintient les ions mercure sous la forme Hg (II) dans la solution, évitant ainsi les pertes de mercure par volatilisation.

La solution standard de mercure est préparée à partir d'une solution commerciale (1000 mg. l<sup>-1</sup> ; Tritisol, Merck) diluée de façon adéquate.

AJOUTS	MATERIEL	TAUX DE RECOUVREMENT		
		(%)		
		1 <sup>er</sup> jour	2 <sup>e</sup> jour	5 <sup>e</sup> jour
5 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	Verre	83	42	-
10 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	Verre	87	86	50
	Quartz	100	97	100
5 % (v/v) HNO <sub>3</sub> + 0.01% (m/v) K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Verre	70	48	-
	Quartz	83	80	-
	Téflon	79	46	-
5 % (v/v) HNO <sub>3</sub> + 0.05% (m/v) K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Verre	87	48	-
	Quartz	100	80	-
	Téflon	99	44	-
10 % HNO <sub>3</sub> + 0.01% (m/v) K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Verre	100	81	98
	Quartz	96	98	100
	Téflon	96	94	95

Tableau II. 4 : stabilité d'un standard de mercure de concentration 100 ng.l<sup>-1</sup> dans l'eau Milli-Q en fonctions de différents paramètres.

Nous avons donc préparé nos standards en mercure, pour la calibration, dans des flacons en quartz ou en verre, puis ajouté 10 % en volume d'acide nitrique.

Pour l'analyse des échantillons, le problème de conservation dans les godets en téflon ne se présente pas, étant donné que les échantillons sont minéralisés en milieu acide concentré et que la dilution avec de l'eau Milli-Q ne se fait que juste avant l'analyse par CVAFS.

En ce qui concerne le nettoyage du matériel servant lors du dosage du mercure, on procède de la façon suivante : chaque fiole est nettoyée avec 10 % (v/v) d'acide nitrique, puis rincée plusieurs fois avec de l'eau Milli-Q avant utilisation. Les godets en téflon servant à la minéralisation sont remplis avec de l'acide nitrique concentré, et nettoyés par chauffage à environ 140 °C pendant 12 heures. Ils sont rincés plusieurs fois à l'eau Milli-Q puis séchés avant chaque utilisation.

Une étude sur la stabilité du mercure en solution lors d'une étape de chauffage a été ensuite réalisée, afin de s'assurer qu'aucune perte de mercure ne se produisait lorsque l'on digérait, sur plaque chauffante à la température d'environ 150 °C, et ceci pendant plusieurs heures, les échantillons mélangés avec l'acide, et contenus dans des godets en téflon fermés

hermétiquement.

En premier lieu, nous avons vérifié que le volume d'acide, ajouté au solide pour la digestion, restait constant pendant l'étape de chauffage qui dure environ quatre heures. Ensuite, nous avons mesuré le taux de récupération (tableau II. 5) de la concentration en mercure après chauffage d'un standard de 100 ng. l<sup>-1</sup>, préparé dans les conditions citées lors de l'étude précédente, et placé dans quatre godets fermés correspondant aux quatre essais.

ESSAIS	RECUPERATION (%)
1	98
2	109
3	105
4	109

Tableau II. 5 : taux de récupération après chauffage d'un standard de 100 ng. l<sup>-1</sup> en mercure.

Les taux de récupération obtenus sont très satisfaisants et nous pouvons donc utiliser les godets en téflon fermés hermétiquement par leur bouchon et procéder par chauffage, sur une plaque réglée à environ 150 °C, de nos échantillons solubilisés en milieu acide.

### III. ANALYSE DE MATERIAUX DE REFERENCE

La procédure de digestion partielle avec l'acide nitrique a été testée sur deux matériaux de référence : le PACS-1 (National Research Council of Canada), sédiment marin dont la concentration certifiée en mercure est de  $4,57 \pm 0,12 \mu\text{g. g}^{-1}$ , et un phosphate naturel marocain (Community Bureau of Reference), utilisé pour la production de fertilisants phosphatés, de concentration moyenne certifiée en mercure de  $55 \pm 11 \text{ ng. g}^{-1}$ .

Les résultats obtenus pour le PACS-1 ( $4,50 \pm 0,26 \mu\text{g. g}^{-1}$ , moyenne de 16 analyses) et pour le phosphate ( $59,1 \pm 2,5 \text{ ng. g}^{-1}$ , moyenne de 12 analyses) sont en très bon accord avec les teneurs en mercure certifiées pour ces deux échantillons (test statistique appliqué).

Ceci montre que l'acide nitrique extrait avec succès le mercure des échantillons abiotiques tels que les sédiments et les roches.

#### IV. PROCEDURES DE MINERALISATION

L'origine de chaque échantillon est présentée lors de la description des différentes étapes du procédé de fabrication du pigment (cf. chapitre I, paragraphe II 2). Plusieurs échantillons pour chaque type de solide ont été dosés afin de déterminer une concentration moyenne en mercure et ainsi pouvoir définir le cycle du mercure pendant la production.

La **minéralisation totale** des échantillons a été réalisée suivant la méthode employée par la société TIOXIDE EUROPE SA, lors de la détermination d'autres impuretés métalliques. Elle consiste en une attaque à chaud d'une prise d'essai du solide mélangée à différents acides. Chaque procédure, dépendant de la composition de l'échantillon, est résumée dans le tableau II. 6.

Echantillon	Composition	Procédure de minéralisation
Sels (S (I))	60 % sulfates métalliques	HCl (à 150°C pdt 3h)
Sels (S (II))	50 % sulfates métalliques	H <sub>2</sub> O
Sels neutralisés (SN)	Sulfates métalliques + MgO + CaO	HCl / H <sub>2</sub> O (2 : 1) (à 150°C pdt 3h)
Dioxyde de titane (T)	TiO <sub>2</sub>	HF (à 150°C pdt 2h) Dilution dans H <sub>2</sub> O
Oxydes métalliques (OM)	50 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 20 % MgO + 10 % TiO <sub>2</sub> + résidus	HF / HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O (5 : 2,5 : 1) à chaud + HClO <sub>4</sub> (0,5) évaporation à sec + dissolution dans 15% HCl
Boues (B)	25 % TiO <sub>2</sub> + 25 % SiO <sub>2</sub> + résidus	HF / HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O (5 : 2,5 : 1) à chaud + HClO <sub>4</sub> (0,5) évaporation à sec + dissolution dans 15% HCl

Tableau II. 6 : procédures de minéralisation des différents échantillons.

En fonction de leur procédure de minéralisation, les échantillons ont pu être divisés en trois groupes : ceux solubles dans l'acide chlorhydrique, ceux solubles dans l'acide fluorhydrique et ceux solubles dans un mélange d'acides (nitrique, chlorhydrique, perchlorique et fluorhydrique). Pour ce dernier groupe, la dissolution complète du solide n'est possible que grâce à une étape d'évaporation à sec du mélange, car il s'agit d'échantillons

présentant un caractère très réfractaire. Dans ces conditions, le dosage du mercure dans ce type d'échantillon semble alors compromis, car une telle procédure de minéralisation n'est pas appropriée à la détermination d'éléments volatils tels que le mercure.

La **digestion partielle** de ces mêmes échantillons est réalisée uniquement avec l'acide nitrique concentré (« pour analyses » ; Merck) par chauffage traditionnel sur une plaque pendant plusieurs heures. La procédure est la suivante : 0,1 à 1g (prise d'essai dépendant du niveau de mercure contenu dans l'échantillon) de solide est pesée dans un godet en téflon de 20 ml. On y ajoute 5 ml d'acide nitrique concentré. Le godet est fermé hermétiquement (avec un bouchon adapté à ce type de récipient et également en téflon) puis placé sur la plaque réglée à environ 150 °C, pendant 4 heures. Après refroidissement et centrifugation du mélange si nécessaire, une partie du surnageant (acide nitrique concentré) est diluée avec de l'eau Milli-Q telle que la concentration en mercure soit mesurée de façon optimale par CVAFS. Tous les paramètres de cette méthode ont fait l'objet d'une étude approfondie pour la détermination de la reproductibilité des résultats, en faisant varier la prise d'essai des échantillons (de 100 mg à 1 g), le volume d'acide utilisé (de 4 à 7 ml) et le temps de chauffage (de 3 à 10 heures).

Dans le but de faciliter le dosage du mercure dans les trois groupes d'échantillons proposés, nous voulons développer *une seule méthode de digestion* (avec l'acide nitrique concentré uniquement) *pour tous les échantillons*, quelle que soit leur composition ; il faut alors vérifier que l'on peut extraire la totalité du mercure de chaque matrice, par une simple digestion partielle du solide, en comparant alors ces teneurs en mercure avec celles obtenues par minéralisation totale.

Cette étude a été menée pour chaque groupe d'échantillons.

## 1. ECHANTILLONS SOLUBLES DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Deux types d'échantillons peuvent être minéralisés dans l'acide chlorhydrique : les sels et les sels neutralisés. Les sels sont les solides obtenus après évaporation des filtrats résiduels après précipitation de  $TiO_2$  contenu dans la liqueur (cf. chapitre I, paragraphe II 2). On y ajoute ensuite de la chaux et de la magnésie pour obtenir les sels neutralisés.

La comparaison de la concentration en mercure obtenue dans le cas d'une minéralisation complète des échantillons (solubilisation totale) et dans le cas d'une solubilisation partielle (avec de l'acide nitrique) de ces échantillons, c'est à dire ceux solubles dans l'acide chlorhydrique, est présentée dans le tableau II. 7 (sels (I) et (II)) et dans le tableau II. 8 (sels neutralisés). Les chiffres donnés entre parenthèses correspondent au nombre d'attaques acides réalisées pour un même échantillon. La moyenne de la concentration est donnée ainsi que l'écart-type sur les concentrations mesurées pour les différentes attaques. Il aurait fallu exprimer ce dernier avec un chiffre supplémentaire par rapport à celle de la moyenne (Norme ISO 5725, 1987), mais ceci pourrait paraître aberrant car les concentrations en mercure mesurées sont très faibles. Dans le cas où seulement deux analyses ont été réalisées, il s'agit de l'étendue de la concentration qui est présentée.

La figure II. 3 illustre la corrélation entre les concentrations en mercure déterminées lors d'une digestion partielle et totale des sels neutralisés.

<i>Echantillon</i>	<i>[Hg] en pg. g<sup>-1</sup> Solubilisation partielle</i>	<i>[Hg] en pg. g<sup>-1</sup> Solubilisation totale</i>
1 S (I)	< 10 (2)	< 10 (2)
2 S (I)	< 10 (2)	< 10 (2)
3 S (I)	< 10 (2)	< 10 (2)
4 S (I)	< 10 (2)	< 10 (2)
5 S (I)	< 10 (2)	< 10 (2)
6 S (II)	< 10 (2)	< 10 (2)
7 S (II)	< 10 (2)	< 10 (2)
8 S (II)	< 10 (2)	< 10 (2)
9 S (II)	< 10 (2)	< 10 (2)
10 S (II)	< 10 (2)	< 10 (2)

*Tableau II. 7 : concentration en mercure (en pg. g<sup>-1</sup>) dans les échantillons de sels (S) après digestions partielle et totale.*

<i>Echantillon</i>	<i>[Hg] en ng. g<sup>-1</sup> Solubilisation partielle</i>	<i>[Hg] en ng. g<sup>-1</sup> Solubilisation totale</i>
1 SN	4.1 ± 0.8 (3)	3.4 ± 0.3 (3)
2 SN	3.0 ± 0.3 (3)	2.3 ± 0.1 (3)
3 SN	2.6 ± 0.5 (3)	2.5 ± 0.3 (2)
4 SN	3.0 ± 0.6 (3)	1.7 ± 0.1 (3)
5 SN	4.5 ± 0.3 (3)	4.0 ± 0.1 (2)
6 SN	2.7 ± 0.4 (3)	2.6 ± 0.2 (2)
7 SN	2.8 ± 0.1 (3)	2.5 ± 0.3 (3)
8 SN	3.2 ± 0.1 (3)	3.3 ± 0.2 (3)
9 SN	6.7 ± 1.1 (4)	6.3 ± 0.6 (5)

Tableau II. 8 : concentration moyenne en mercure (en ng. g<sup>-1</sup>) dans les échantillons de sels neutralisés (SN) après digestions partielle et totale.

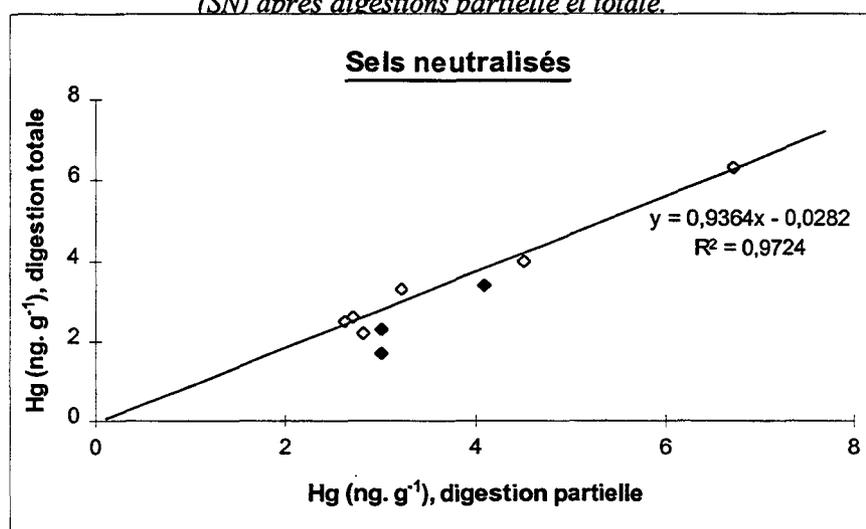


Figure II. 3 : corrélation entre les concentrations en mercure déterminées lors de digestions partielle et totale pour les sels neutralisés.

Pour les échantillons composés principalement de sulfates métalliques (sels I et II ; tableau II. 7), les teneurs en mercure sont extrêmement faibles (< 10 pg. g<sup>-1</sup>) et ne peuvent être dosées, même si la méthode nous permet de mesurer des concentrations de 1 ng. l<sup>-1</sup> dans la solution finale (attaque de 5 g d'échantillon ; conditions optimales d'utilisation de l'appareil : gain = 10, temps d'accumulation = 1 min). La technique reste limitée par la valeur du « blanc » de l'eau ou de l'acide utilisé pour la digestion. La figure II. 4 illustre l'un des pics

mesurés en fluorescence atomique pour les échantillons de sels et qui correspond au « blanc » de la méthode. Il est normal d'obtenir des valeurs très faibles de mercure dans ce type d'échantillons car ils proviennent de plusieurs étapes de concentration thermique des effluents acides.

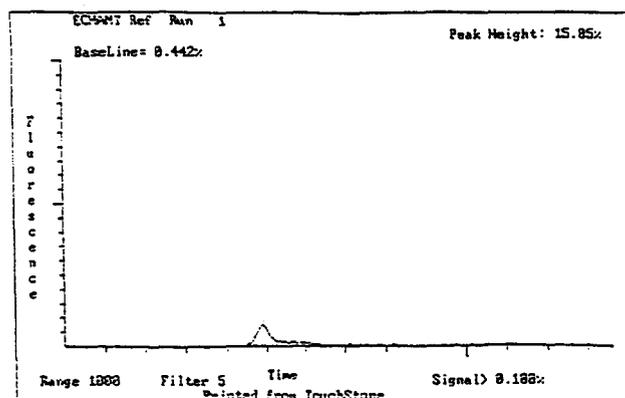


Figure II. 4 : exemple de pic obtenu en CVAFS pour un échantillon de sels.

En ce qui concerne le deuxième type d'échantillon, composé d'un mélange de sulfates métalliques et d'oxydes de magnésium et de calcium (sels neutralisés ; tableau II. 8), les concentrations en mercure sont également très faibles, inférieures à  $10 \text{ ng. g}^{-1}$ .

Pour la plupart des échantillons, les résultats obtenus par les deux techniques de digestion (totale et partielle) sont très satisfaisants et bien corrélés (figure II. 3). On peut constater toutefois que les concentrations en mercure pour certains échantillons (en gras dans le tableau) sont légèrement plus faibles lors de la minéralisation totale avec l'acide chlorhydrique dans le cas des sels neutralisés. Sur la figure II. 3, ces échantillons sont représentés par des symboles pleins.

Cette différence dans les concentrations en mercure suivant le type d'attaque, peut être expliquée comme la conséquence de l'interférence de l'acide chlorhydrique sur la transformation du mercure (II) en mercure (0), lorsque le chlorure stanneux est utilisé comme agent réducteur. En effet, lors de notre étude, nous avons observé une baisse du signal d'émission mesuré en fluorescence atomique, lorsque les standards de mercure sont préparés avec de l'acide chlorhydrique pour des teneurs égales ou supérieures à  $2 \text{ mol. l}^{-1}$ . Cette dépression du signal n'a pas lieu en présence d'acide nitrique, même à la concentration de  $6 \text{ mol. l}^{-1}$ . Cette interférence de l'acide chlorhydrique sur la réduction du mercure réactif a déjà été remarquée par de nombreux auteurs (SARASWATI et al, 1993 ; LANDI et FAGIOLI, 1994 ; BULSKA et al, 1995) lors du dosage par CVAAS, et pourrait être justifiée par la formation de chlore qui provoquerait la perte du mercure sous la forme de chlorures volatils (SARASWATI et al, 1993) ou par la ré-oxydation du mercure élémentaire déjà formé

(LANDI et FAGIOLI, 1994).

En prenant une quantité d'échantillon plus importante, on peut alors augmenter le facteur de dilution et travailler à des concentrations en acide plus faibles et ainsi supprimer la dépression du signal de mesure. Une autre solution pour éviter les interférences provoquées par l'acide chlorhydrique, consisterait à préparer les standards en mercure utilisés pour la calibration, dans le même milieu que les échantillons ; cependant, cette méthode reste peu pratique pour l'analyse en routine du mercure.

Néanmoins, cet écart peut être relativisé, étant donnée la faible teneur en analyte des échantillons (3 - 4 ng. g<sup>-1</sup>). On pourrait réaliser le test statistique d'Aspin et Walch pour comparer la différence de moyenne observée pour les deux modes de digestion, en particulier pour l'échantillon 4 SN, et ainsi montrer que pour un certain seuil de confiance, l'hypothèse d'égalité des moyennes est acceptée, mais le test de Fisher appliqué aux variances est très mauvais ( $F_{\text{calculé}} = 87$  ;  $F_{\text{théorique}} = 19$ ), et il faudrait alors argumenter sérieusement les résultats statistiques.

Il est donc préférable pour le dosage du mercure dans les échantillons de sels neutralisés d'effectuer une solubilisation partielle du solide afin de s'affranchir des problèmes d'interférences de l'acide chlorhydrique sur le signal d'émission de l'analyte en fluorescence. Par contre, on ne peut pas conclure sur le mode de minéralisation à adopter pour les sels I et II, car leur teneur en mercure restent trop faibles pour être dosées par la technique développée.

## 2. ECHANTILLONS SOLUBLES DANS L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

Les échantillons de dioxyde de titane constituent le deuxième groupe d'échantillons ; ils sont complètement solubles dans l'acide fluorhydrique. Ce sont d'une part deux « standards » internes au groupe TIOXIDE (échantillons 1T et 2T) et d'autre part, des pigments servant à l'échantillonnage pour les clients (échantillons 3T à 18T). La comparaison des concentrations obtenues lors de digestions totale et partielle du solide est présentée dans les tableaux II. 9 et II. 10. Les chiffres donnés entre parenthèses correspondent au nombre d'attaques acides réalisées pour un même échantillon. La moyenne de la concentration est donnée ainsi que l'écart-type.

Les échantillons ont été séparés en deux groupes (correspondant aux deux tableaux), car pour certains pigments (de 15T à 18T), les concentrations obtenues après attaque partielle étaient très différentes de celles après attaque totale. La figure II. 5 illustre la corrélation entre les concentrations en mercure obtenues lors des deux types d'attaques.

<i>Echantillon</i>	<i>[Hg] en ng.g<sup>-1</sup> Solubilisation partielle</i>	<i>[Hg] en ng.g<sup>-1</sup> Solubilisation totale</i>
1 T	16.2 ± 1.7 (3)	16.8 ± 2.5 (3)
2 T	21.2 ± 0.4 (3)	23.7 ± 1.0 (3)
3 T	15.5 ± 0.6 (3)	14.9 ± 1.6 (3)
4 T	17.8 ± 0.9 (3)	19.8 ± 2.6 (3)
5 T	5.1 ± 0.5 (3)	5.8 ± 0.2 (3)
6 T	10.2 ± 1.1 (3)	10.9 ± 1.8 (3)
7 T	2.8 (1)	3.1 (1)
8 T	3.1 (1)	3.9 (1)
9 T	2.0 (1)	2.7 (1)
10 T	7.0 (1)	6.5 (1)
11 T	5.6 (1)	5.0 (1)
12 T	9.0 (1)	8.5 (1)
13 T	10.5 (1)	11.3 (1)
14 T	5.6 (1)	6.8 (1)

Tableau II. 9 : concentration moyenne en mercure (en ng. g<sup>-1</sup>) dans les échantillons de dioxyde de titane (T) après digestions partielle et totale.

<i>Echantillon</i>	<i>[Hg] en ng. g<sup>-1</sup> Solubilisation partielle</i>	<i>[Hg] en ng. g<sup>-1</sup> Solubilisation partielle Micro-ondes</i>	<i>[Hg] en ng. g<sup>-1</sup> Solubilisation totale</i>
15 T	3.5 ± 2.1 (5)	10.8 (1)	10.6 ± 0.8 (5)
16 T	9.3 ± 0.2 (3)	16.5 (1)	15.8 ± 0.9 (3)
17 T	8.4 ± 0.2 (3)	12.8 (1)	14.7 ± 0.6 (3)
18 T	2.2 ± 0.6 (3)	5.6 (1)	6.4 ± 1.5 (3)

Tableau II. 10 : concentration moyenne en mercure (en ng. g<sup>-1</sup>) dans les échantillons de dioxyde de titane (T) après digestions partielle (plaque chauffante et micro-ondes) et totale.

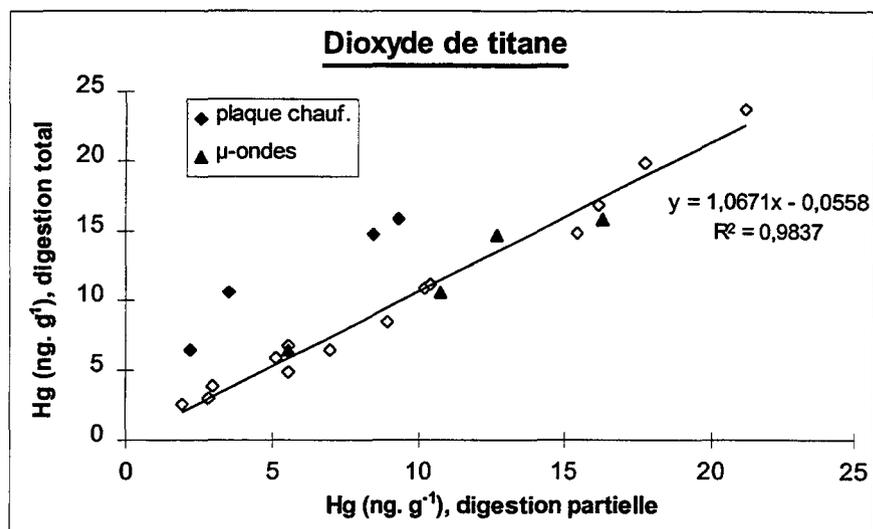


Figure II. 5 : corrélation entre les concentrations en mercure obtenues lors des deux types d'attaques pour les échantillons de dioxyde de titane (T).

Pour ce deuxième groupe d'échantillons, le niveau de concentrations du mercure, bien qu'un peu plus élevé que celui du groupe précédent, reste très faible ; les teneurs en mercure sont comprises entre 5 et 25 ng. g<sup>-1</sup> de solide.

Pour plus de la moitié des échantillons analysés, les résultats en analyte obtenus lors de la digestion partielle et lors de la minéralisation totale sont en accord. Cependant, pour certains échantillons (tableau II. 10), la teneur en mercure déterminée par digestion avec l'acide nitrique concentré (digestion partielle) est trop faible (d'un facteur 2) par rapport à celle obtenue après minéralisation du solide. Ces résultats sont représentés par des symboles pleins sur la figure II. 5.

L'augmentation du temps de chauffage (supérieur à 12 heures) dans les conditions de solubilisation partielle, n'améliore pas l'extraction du mercure de l'échantillon. Le résultat est le même lorsque l'on utilise un mélange acide nitrique – acide sulfurique dans les proportions 2 : 1 et 1 : 1.

Cependant, la digestion de ces mêmes échantillons (100 à 500 mg + 10 ml HNO<sub>3</sub>) réalisée en système ouvert avec un chauffage par micro-ondes (Microdigest 300, puissance max. = 300W ; Prolabo), dans les conditions optimales de chauffage (5 min à P=10 %) afin d'éviter la volatilisation du mercure, a permis l'extraction complète du mercure avec l'emploi

uniquement d'acide nitrique pour ces échantillons. Ces échantillons sont représentés par des triangles pleins (figure II. 5).

Les résultats obtenus après une digestion partielle et totale sont tout à fait comparables et montrent que l'on a réussi, à l'aide des micro-ondes, à extraire la totalité du mercure du pigment.

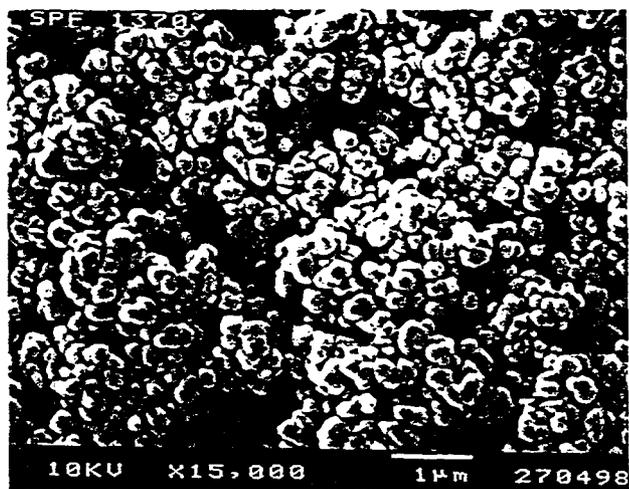
Nous nous sommes alors intéressés plus particulièrement aux échantillons 15T à 18T afin de savoir pourquoi il était nécessaire d'avoir recours au chauffage par micro-ondes pour libérer le mercure présent dans ces pigments.

Il est certain que la décomposition partielle de l'échantillon avec de l'acide nitrique est plus appropriée à l'extraction du mercure présent dans l'enrobage plutôt qu'à celui piégé dans la maille du dioxyde de titane. Aussi la présence ou non d'enrobage pourrait justifier la difficulté de libérer le mercure de certains échantillons. L'échantillon 18T est le seul parmi la liste des pigments dosés qui soit un échantillon provenant de décharges calcinateurs et qui ne contient donc pas d'enrobage minéral. Il faut alors aller chercher le mercure dans le noyau, ce qui peut alors expliquer la nécessité d'un chauffage plus puissant du solide mélangé à l'acide, à l'aide de micro-ondes, pour en extraire l'analyte.

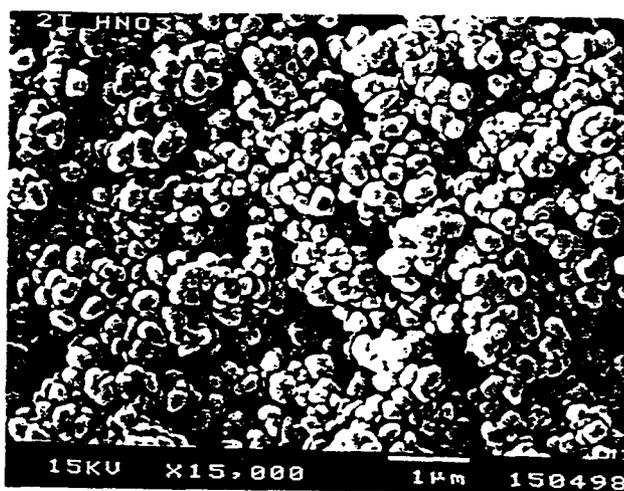
Les autres échantillons (15T, 16T et 17T), quant à eux, présentent respectivement un enrobage de 6, 5 et 2 %. Ces valeurs sont semblables à celles des échantillons du tableau II. 9 et pour lesquels la digestion par chauffage traditionnel n'a pas présentée de problème en ce qui concerne l'extraction de la totalité du mercure. L'enrobage ne semble donc pas avoir d'influence sur la mise en solution du mercure. Si l'on regarde les autres analyses types (densité, impuretés, grades, ... ) de tous les échantillons, il n'apparaît aucune différence significative entre échantillons qui puisse expliquer la variation obtenue entre les attaques partielle et totale des trois échantillons 15T, 16T et 17T.

Nous avons alors réalisé des photos par microscopie électronique par balayage (MEB) afin de comparer l'action des micro-ondes à celle du chauffage traditionnel, sur les échantillons 2T et 15T (photos II. 1 a, b, c et 2 a, b, c). Ces analyses ont été effectuées à partir du microscope électronique à balayage JSMT 330A qui permet l'étude de très petites particules de dimensions comprises entre 1  $\mu\text{m}$  et 20  $\text{\AA}$ .

a)



b)



c)

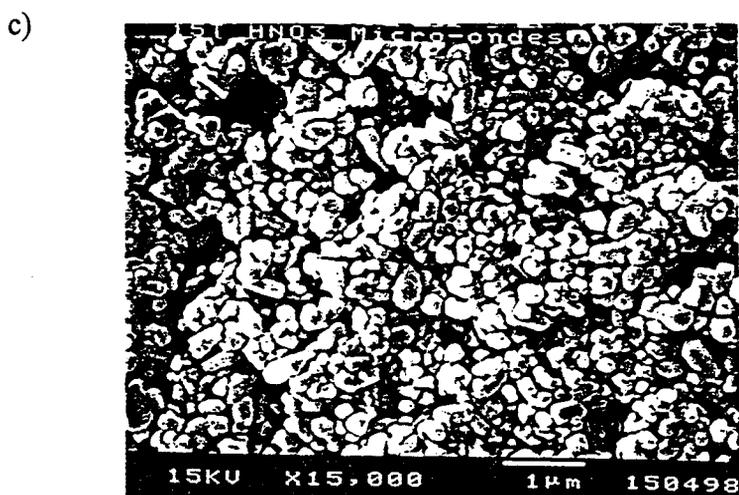
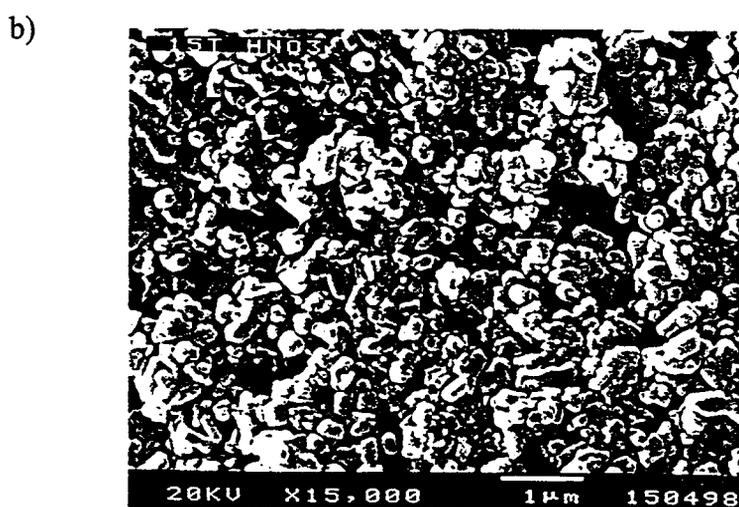
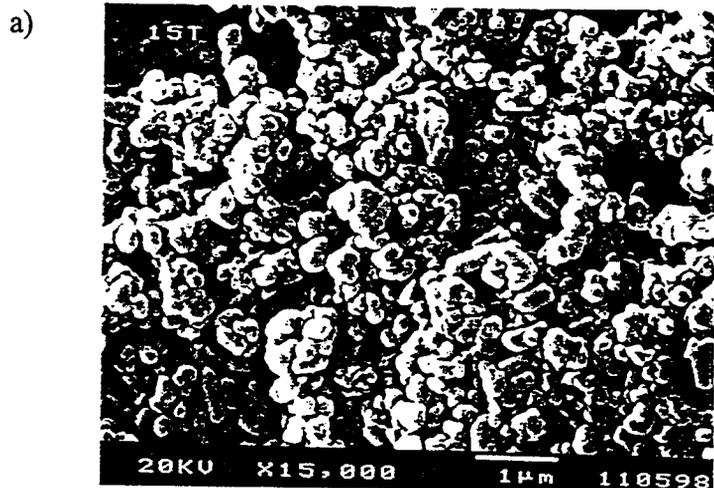


*Photo II. 1 : microphotographie de l'échantillon 2T*

*a) brut*

*b) attaque HNO<sub>3</sub> - plaque*

*c) attaque HNO<sub>3</sub> - micro-ondes.*



*Photo II. 2 : microphotographie de l'échantillon 15T*

*a) brut*

*b) attaque HNO<sub>3</sub> - plaque*

*c) attaque HNO<sub>3</sub> - micro-ondes.*

A partir de ces clichés MEB, on peut voir que l'attaque acide tend à diviser le solide et attaque la surface des grains du dioxyde de titane : il semble y avoir moins d'agglomérats que dans l'échantillon brut. Il est difficile, par contre, de distinguer, pour les deux échantillons, l'action des micro-ondes de celle par chauffage classique sur plaque.

On peut cependant noter que les échantillons 2T et 15T semblent se différencier par la morphologie de leurs grains après attaque acide, qui apparaissent moins sphériques dans le cas de l'échantillon 15T et pour lequel on observe la présence de petits cristaux qui peuvent être dus à la précipitation puis cristallisation d'autres espèces.

L'analyse par microscopie électronique par balayage nous permet donc de montrer que l'acide nitrique attaque la surface des grains du pigment et solubilise une partie de l'enrobage, mais cette technique nous apporte peu de renseignements sur la façon dont est extrait le mercure de ces échantillons. Malgré nos recherches, il nous est difficile d'expliquer pourquoi on ne peut libérer le mercure de certains échantillons de dioxyde de titane par simple chauffage sur plaque.

La solubilisation partielle du dioxyde de titane avec de l'acide nitrique concentré est donc suffisante à condition d'utiliser un chauffage plus puissant à l'aide de micro-ondes. Cette méthode est facile à mettre en place et permet un gain considérable quant à la durée de la mise en solution. Le temps de chauffage est réduit à quelques minutes, au lieu de plusieurs heures.

### 3. ECHANTILLONS SOLUBLES DANS UN MELANGE HF, HNO<sub>3</sub>, HCL ET HCLO<sub>4</sub>

Les échantillons d'oxydes métalliques (OM) et les boues (B) sont solubles complètement dans ce mélange. Les oxydes métalliques proviennent du grillage des échantillons de sels. Les boues sont les résidus de la digestion du slag par l'acide sulfurique (cf. chapitre I, paragraphe II 2).

Pour ce type d'échantillon, la comparaison entre attaques totale et partielle pour extraire le mercure de ces solides n'est pas possible, étant donnée que la minéralisation entière des échantillons nécessite une étape d'évaporation à sec du mélange, et donc par conséquence, entraîne la perte du mercure par volatilisation. Sans cette étape, il est impossible de solubiliser complètement les échantillons, car présentant un caractère très réfractaire.

Quelques échantillons ont été dosés par les deux méthodes et les résultats obtenus (tableau II. 11) montrent que la totalité ou presque du mercure s'est volatilisée pendant l'étape

d'évaporation à sec. Les chiffres donnés entre parenthèses correspondent au nombre d'attaques acides réalisées pour un même échantillon.

	[Hg] en ng. g <sup>-1</sup> digestion partielle	[Hg] en ng. g <sup>-1</sup> minéralisation totale
3 B	311 ± 16 (4)	69 ; <1 ; 52 (3)
5 B	240 ± 27 (4)	9 ; 12 ; <1 (3)
5 OM	30.1 ± 3.4 (2)	<1 ; <1 (2)

Tableau II. 11 : concentration en mercure en ng. g<sup>-1</sup> dans des échantillons d'oxydes métalliques (OM) et dans les boues (B) après digestions partielle et totale.

Les concentrations en mercure obtenues après digestion avec de l'acide nitrique concentré sont données pour les deux séries d'échantillons dans les tableaux II. 12 et II. 13.

Les échantillons d'oxyde métallique ont été analysés par CVAFS après minéralisation partielle du solide, mais sans que ces résultats puissent être comparés à d'autres valeurs (tableau II. 12) ; ces analyses ont été réalisées dans le but de pouvoir définir le cycle du mercure pendant la production.

<i>Echantillon</i>	<i>[Hg] en ng. g<sup>-1</sup> Solubilisation partielle</i>
1 OM	5.7 ± 0.1 (2)
2 OM	11.5 ± 1.3 (2)
3 OM	10.8 ± 0.9 (2)
4 OM	17.7 ± 2.0 (2)
5 OM	30.1 ± 3.4 (2)
6 OM	1.8 ± 0.2 (5)
7 OM	2.0 ± 0.5 (2)
8 OM	1.7 ± 0.1 (2)
9 OM	2.6 ± 0.4 (2)
10 OM	3.1 ± 0.3 (2)

Tableau II. 12 : concentration moyenne en mercure (en ng. g<sup>-1</sup>) dans les échantillons d'oxydes métalliques (OM) après digestion partielle.

Certains échantillons ont fait l'objet d'une intercalibration avec un autre laboratoire d'analyses, l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) située à ARRAS (62), qui procède également, pour le dosage du mercure, par une digestion incomplète des solides, mais qui est différente de la nôtre. L'extraction du mercure se fait par destruction des matières organiques et minérales par un mélange acide sulfo-nitrique à température modérée (70 °C), suivie de leur oxydation par le permanganate de potassium et le persulfate de potassium. Le dosage du mercure s'effectue ensuite par absorption atomique après génération d'hydrures (GH-AAS). Une seule analyse a été réalisée par échantillon, mais on ne connaît pas l'incertitude sur cette mesure.

Seuls les échantillons dont la concentration en mercure est élevée ( $> 30 \text{ ng. g}^{-1}$ ) ont pu être dosés par cette méthode, étant donné que cette dernière souffre de valeurs élevées de « blanc » des différents réactifs, et la sensibilité est alors insuffisante pour de nombreux échantillons. La détection limite de cette technique est de 20 ng de mercure par gramme de solide.

Les résultats obtenus entre les laboratoires sont très satisfaisants (tableau II. 13). L'échantillon 1B a été analysé une deuxième fois par l'INRA, à notre demande ; Une concentration en mercure de  $95 \text{ ng. g}^{-1}$  a alors été obtenue, valeur plus proche de la nôtre, et qui montre l'incertitude des résultats dans le cas d'une seule mesure sur un échantillon qui n'est pas forcément homogène.

<i>Echantillon</i>	<i>[Hg] en ng. g<sup>-1</sup> Solubilisation partielle</i>	<i>[Hg] en ng. g<sup>-1</sup> Solubilisation partielle INRA</i>
1 B	$67 \pm 10$ (8)	250 ; 95
2 B	$63 \pm 2$ (4)	70
3 B	$311 \pm 16$ (4)	350
4 B	$110 \pm 12$ (5)	120 ; 104
5 B	$241 \pm 63$ (7)	190
5 OM	$30.1 \pm 3.4$ (3)	< 100
6 OM	$1.8 \pm 0.2$ (5)	< 100

Tableau II. 13 : comparaison, avec un autre laboratoire d'analyse, des concentrations en mercure (en  $\text{ng. g}^{-1}$ ) dans les boues et les oxydes métalliques (OM), après digestion partielle.

## **E. AUTRE METHODE DE DOSAGE DU MERCURE : la CVAAS**

Une autre méthode de dosage du mercure présent dans le dioxyde de titane et ses co-produits a été réalisée. Il s'agit de la technique par CVAAS (Spectrométrie d'Absorption Atomique couplée à une procédure en phase Vapeur Froide).

Le système d'analyse du mercure (FIAS-400 avec amalgameur ; Perkin-Elmer) a été acquis par la société TIOXIDE EUROPE SA. Les différents paramètres instrumentaux ont été optimisés. La limite de détection de cette technique de dosage est de 0,1  $\mu\text{g. l}^{-1}$  en solution (volume d'injection : 500  $\mu\text{l}$ ). La gamme de linéarité est de 0 à 1  $\mu\text{g. l}^{-1}$  en solution. La fidélité moyenne est d'environ 7 %.

### **I. ANALYSE DE MATERIAUX DE REFERENCE PAR CVAAS**

Les résultats obtenus, par CVAAS, pour le PACS-1 ( $4,46 \pm 0,30 \mu\text{g. g}^{-1}$ , moyenne de 5 analyses) et pour le phosphate ( $48,8 \pm 2,4 \text{ ng. g}^{-1}$ , moyenne de 12 analyses) sont en très bon accord avec les teneurs en mercure certifiées pour ces deux échantillons (test statistique appliqué).

### **II. ANALYSE DU MERCURE DANS LE DIOXYDE DE TITANE, DANS LES BOUES ET DANS LES OXYDES METALLIQUES**

Les échantillons ont été minéralisés partiellement avec de l'acide nitrique concentré en procédant de la même façon que lors de l'étude précédente par CVAFS. La comparaison des résultats obtenus, pour quelques échantillons, par les deux méthodes CVAAS et CVAFS sont présentés dans le tableau II. 14 suivant.

Echantillon	[Hg] en ng. g <sup>-1</sup>	[Hg] en ng. g <sup>-1</sup>
	CVAAS	CVAFS
1 T	15.4 ± 0.8 (5)	16.2 ± 1.7 (3)
2 T	20.8 ± 0.7 (5)	21.2 ± 0.4 (3)
2 B	52.5 ; 51.7 (2)	63 ± 2 (4)
4 B	81.5 ; 79.3 (2)	110 ± 12 (5)
5 B	340 ; 334 (2)	241 ± 63 (7)
2 OM	9.6 ; 9.4 (2)	11.5 ± 1.3 (2)
4 OM	16.9 ; 14.8 (2)	17.7 ± 2.0 (2)
5 OM	24.4 ; 21.2 (2)	30.1 ± 3.4 (3)
7 OM	< 2.5 (1)	2.0 ± 0.5 (2)
9 OM	< 2.5 (1)	2.6 ± 0.4 (2)
10 OM	< 2.5 (1)	3.1 ± 0.3 (2)

Tableau II. 14 : comparaison des concentrations en mercure (en ng. g<sup>-1</sup>) de différents échantillons dosés par CVAFS et CVAAS.

Les deux méthodes de dosage donnent des résultats tout à fait comparables pour les trois types d'échantillons analysés. Les sels, ainsi que ceux neutralisés n'ont pu être analysés par CVAAS, car la technique n'est pas suffisamment sensible pour déterminer le mercure présent dans ces solides.

L'analyse du mercure par CVAAS confirme les résultats obtenus par CVAFS ; cependant, les concentrations en mercure déterminées par CVAAS sont inférieures en ce qui concerne non seulement les échantillons analysés mais aussi les matériaux de référence, mais il ne faut pas oublier que les techniques de détection sont différentes et qu'il s'agit du dosage d'un élément présent à l'état de traces dans des matrices complexes.

## F. CYCLE DU MERCURE DANS LA PRODUCTION

Après avoir déterminé les concentrations en mercure des différents solides, nous pouvons essayer de définir le cycle du mercure et son devenir à travers la fabrication du dioxyde de titane.

Le tableau II. 15 résume les teneurs en mercure mesurées pour chaque type d'échantillon.

Echantillons	[Hg] en ng. g <sup>-1</sup>
Sels I et II	< 0.01
Sels neutralisés (SN)	2 à 7
Dioxyde de Titane (T)	5 à 20
Boues (B)	60 à 300
Oxydes métalliques (OM)	2 à 30

Tableau II. 15 : teneur en mercure déterminée pour chaque type d'échantillon (pigment et co-produits).

En premier lieu, on peut constater, vis à vis des teneurs en mercure mesurées pour chaque type d'échantillon, qu'il est évident que seules les boues contiennent des concentrations en mercure significatives d'un point de vue contamination du produit et risque de toxicité. Ces échantillons de boues sont des résidus de la première étape du procédé de fabrication, l'étape de digestion de l'échantillon brut (minerai de slag) par l'acide sulfurique concentré.

BRAHMA et al (1997) ont montré que l'acide sulfurique concentré utilisé dans certains procédés de fabrication pouvait contenir des quantités importantes de mercure, de l'ordre de 1 µg. g<sup>-1</sup>, du fait de l'association de sulfures de mercure (II) (cinabre, HgS) avec les minerais contenant des sulfures.

Une étude menée par COPPIN J. M. (TIOXIDE EUROPE SA, 1984) avait démontré que l'acide sulfurique provenant de l'usine « Union minière » (CALAIS, 62) et utilisé pour la digestion du slag, contenait une teneur moyenne, sur une période d'un mois, de 5,7 mg. l<sup>-1</sup> de mercure avec un maximum et un minimum observés de 10,8 et 0,9 mg. l<sup>-1</sup>. Des essais avaient été réalisés afin de vérifier que ces quantités importantes de mercure étaient éliminées au stade de la digestion. Environ 90 % du mercure était fixé aux boues de digestion. Les 10 %

restants étant récupérés dans l'unité de lavage des gaz. Sur tous les dosages effectués sur des échantillons « post-digestion », le mercure n'était pas décelé de façon significative. Ceci est confirmé par nos résultats.

En ce qui concerne les autres types d'échantillons, il est difficile d'expliquer la provenance du mercure, car les teneurs mesurées en analyte sont très faibles. Ceci peut être la conséquence du fort degré de volatilité de l'analyte durant le procédé de fabrication incluant des étapes de chauffage à très haute température.

Nous avons cependant dosé le mercure contenu dans des échantillons de magnésie et de chaux vive, car ces produits sont ajoutés sur les sels ( $[Hg] < 10 \text{ pg. g}^{-1}$ ) pour donner les sels neutralisés ( $[Hg]$  de quelques  $\text{ng. g}^{-1}$ ). Les résultats obtenus confirment alors que le mercure contenu dans ces échantillons (de 1 à 10  $\text{ng. g}^{-1}$ , suivant le type de solide) se retrouve au niveau des sels neutralisés. Les proportions ajoutées sont par contre difficilement calculables et on ne peut déterminer avec précision les teneurs en mercure réellement apportées. De plus, la quantité de mercure présent dans les échantillons de matières premières est variable et le mercure obtenu dans les sels métalliques dépend donc précisément de l'échantillon ajouté.

Pour « passer » des sels ( $[Hg] < 10 \text{ pg. g}^{-1}$ ) aux oxydes métalliques ( $[Hg]$  comprise entre 2 et 30  $\text{ng. g}^{-1}$ , il faut griller les solides (ajouts de sable et de fuel). On peut supposer que pendant cette étape, il y a un apport de mercure par les différents constituants.

Le cycle du mercure est difficilement explicable, mais on a pu constater que la plupart du mercure apporté par l'acide sulfurique était piégée dans les boues. Le problème de toxicité du mercure ne se pose donc pas en ce qui concerne le produit final, car les teneurs mesurées à ce niveau sont peu significatives et sont bien inférieures aux valeurs admissibles. Les concentrations en mercure dans tous les échantillons sont conformes aux normes établies par la résolution AP 89/1.

## G. CONCLUSION

Le pigment de dioxyde de titane trouvant son utilisation dans de nombreux domaines, notamment dans la cosmétologie et l'alimentaire, il est indispensable de savoir doser rapidement et avec justesse les concentrations en impuretés présentes dans le produit de

fabrication. Le mercure est un élément de très grand intérêt, étant donné son caractère toxique connu de tous. Il faut alors vérifier la non toxicité du pigment, mais également s'assurer de la conformité du stockage des produits intervenant pendant la production.

Le but de ce travail était de développer une méthode de dosage du mercure présent à l'état de traces dans le dioxyde de titane et dans ses co-produits, qui doit être facile, rapide et applicable en routine au laboratoire analytique de la société TIOXIDE EUROPE SA. Cette technique établie, il était intéressant de définir le cycle du mercure à travers le procédé de fabrication, et ainsi essayer de limiter les apports de mercure au produit final pendant les différentes étapes.

Deux techniques de dosage ont été développées pour les différents échantillons : l'analyse par CVAFS et celle par CVAAS. Celles-ci diffèrent uniquement par le mode de détection, par spectrométrie de fluorescence atomique (AFS) ou par spectrométrie d'absorption atomique (AAS). Le mercure réactif est formé, dans les deux cas, en phase vapeur froide par action du chlorure stanneux en milieu acide. La méthode la plus sensible est la CVAFS. Les résultats obtenus par CVAFS et CVAAS, pour les différents types d'échantillons et donc de matrices, sont tout à fait comparables et très satisfaisants étant donné le niveau de concentration en mercure des solides.

Les deux méthodes de dosage ont été testées sur deux standards de référence (un sédiment et une roche) dont la teneur en mercure est certifiée, et certains échantillons ont fait l'objet d'une intercalibration avec un autre laboratoire d'analyses afin de valider nos résultats.

Différentes procédures de digestion des échantillons ont été étudiées, avec pour objectif de comparer la digestion totale (avec des acides tels que l'acide fluorhydrique, chlorhydrique, perchlorique, ...) et la digestion partielle (avec uniquement de l'acide nitrique) pour chaque type d'échantillon.

Les résultats ont montré que dans la plupart des solides proposés, une simple digestion avec l'acide nitrique était suffisante pour extraire la totalité du mercure présent dans la matrice. Le mercure n'est pas incorporé dans la structure même du dioxyde de titane et des co-produits. Cependant, un chauffage traditionnel (sur plaque) n'est pas suffisant pour certains échantillons, et il est donc nécessaire d'avoir recours à un autre chauffage utilisant les micro-ondes comme source d'énergie. Cette méthode de digestion est encore plus rapide que

la précédente ; le gain de temps d'analyse est alors de plusieurs heures.

La digestion avec de l'acide nitrique pour tous les échantillons présente alors l'avantage d'être une méthode facile à mettre en place, très rapide, sans interférences dues à la minéralisation complète des échantillons, et qui est très sensible du fait des faibles risques de contamination encourus et de la faible contribution de la valeur du « blanc » de l'acide utilisé, qui peut être très significative dans le niveau de concentration en mercure mesurée.

De plus, l'établissement du cycle présumé du mercure à travers le procédé de fabrication du dioxyde de titane, a permis de montrer que le mercure (sûrement présent initialement dans l'acide sulfurique servant à l'attaque du slag) était piégé dès la première étape de digestion du minerai, et ne présentait donc aucun problème au niveau du produit final. Les concentrations mesurées dans les différents échantillons « post-digestion » sont peu significatives (quelques ng de mercure par gramme de solide). Ceci d'un point de vue toxicité et respect des normes de plus en plus sévères qui régissent les domaines d'utilisation du dioxyde de titane, est très positif.

## BIBLIOGRAPHIE

ADELOJU S. B. et TANDON R. K., 1994. Evaluation of some wet decomposition methods for mercury determination in biological and environmental materials by cold vapour atomic absorption spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, **285** : 359-364.

ALARCON M. N., MARTINEZ M. C. L., VINAS M. S. et DE LA SERRANA H. L. C., 1991. *Journal of Agric. Food. Chem.*, **225** : 175.

BARTHA A. et IKRENYI K. V., 1982. Interfering effects on the determination of low concentrations of mercury in geological materials by cold-vapour atomic spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **139** : 329-332.

BEAUCHEMIN D., SUI K. W. M. et BERMAN S. S., 1988. Determination of organomercury in biological reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry using flow injection analysis. *Analytical Chemistry*, **60** : 2587-2590.

BERMEJO-BARRERA P., MOREDA-PINEIRO J., MOREDA-PINEIRO A. et BERMEJO-BARRERA A., 1994. Palladium as a chemical modifier for the determination of mercury in marine sediment slurries by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **296** : 181-193.

BERMEJO-BARRERA P., MOREDA-PINEIRO J., MOREDA-PINEIRO A. et MOREDA-PINEIRO A., 1997. Use of flow injection cold vapour generation and preconcentration on coated graphite tubes for the determination of mercury in polluted seawaters by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** : 317-321.

BLOOM N. et FITZGERALD W. F., 1988. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta*, **208** : 151-161.

BOUDOU A., 1982. Recherches en écotoxicologie expérimentale sur les processus de bioaccumulation et de transfert des dérivés du mercure. *Thèse de doctorat d'Etat*. Université de Bordeaux I. 297 pp.

BRAHMA N. K., CORNS W. T., STOCKWELL P. B., EBDON L. et EVANS E. H., 1997. At-line determination of mercury in process streams using atomic fluorescence. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** : 611-616.

BRODIE K. J., 1985. Analysis of plant materials by vapour generation AA. Varian, *Instruments at work*, **50** : 1-4.

BULSKA E., KANDLER W., PASLAWSKI P. et HULANICKI A., 1995. Atomic absorption spectrometric determination of mercury in soil standard reference material following microwave sample pretreatment. *Mikrochimica Acta*, **119** : 137-146.

CARAPETO PEREIRA C. M., 1994. The use of microwave oven to digest samples for total mercury analysis. *Toxicological and Environmental Chemistry*, **43** : 245-251.

CORNS W. T., STOCKWELL P. B. et JAMEEL M., 1994. Rapid method for the determination of total mercury in urine samples using cold vapour atomic fluorescence spectrometry. *Analyst*, **119** : 2481-2484.

COSSA D., SANJUAN J., CLOUD J., STOCKWELL P. B. et CORNS W. T., 1995. Automated mercury determination in waters. *Water, Air and Soil Pollution*, **80** : 1279-1284.

DIDENOT D., 1990. Mineralisation voie humide au moyen d'une source micro-ondes. *Technologie Appliquée. Spectra 2000*, **146** : 44-50.

ELRICK K. A. et HOROWITZ A. J., 1987. Analysis of rocks and sediments for mercury by wet digestion and flameless cold-vapour atomic absorption. *Varian, Instruments at work*, **72** : 1-5.

ENTEBOG H., BULSKA E., FRECH W. et BAXTER D. C., 1992. Determination of total mercury in human whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry following extraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **7** : 405-408.

FITZGERALD W. F., 1989. Atmospheric and oceanic cycling of mercury. *Chem. Oceanogr.*, **10** : 151-186.

GILL G. A. et FITZGERALD W. F., 1987. Picomolar mercury measurements in seawater and other materials using stannous chloride reduction and two stage gold amalgamation with gas phase detection. *Marine Chemistry*, **20** : 227-243.

HEAD P. C. et NICHOLSON R. A., 1973. A cold vapour technique for the determination of mercury in geological materials involving its reduction with tin (II) chloride and collection on gold wire. *Analyst*, **98** : 53-56.

IRUKAYAMA K., 1967. Pollution of Minamata Bay and Minamata disease. *In* : Maroto J. (ed.) - Proc. Int. Conf. 3<sup>rd</sup> Advan. Water Pollut. Res. Washington, D. C. *Water Pollut. Contr. Fed.*, **3** : 153-180.

KATO T., UEHIRO T., YASUHARA A. et MORITA M., 1992. Determination of methylmercury species by capillary column gas chromatography with axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **7** : 15-22.

KINGSTON H. M. et JASSIE L. B., 1986. Introduction to microwave sample preparation : theorie and practice. *Analytical Chemistry*, **58** : 2534-2541.

LAMBLE K. J. et HILL S. J., 1996. Determination of mercury in slurried samples by both batch and on-line microwave digestion-cold vapour atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **11** : 1099-1103.

LANDI S. et FAGIOLI F., 1994. The adaptation of the dichromate digestion method for total mercury determination by cold-vapour atomic absorption spectrometry to the analysis of soils, sediments and sludges. *Analytica Chimica Acta*, **298** : 363-374.

LEERMAKERS M., LANSENS P. et BAEYENS W., 1990. Storage and stability of inorganic and methylmercury solutions. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **336** : 655-662.

LINDQVIST O. et RHODE H., 1985. Atmospheric mercury. A review. *Tellus*, **37B** : 136-159.

LINDQVIST O., 1991. Mercury in the Swedish environment. Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air and Soil Pollut.*, **55** : 261p.

MAGALHAES C. E. C., KRUG F. J., FOSTIER A. H. et BERNDT H., 1997. Direct determination of mercury in sediments by atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** : 1231-1234.

MARCOVECCHIO J. E., MORENO V. J. et PEREZ A., 1988. Determination of heavy metal concentrations in Biota of Bahia blanca, Argentina. *The Science of the Total Environment*, **75** ; 181-190.

MASON R. P., FITZGERALD W. F. et MOREL F. M. M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury : anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** : 3191-3198.

MATTHES S. A., FARREL R. F. et MACKIE A. J., 1983. *J. Tech. Prog. Rep. U. S.*, Bur. Mines. TPR120.

MORALES-RUBIO A., MENA M. L. et McLEOD C. W., 1995. Rapid determination of mercury in environmental materials using on-line microwave digestion and atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **308** : 364-370.

PAGANO S. T., SCHMITH B. W. et WINEFORDNER J. D., 1994. Determination of mercury in microwave-digested soil by laser-excited atomic fluorescence spectrometry with electrothermal atomization. *Talanta*, **41** : 2073-2078.

PING L. et DASGUPTA P. K., 1989. Determination of total mercury in water and urine by a gold film sensor following Fenton's reagent digestion. *Analytical Chemistry*, **61** : 1230-1235.

PORCELLA D., HUCKABE J. et WHEATLEY B., 1995. Proc. Conf. Mercury as a global pollutant. *Water, Air and Soil Pollution.*, **80** : 3.

SARASWATI R., BECK C. M. et EPSTEIN M. S., 1993. Determination of mercury in zinc ore concentrate reference materials using flow injection and cold-vapor atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **40** : 1477-1480.

SCHNITZER G., SOUBELET A., TESTU C. et CHAFEY C., 1995. Comparison of open and closed focussed microwave digestions in view of total mercury determination by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Mikrochim. Acta*, **119** : 199-209.

SCHROEDER W. H., MUNTHE J. et LINDQVIST O., 1989. Cycling of mercury between water, air and soil compartments of the environment. *Water, Air and Soil Pollut.*, **48** : 337-347.

TAHAN J. E., GRANADILLO V. A., SANCHEZ J. M., CUBILLAN H. S. et ROMERO R. A., 1993. Mineralization of biological materials prior to determination of total mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **8** : 1005-1010.

TAYLOR J. K., 1990. Quality assurance of chemical measurement. *Lewis Publishers*, New-York, 324p.

TOTH J. R. et INGLE J. D., 1977. Determination of mercury in manganese nodules and crusts by cold vapor atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **92** : 409-412.

VAN DELFT W. et VOS G., 1988. Comparison of digestion procedures for the determination of mercury in soils by cold-vapour atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **209** : 147-157.

VARGAS M. C. et ROMERO R. A., 1992. Mercury determination by cold vapour atomic absorption spectrometry in several biological indicators from lake Maracaibo, Venezuela. *Analyst*, **117** : 645-647.

WELZ B., SCHLEMMER G. et MUDAKAIR J. R., 1992. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part. 3 : determination of mercury in environmental standard reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **7** : 499-503.

WILDHAGEN D., KRIVAN V., GERCKEN B. et PAVEL J., 1996. Multi-element characterization of titanium (IV) oxide by electrothermal atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry and total reflection X-ray fluorescence spectrometry after matrix-analyte separation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **11** : 371-377.

WOLLER A., GARRAUD H., MARTIN F., DONARD O. F. X. et FODOR P., 1997. Determination of total mercury in sediments by microwave-assisted digestion-flow injection-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** : 53-56.

YOSHINAGA J. et MORITA M., 1997. Determination of mercury in biological and environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with the isotope dilution technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** : 417-420.

## **CHAPITRE III**

### **DOSAGE DES SLURRIES PAR SAAE**

Les méthodes déjà développées, pour l'analyse des éléments en trace dans une matrice de dioxyde de titane, nécessitent une minéralisation du solide, qui s'avère souvent être délicate, complexe et longue à mettre en oeuvre.

Aussi, ce chapitre traite de l'analyse *directe*, par Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique (SAAE), d'échantillons solides de dioxyde de titane mis en suspension dans un milieu liquide : il s'agit de la méthode des *slurries*.

Cette technique a été choisie car elle présente de nombreux avantages, décrits pendant l'étude, et notamment celui de supprimer l'étape de mise en solution avec de l'acide fluorhydrique, ce qui d'un point de vue sécurité, est plus que positif.

Les éléments fer, cuivre, chrome et manganèse, dont l'influence sur la qualité du pigment a été démontrée au premier chapitre, ont été dosés par cette méthode. Les concentrations déterminées ont pu être comparées à celles obtenues après minéralisation du solide et analyse par SAAE.

## A. MINERALISATION DU DIOXYDE DE TITANE

La mise en solution d'un échantillon en vue de l'analyse des éléments traces, est une opération délicate à mener à bien, parfois source d'erreurs, voire génératrice de contamination. Elle constitue un critère de base pour aboutir à des résultats analytiques cohérents et demeure le chaînon le plus discutable du protocole d'analyse.

En ce qui concerne les échantillons de pigment de dioxyde de titane, les méthodes d'analyse déjà développées nécessitent une minéralisation du solide, soit par fusion alcaline (avec comme principaux fondants le pyrosulfate de potassium, le borax ou le fluorure de potassium), soit par solubilisation par voie humide en utilisant de l'acide fluorhydrique ; mais ces deux techniques introduisent des valeurs élevées de « blanc » pour certains métaux, et ceci malgré l'utilisation d'acide de très haut degré de pureté. Bien que leur efficacité soit indiscutable, les mises en solution faisant appel aux fusions alcalines ne sont en général réservées qu'aux dosages des éléments majeurs car, elles nécessitent des dilutions importantes du mélange final, et les quantités élevées de fondants ajoutées sont une source potentielle de contamination ; elles entraînent également une modification radicale de la matrice initiale. L'utilisation d'acide fluorhydrique dans la procédure de minéralisation du dioxyde de titane pose également un problème d'un point de vue sécurité au cours de l'analyse, étant donnée la gravité des brûlures engendrées par cet acide et les dangers encourus par l'inhalation de ses vapeurs. L'acide fluorhydrique est un réactif qui doit être manipulé avec beaucoup de précautions (gants en caoutchouc, casque intégral de protection, hotte aspirante).

De plus, ces méthodes de solubilisation de l'échantillon sont souvent longues, complexes et délicates à mettre en oeuvre vis à vis de certains éléments volatils, et peuvent parfois être la source de perturbations lors de l'analyse : une solution fortement chargée en un élément (le titane dans notre cas) peut influencer les spectres d'émission ou d'absorption et ainsi fausser les résultats du dosage.

En effet, si dans la plupart des applications (environnement, biologie, géologie, électronique, ... ), la spectrométrie d'émission dans un plasma induit donne satisfaction d'un point de vue analytique, elle peut cependant être encore limitée au niveau répétabilité et justesse pour des solutions contenant un élément en forte teneur ou en présence d'acides en

concentration élevée. Dans ce cas, on peut observer un dysfonctionnement des nébuliseurs, point faible du système, et un biais systématique dans la détermination des concentrations (ROMERO DE NAVARRO, 1996).

En ce qui concerne la spectrométrie d'absorption, les problèmes liés au fond spectral, engendré par les matrices complexes, deviennent souvent gênants, sinon insurmontables, au cours d'analyses de concentrations de niveaux très bas. Ce phénomène est la conséquence principale de la dispersion de la lumière par les particules présentes dans le volume d'analyse lors de l'atomisation, et de l'absorption moléculaire des sels non dissociés. Ces perturbations ou effets de matrice, peuvent être décrits comme étant l'ensemble des interférences chimiques des constituants majeurs du milieu analysé, et se situent principalement au niveau de la formation de la vapeur atomique. Il y a alors production d'un fond continu, à certaines longueurs d'onde, trop important pour pouvoir toujours être efficacement corrigé par les systèmes classiques (HOENIG et DUPIRE, 1980). Ces différentes perturbations intervenant lors de l'analyse par absorption atomique sont présentées en détails dans l'annexe III. 1.

Et il ne faut pas oublier que la difficulté principale de l'analyse des éléments traces provient justement des teneurs très faibles en analyte des échantillons, et donc de la « bonne » sensibilité des méthodes utilisées ; or cette sensibilité est fonction de la nature de la solution dosée et des interférences provoquées par cette dernière pendant le dosage : la solution obtenue après minéralisation de l'échantillon de pigment sera riche en titane, en acide ou en fondant.

Aussi, il nous semble donc que, pour faire face aux problèmes engendrés par la minéralisation de matrices complexes telles que le dioxyde de titane, la meilleure technique adaptée au dosage des impuretés présentes dans ce produit, est l'analyse par Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique (SAAE) avec *injection directe* dans le four *d'échantillons solides* de dioxyde de titane.

Les approches *d'analyse directe de solides* se sont développées parallèlement à l'apparition des atomiseurs électrothermiques, seule technique de spectroscopie atomique qui s'y prête réellement. Ces méthodes présentent l'avantage d'éviter des contaminations ou des pertes souvent observées lors d'une étape de mise en solution ; de plus, cette approche permet d'aborder l'analyse de petits échantillons, où des étapes compliquées de préparation sont pratiquement exclues (cheveux, biopsie, ... ). Par contre, l'analyse directe de solides est limitée, par l'introduction délicate de l'échantillon dans l'atomiseur qui n'a pas été conçu

dans ce but, par le manque d'étalons appropriés, et par la longueur du procédé, en particulier en vue d'une analyse multi-élémentaire.

En revanche, l'introduction de l'échantillon solide sous forme de *suspension (slurry)* semble être la meilleure alternative pour contourner les difficultés rencontrées lors de l'analyse directe de solides.

Notre objectif est de développer le dosage du fer, du cuivre, du chrome et du manganèse, dans un pigment de dioxyde de titane par cette méthode des slurries.

Le principe et fonctionnement de l'analyse par Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique sont présentés en annexe III. 1.

## **B. LA METHODE DES SLURRIES**

### **I. GENERALITES**

L'analyse directe, par Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique (SAAE), d'échantillons solides mis en suspension dans un milieu liquide a déjà fait l'objet de nombreuses publications, qui sont autant de preuves aux avantages offerts par la méthode.

C'est en 1974, que BRADY et al, proposent une alternative intéressante aux techniques d'analyse directe des solides : l'introduction, dans l'atomiseur, de l'échantillon sous forme de poudre dispersée dans l'eau déminéralisée, à l'aide d'une micropipette conventionnelle. Les auteurs obtiennent des résultats satisfaisants pour la détermination du plomb dans des échantillons de végétaux et du zinc dans des sédiments marins. Cette technique originale exploitant les propriétés de suspensions est restée sous silence pratiquement toute une décennie : ce n'est que lors de ces dernières années, que l'on observe un regain considérable en faveur de cette technique. FULLER et al (1981) ont réalisé une étude comparative pour la détermination du chrome et du vanadium dans le dioxyde de titane, à partir de différentes techniques de dosage des slurries. Selon ces auteurs, le problème de l'étalonnage est beaucoup

moins critique par atomisation électrothermique par rapport aux autres systèmes (ICP ; flamme), du fait de sa meilleure tolérance vis à vis de la taille des particules de l'échantillon analysé. Ils soulignent le fait qu'une caractéristique importante de cette technique est que le même atomiseur que celui utilisé pour les solutions sert à l'atomisation des slurries. Ces auteurs ouvrirent ainsi la voie à la méthode des slurries et analyse par SAAE.

L'étude de la littérature récente permet de se rendre compte du nombre important de travaux consacrés à l'analyse de solides en suspension ; en voici quelques exemples.

Ainsi, JACKSON et NEWMAN (1983), déterminent le plomb dans des échantillons de sol par introduction directe des slurries dans le four de l'absorption atomique. Aucun agent stabilisant n'est ajouté lors de la préparation du slurry, pour le maintenir en suspension. L'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions standards en analyte. La technique de dosage a été testée avec succès sur un standard de référence.

D'autres travaux (GARCIA et CORDOBA, 1989) ont été effectués sur le dosage du plomb mais cette fois-ci dans des pigments d'oxyde de fer. Le slurry est mis en suspension dans de l'eau contenant du Triton X-100 et du phosphate d'ammonium. Les importantes absorptions non spécifiques sont efficacement corrigées par une lampe deutérium. Les résultats obtenus par une méthode classique de dissolution acide du solide et par la procédure des slurries sont bien corrélés.

JORDAN et al (1989), consacrent leur étude à l'analyse du manganèse, dans cinq standards biologiques de référence par slurry-GFAAS. Le programme développé est très rapide et les résultats obtenus sont très satisfaisants.

Le mercure, élément très volatil, peut également être dosé par cette méthode (BERMEJO-BARRERA et al, 1994). Le palladium est ajouté comme modificateur pour stabiliser le mercure à 200 °C. D'autres modificateurs ont été testés, mais les résultats sont moins probants. Les auteurs soulignent dans leur étude qu'il est nécessaire d'utiliser la méthode des ajouts dosés comme mode d'étalonnage.

BERMEJO-BARRERA et al (1994), proposent la détermination de l'arsenic dans les moules. Les échantillons séchés, sont maintenus en suspension par du Triton X-100. Un modificateur y est ajouté (mélange Pd-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Le programme électrothermique a été optimisé dans ces conditions analytiques. Les auteurs comparent deux méthodes d'étalonnage (avec des solutions standards d'arsenic et par des ajouts dosés d'analyte sur l'échantillon). Les techniques ne sont pas comparables et on ne peut donc utiliser l'étalonnage classique pour doser les échantillons de slurries.

D'autres études récentes montrent que le dosage par la méthode des slurries peut être appliqué à des matrices aussi diverses que variées, telles que les desserts laitiers (ARRUDA et al, 1997), les cheveux (BERMEJO-BARRERA et al, 1997), les poissons (JANUZZI et al, 1997), les plantes (TAKUWA et al, 1997), etc, ... .

En général, les problèmes cités dans les différentes études sont plutôt ceux associés à l'homogénéité et à la stabilité de l'échantillon que ceux inhérents à la technique d'analyse même. FULLER et al (1981) soulignaient déjà dans leur étude, l'importance de la taille des particules dans l'homogénéité des suspensions et préconisaient alors l'analyse d'échantillons dont la taille des particules n'excédaient pas 25  $\mu\text{m}$ . Pour faire face à la difficulté de stabiliser la suspension, EPSTEIN et al (1989), utilisent pour doser le plomb, le manganèse, l'arsenic et le fer dans des échantillons de sédiments, un prototype de sonde ultrasonique, synchronisée aux opérations du passeur automatique des échantillons, proposé par MILLER-IHLI (1987).

L'analyse directe par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique d'échantillons solides mis en suspension dans un liquide, trouve donc son application dans de nombreux domaines, pour des substances aussi bien organiques que minérales.

Quel que soit le matériau analysé, la technique paraît très attractive.

## **II. AVANTAGES ET INTERETS DE CETTE METHODE**

Comparée à l'analyse des solutions, l'analyse directe des solides offre plusieurs avantages.

En effet, elle permet : de limiter la manipulation des échantillons et donc de réduire le risque de pollution (ce qui est essentiel pour la détermination d'éléments présents à l'état de traces) ; d'éviter les pertes d'éléments lors d'une minéralisation, étape souvent délicate et parfois génératrice de contamination.

D'autre part, cette méthode a l'intérêt de diminuer le temps d'analyse (suppression de l'étape de minéralisation ou de solubilisation) et est d'autant plus adaptée au cas où la quantité d'échantillon disponible est faible, et aux solides dont la mise en solution est complexe.

Cependant, afin de rendre cette technique d'analyse applicable en routine dans l'industrie, c'est à dire obtenir une méthode de dosage rapide et fiable, de nombreux points essentiels sont à considérer car la technique des slurries souffre de plusieurs inconvénients, qui influencent la qualité de l'analyse et qui sont responsables d'erreurs éventuelles dans la justesse des résultats.

### **III. FACTEURS INFLUANT SUR LA QUALITE DE L'ANALYSE**

Le premier facteur, et peut-être le plus critique, de l'analyse par la méthode des slurries, est la nécessité de maintenir une suspension stable et homogène pendant l'étape de prélèvement de l'aliquote d'échantillon par le capillaire d'injection. Il est alors souvent utile d'avoir recours à des agents stabilisants et d'assurer l'homogénéité du slurry, par brassage à l'aide de différents systèmes d'agitation (magnétique, ultrasonique, ... ), et par prédigestion acide de l'échantillon.

Le deuxième point essentiel, et qui est lié au précédent, provient de la nature même de l'échantillon, et en particulier de la taille des particules du solide, qui peut avoir également une influence néfaste sur la fidélité et la justesse des analyses.

Il est donc indispensable pour le développement de l'analyse d'impuretés dans un solide par la méthode des slurries de s'intéresser à :

- la granulométrie du solide
- l'homogénéité de l'échantillon
- la préparation du slurry (milieu aqueux avec ou sans agents mouillants, anti-moussants ; ajout de modificateur chimique, ... )
- l'agitation et l'homogénéisation du slurry (utilisation d'agents stabilisants, de systèmes d'agitation)
- l'influence de la taille des particules sur l'atomisation de l'analyte (efficacité de l'atomisation d'un slurry par rapport à celle d'une solution standard ; choix de la méthode d'étalonnage)
- la concentration du slurry (gamme de concentration pour laquelle la quantité d'échantillon est représentative et les résultats reproductibles)

- l'extraction de l'analyte du solide vers le milieu aqueux du slurry (influence d'une prédigestion acide et efficacité de certains systèmes d'agitation).

## 1. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES

La taille des particules du solide mis en suspension, peut influencer la stabilité du slurry en solution, mais aussi l'efficacité du dépôt du slurry au niveau de l'atomiseur ainsi que l'atomisation de l'analyte ; ceux-ci, à leur tour, jouent sur la fidélité et la justesse de la méthode.

FULLER et al (1981) constatent que l'introduction de l'échantillon de slurry est fortement lié à la taille des particules, cette dernière étant également un facteur critique pour l'atomisation. Ils obtiennent une efficacité d'atomisation d'environ 100 % lors de la détermination de plusieurs métaux dans l'oxyde de titane et dans des roches silicatées, à condition que le diamètre des particules analysées soit inférieur à 25  $\mu\text{m}$ .

A l'opposé, MILLER-IHLI (1989) note qu'une meilleure justesse des résultats est obtenue avec des particules de taille comprise entre 250 et 600  $\mu\text{m}$ , par rapport aux particules de petites tailles : il est alors difficile de définir une taille optimale pour le bon déroulement de l'analyse d'un solide mis en suspension dans un liquide.

La taille de particules adéquate pour l'analyse par SAAE, dépend de nombreux facteurs, notamment de l'homogénéité de la répartition de l'analyte dans l'échantillon, de la composition de l'échantillon, de la densité du solide et de la fidélité et justesse attendues au niveau des résultats finaux.

Il est certain que des particules de petites tailles facilitent la préparation de l'échantillon et augmentent le taux de recouvrement. Les erreurs associées à l'utilisation de grosses particules (diamètre supérieur à 100  $\mu\text{m}$ ) proviennent de la difficulté de maintenir une distribution stable et homogène des particules en suspension, et de la faible efficacité du système de prélèvement de l'aliquote dans ces conditions. L'efficacité du prélèvement n'est que de 80 % lorsque la taille des particules excède 50  $\mu\text{m}$  (HINDS et al, 1985). Il semble préférable, en général, de broyer l'échantillon initial pour minimiser le risque d'erreurs.

## 2. PREPARATION, MELANGE ET STABILISATION DES SLURRIES

La préparation du slurry consiste à ajouter un « diluant liquide » au solide, préalablement broyé et tamisé (si nécessaire), pesé et placé dans un récipient dans lequel le slurry est stable durant le temps de l'analyse. La quantité d'échantillon solide pesée dépend de la concentration de l'analyte et de la dilution dans le volume final du slurry. Pour les échantillons de faible homogénéité, il faut travailler avec une quantité importante de solide pour améliorer la justesse des résultats. Lorsque l'on utilise les godets de l'échantillonneur de l'absorption atomique pour y peser le solide, le volume de slurry est limité à environ 2 ml lequel limite à son tour la quantité d'échantillon qui peut être maintenue en suspension.

Une fois le slurry préparé, l'échantillon solide doit être réparti de façon équitable dans le volume de liquide ; voici les différentes approches pour obtenir une suspension stable et homogène.

### *a) utilisation d'agents stabilisants*

En général, la préparation du slurry en milieu uniquement aqueux convient rarement, car la plupart des particules sédimentent très rapidement dans un tel milieu. La vitesse de sédimentation dépend de la densité du diluant et du solide, de la viscosité du diluant et du diamètre des particules (BENDICHO et al, 1991).

Le slurry peut être stabilisé à l'aide de liquides plus visqueux que l'eau, tels que le Viscalex (FULLER et THOMPSON, 1977 ; STEPHEN et al, 1985), la glycérine (HOENIG et VAN HOEYWEGHEN, 1986 ; MILLER-IHLI, 1989), certains solvants organiques, etc, ... . L'efficacité de la stabilisation par ces réactifs dépend largement des caractéristiques de l'échantillon. Comme le soulignent MADJI et HOLCOMBE (1990), l'intervalle de temps entre la fin de l'agitation et le prélèvement du slurry peut être augmenté considérablement dans un milieu de forte viscosité, et dont la densité est similaire à celle des particules.

Outre l'utilisation de stabilisants, l'ajout d'agents mouillants et anti-moussants, peut améliorer la dispersion du slurry (TSALEV et al, 1990). Le Triton X-100 est utilisé pour disperser les particules qui ont tendance à flotter à la surface du liquide (MILLER-IHLI, 1989).

FULLER et THOMPSON (1977) utilisent, quant à eux, un gel thixotropique pour stabiliser les slurries préparés à partir d'échantillons de roches. La procédure consiste en l'addition d'un agent mouillant (l'héxamétaphosphate de sodium) et d'ammoniaque. Le slurry est alors stable pendant plusieurs jours.

Cependant, des problèmes ont été constatés par de nombreux auteurs lors de la préparation du slurry dans un milieu visqueux : l'échantillon est difficilement aspiré et déposé dans l'atomiseur lors du prélèvement par le capillaire d'injection dans le cas où la concentration du stabilisant est trop élevée. L'échantillon de slurry demeure alors accroché aux parois, ceci pouvant alors dégrader la justesse de l'analyse. Ce problème a été remarqué que ce soit par injection avec une micropipette ou avec l'échantillonneur automatique.

De plus, il a été rapporté dans la littérature, que la glycérine provoquait des interférences pour le dosage du cadmium et du plomb, à cause d'une augmentation de la quantité de carbone dans le four, par pyrolyse de la glycérine, et qui modifie alors les signaux d'atomisation des analytes (VAN LOENEN et WEERS, 1986).

En général, l'addition de ces différents composants stabilisants nécessite l'application de programmes électrothermiques plus longs et parfois plus complexes, pour évacuer pendant l'étape de pyrolyse l'excès de réactifs.

L'utilisation d'agents stabilisants ou dispersants est idéale pour obtenir une suspension stable et homogène pendant l'étape d'injection, mais elle peut engendrer également divers problèmes lors de l'analyse.

La stabilité du slurry peut alors être assurée par brassage à l'aide de différents systèmes d'agitation.

#### *b) agitation magnétique ou ultrasonique*

L'agitation magnétique a été largement utilisée au commencement des travaux sur la méthode des slurries. Ces derniers étaient préparés dans un bécher et agités à l'aide d'un barreau aimanté jusqu'à l'obtention d'une distribution homogène des particules. L'efficacité de cette agitation dépendait de la vitesse de sédimentation du solide. Une aliquote d'échantillon était ensuite prélevée à l'aide d'une micropipette puis injectée directement dans l'atomiseur. Aujourd'hui, d'un point de vue pratique, l'agitation magnétique est difficilement réalisable dans les micro-godets de l'absorption atomique.

MILLER-IHLI (1989) compare l'agitation magnétique à celle ultrasonique pour l'homogénéisation des slurries avant l'analyse par SAAE. La justesse des résultats obtenue avec les deux systèmes est très semblable, sauf dans le cas du fer dans des échantillons de farine, pour lequel, l'agitation magnétique entraîne un faible taux de recouvrement.

L'agitation par ultra-sons semble plus adaptée au dosage des slurries. L'avantage de ce système par rapport aux autres systèmes d'agitation, est que l'analyte se trouve en partie mis en solution dans le liquide grâce à l'action efficace des ultrasons, dans le cas où le slurry est préparé en milieu acide. Ceci est important lorsque l'analyte se trouve principalement localisé dans les particules de grosses tailles qui sédimentent très rapidement.

Actuellement, l'agitation par ultra-sons reste la méthode la plus utilisée pour maintenir en suspension les slurries de façon homogène avant prélèvement par l'échantillonneur, et le développement récent de l'automatisation, en parfaite synchronisation, du système d'agitation et du passeur automatique rend la méthode très accessible.

Une autre façon de rendre le slurry plus homogène est d'effectuer une prédigestion acide du solide avant analyse.

### *c) prédigestion acide du slurry*

Une prédigestion de l'échantillon peut être effectuée pour extraire du solide une partie de l'analyte et ainsi le mobiliser en solution. Il ne s'agit pas de réaliser une fusion ou une solubilisation du solide, mais simplement une minéralisation partielle de l'échantillon.

FAGIOLI et al (1986) ont été les premiers à effectuer une attaque partielle de plusieurs échantillons biologiques et végétaux avec de l'acide sulfurique concentré.

HOENIG et al (1989), font subir, quant à eux, une prédigestion à l'acide nitrique concentré des échantillons de sédiments. Seule une fraction des éléments dosés reste sous forme solide, et seront dispersés dans l'atomiseur en même temps que la solution enrichie. Pour ces auteurs, la reproductibilité des mesures, dans ces conditions, est améliorée de façon remarquable.

On peut donc par le biais de la prédigestion du slurry faciliter le dosage de certains éléments et augmenter la justesse et la reproductibilité des analyses.

Les différentes phases de préparation, d'homogénéisation et de stabilisation du slurry que nous venons de voir constituent donc des étapes primordiales de l'analyse par SAAE de solides mis en suspension dans un liquide. Ces différents points devront être étudiés dans le cas des échantillons de dioxyde de titane.

### 3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU SLURRY

La concentration du slurry est également un facteur important de l'analyse.

Les échantillons qui contiennent des concentrations élevées en analyte sont plus facilement analysés par la méthode des slurries que par l'analyse directe du solide, car les slurries peuvent être aisément dilués. Cependant, la dilution de l'échantillon doit être réalisée dans une certaine gamme de concentrations, car la justesse des résultats est dégradée lorsque l'on travaille avec des slurries trop dilués, ces derniers ne contenant alors qu'un nombre très faible de particules.

D'un autre côté, si la concentration en analyte est trop faible dans l'échantillon originel, la teneur en slurry peut être augmentée, à condition de vérifier la bonne efficacité du système d'aspiration de l'échantillon par le capillaire à cette concentration.

Un autre aspect important dans le choix de la teneur en slurry, est le fait qu'en augmentant cette concentration, on augmente également les effets de matrice. LYNCH et LITTLEJOHN (1989), ont établi une concentration optimale de 5 % (m/v) de slurry pour l'analyse d'échantillons alimentaires et dont la taille des particules du solide est inférieure à 50  $\mu\text{m}$ . Une teneur supérieure détériore la fidélité du dosage, due à un excès de matrice, associée à une inefficacité de la déposition de l'aliquote de slurry au niveau de l'atomiseur.

MAJIDI ET HOLCOMBE (1990) caractérisent les erreurs d'échantillonnage de la méthode des slurries. Ces erreurs sont liées aux incertitudes du volume d'échantillon prélevé et injecté, au nombre de particules dans ce volume et à la variation de la masse de particules individuelles.

En général, ces erreurs peuvent être minimisées en utilisant des petites particules de solide, des slurries concentrés et une faible distribution unimodale dans la taille des particules.

### 4. ETALONNAGE

Il existe trois méthodes d'étalonnage pour le dosage par SAAE :

- la méthode directe : on relie la lecture d'absorption à une concentration par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions standards de

l'analyte préparées à différentes concentrations. Cette méthode d'analyse directe suppose une bonne connaissance du milieu à analyser ; en effet, l'obtention de résultats justes présume que les solutions d'étalonnage soient aussi voisines que possible des solutions à doser.

- la méthode des ajouts dosés : la technique consiste à ajouter, dans des parties d'aliquotes de la solution inconnue, des quantités déterminées et croissantes de l'analyte. La droite obtenue, en portant en ordonnées les absorbances et en abscisses les quantités ajoutées, permet par extrapolation de déterminer la valeur de l'échantillon sans ajout. Les quantités ajoutées sont à choisir en fonction de la valeur de l'échantillon et doivent être du même ordre, soit une, deux, trois, ..., fois la teneur à mesurer. L'avantage de cette méthode est de compenser l'effet de matrice.

- la méthode des étalons naturels ou synthétiques : pour de nombreux types d'analyses, il existe des échantillons de référence, c'est-à-dire analysés par un nombre suffisant de laboratoires pour pouvoir en dégager un certificat d'analyse. De tels échantillons sont fort utiles pour vérifier le bien-fondé d'un protocole pratique.

En général, la méthode d'étalonnage directe donne de bons résultats lors de l'analyse d'échantillons de slurries, quelle que soit la façon dont l'atomisation est effectuée (avec ou sans plate-forme, quantification en aire ou en hauteur de pic, ... ), avec toutefois une moins bonne fidélité lorsque l'atomisation des échantillons se fait dans un tube contenant une plate-forme. Il est alors nécessaire d'utiliser un modificateur chimique de façon à produire de manière identique le signal d'atomisation de l'analyte dans la solution standard et dans le slurry (HINDS et JACKSON, 1985).

La correction du bruit de fond par effet Zeeman ou par Smith-Hieftje, facilite l'analyse des slurries, car ces systèmes permettent de s'affranchir de manière efficace des fortes absorbances dues à l'atomisation de la matrice. L'utilisation des conditions STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace), proposé par SLAVIN et al (1983), est recommandée afin d'éliminer les interférences chimiques et spectrales ; dans ces conditions, le dosage par la méthode des slurries a lieu très aisément.

L'étalonnage direct peut être envisagé réellement à condition d'utiliser une méthodologie analytique et instrumentale adéquate à l'analyse des slurries.

On peut conclure que, lors de l'analyse des slurries par SAAE, il s'avère dès lors très prudent, de se munir de certaines précautions afin de réduire, dans la mesure du possible, l'erreur due à un échantillonnage peu approprié. La répartition de l'analyte dans les particules en suspension, la granulométrie de l'échantillon initial, le nombre de particules dans le volume analysé, l'existence possible de particules isolées, accidentelles et très riches en analyte, sont autant de facteurs liés à la nature de l'échantillon, qui influencent la justesse finale de l'analyse.

Ces facteurs ont été étudiés dans le cas des échantillons de dioxyde de titane.

## **IV. CAS DU DIOXYDE DE TITANE**

### **1. TAILLE DES PARTICULES**

Nous venons de voir, qu'en pratique, il s'avère essentiel que l'échantillon solide présente la granulométrie la plus fine possible pour assurer un échantillonnage représentatif. Le dioxyde de titane est un solide qui a les caractéristiques idéales pour l'analyse par la méthode des slurries, car il se présente sous la forme d'une poudre très fine.

Les trois échantillons de dioxyde de titane (SPF 1370, SPF 1408 et CLDD 1167), que nous avons dosés par la méthode des slurries, sont des standards internes au groupe TIOXIDE, qui diffèrent principalement par leur teneur en impuretés, notamment Cr, Fe, Mn et Cu (déterminées au paragraphe G) et par leur enrobage, qui est en général sous la forme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; le pourcentage d'alumine a été mesuré par fluorescence X. Le tableau III. 1 résume les caractéristiques de ces trois échantillons.

Les spectres granulométriques de ces trois échantillons sont donnés sur les figures III. 1, 2 et 3.

La distribution granulométrique a été réalisée (à partir du sédigraphe 5100-V2-02) suivant le principe de la sédimentation par gravité des particules dans un liquide, et mesure de la concentration en solide de la suspension par absorption d'un faisceau de rayons X. L'échantillon de dioxyde de titane a été mis en suspension dans un milieu eau - calgon PTH 0,04 g. l<sup>-1</sup> (cf. paragraphe IV 2).

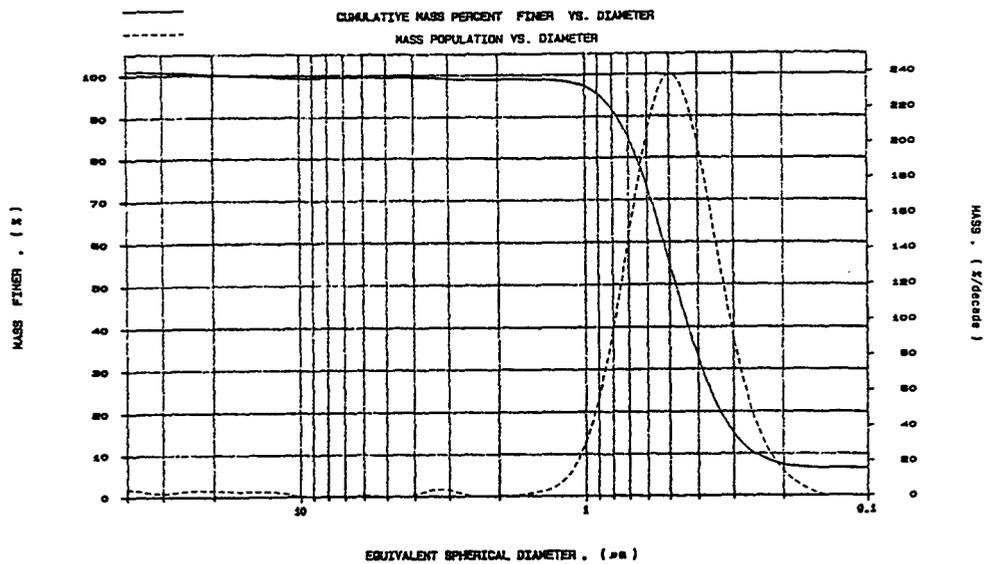


Figure III. 1 : spectre granulométrique de l'échantillon SPF 1370.

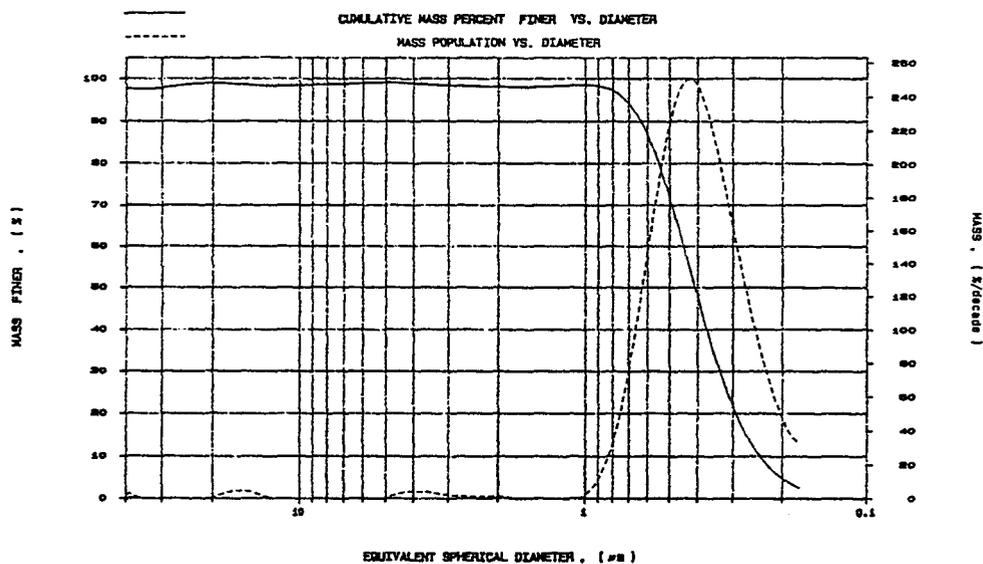


Figure III. 2 : spectre granulométrique de l'échantillon SPF 1408.

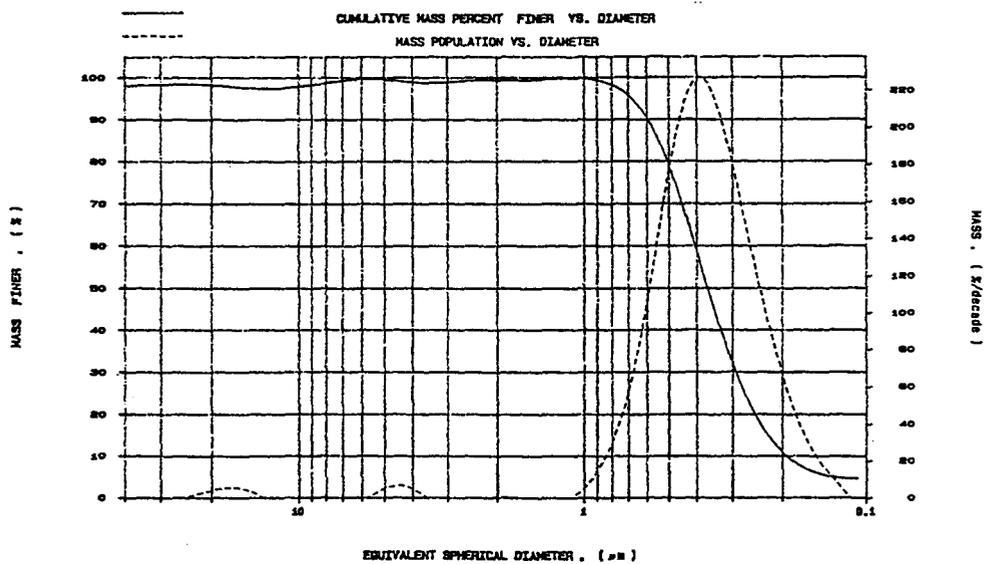


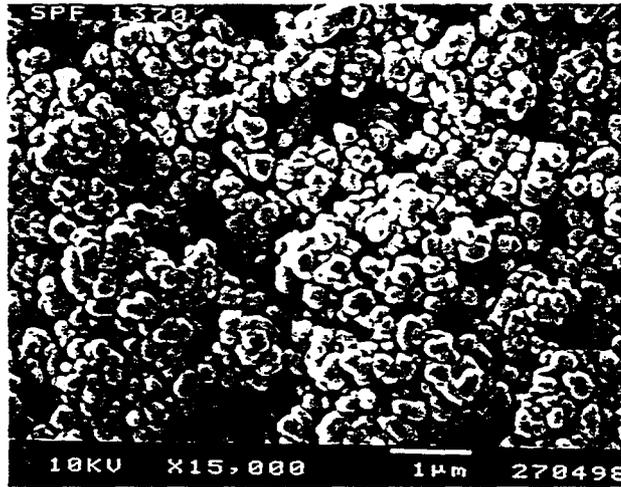
Figure III. 3 : spectre granulométrique de l'échantillon CLDD 1167.

Les particules primaires des trois échantillons sont semblables et mesurent de 0,10 à 1,0  $\mu\text{m}$ , avec une taille moyenne de 0,48  $\mu\text{m}$  pour le SPF 1370, de 0,41  $\mu\text{m}$  pour le SPF 1408 et de 0,37  $\mu\text{m}$  pour le CLDD 1167. Ces tailles de particules sont optimales pour l'analyse de slurries et ne constituent donc pas un facteur critique pour l'efficacité du prélèvement de l'aliquote par l'échantillonneur. Il n'est pas nécessaire de broyer ou de tamiser le solide avant préparation du slurry.

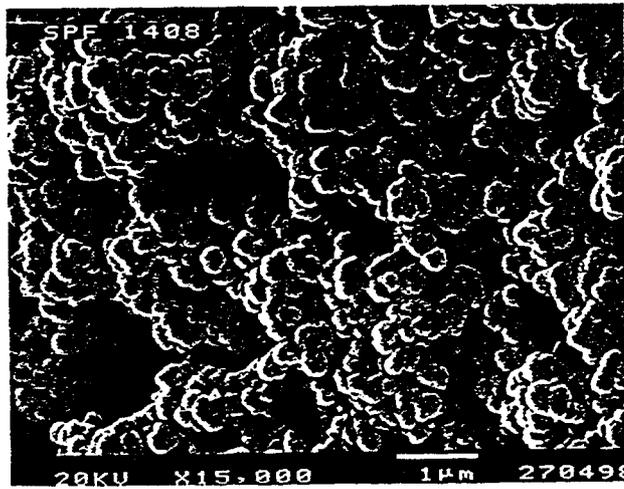
	<b>SPF 1370</b>	<b>SPF 1408</b>	<b>CLDD 1167</b>
grade	RSM <sub>2</sub>	RHD <sub>2</sub>	RHD <sub>2</sub> expérimental
Taille de particules ( $\mu\text{m}$ )	0,48	0,41	0,37
[Fe] en ppm	13 $\pm$ 1,6	35 $\pm$ 1,1	44 $\pm$ 1,3
[Cu] en ppm	0,9 $\pm$ 0,02	1,5 $\pm$ 0,03	2,0 $\pm$ 0,02
[Mn] en ppm	0,1 $\pm$ 0,01	0,3 $\pm$ 0,01	0,5 $\pm$ 0,02
[Cr] en ppm	1,2 $\pm$ 0,06	3,2 $\pm$ 0,08	1,6 $\pm$ 0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	0,16	3,45	2,53

*Tableau III. 1 : caractéristiques des trois échantillons de dioxyde de titane dosés par la méthode des slurries.*

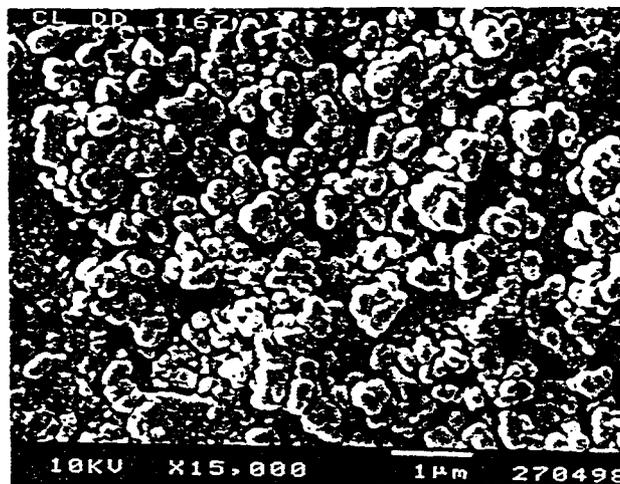
D'autre part, nous avons réalisé des photos par microscopie électronique à balayage (MEB) de ces échantillons (photos III. 1, 2 et 3), à partir du microscope JSMT 330A qui permet l'étude de très petites particules de dimensions comprises entre 1  $\mu\text{m}$  et 20 Å.



*Photo III. 1 : microphotographie MEB de l'échantillon SPF 1370.*



*Photo III. 2 : microphotographie MEB de l'échantillon SPF 1408.*



*Photo III. 3 : microphotographie MEB de l'échantillon CLDD 1167.*

D'après ces trois clichés MEB, il n'y a pas de différence fondamentale dans la morphologie des grains des trois échantillons.

## 2. PREPARATION DU SLURRY

### *a) recherche d'un dispersant*

Il est utile en effet, avant de commencer le dosage des éléments en traces présents dans le dioxyde de titane, par la méthode des slurries, de trouver le dispersant adéquat permettant d'obtenir une suspension homogène de certains pigments de  $\text{TiO}_2$  qui présentent un caractère hydrophobe et pour lesquels l'eau ne peut pas être utilisée en tant que seul diluant du slurry.

Les premiers tests effectués sont des tests visuels d'homogénéité d'un mélange de pigment hydrophobe et de dispersant. Nous avons procédé de la manière suivante : dans un flacon de 250 ml, on pèse 5 g de pigment auquel on ajoute un volume de dispersant prédéfini, puis on complète à 250 ml avec de l'eau bi-distillée. La solution est ensuite placée sous agitation grâce à des rouleaux mécaniques pendant 30 minutes. On regarde alors si le mélange obtenu est homogène, et s'il n'y a pas sédimentation du pigment dès l'arrêt de l'agitation. Un prélèvement du slurry à l'aide d'une micropipette de volume 1 ml est ensuite réalisé puis déposé dans un micro-godet de l'absorption atomique, afin de vérifier si une partie du pigment ne demeure pas "accrochée" aux parois de l'embout. Ceci pourrait alors fausser l'analyse par absorption atomique ; des problèmes d'encrassement du capillaire d'injection du passeur automatique ont déjà été constatés lors de différents dosages, ce qui a pour conséquence une perturbation du signal d'atomisation de l'analyte lors de la mesure de solutions standards. Les dispersants utilisés lors de cette étude sont les suivants :

- le MIPA (mono-isopropanol amine) à environ 100 % m.a.
- l'AMP (2-amino-2-méthyl-1-propanol, 5 % d'eau) à 95 % m.a.
- le Dispex GA40 (sel d'ammonium de copolymère d'acide carboxylique) à 40 % m.a.
- le A187-silane (société OSI) (ester d'organosilane) à 99 % m.a.
- l'Orotan 963 (sel d'ammonium de polymère acrylique) associé à un mouillant, le Triton CF-10 (polyether alkylaryl 97 %)
- le Calgon PTH (hexamétaphosphate de sodium) à 56 % m.a. associé à de l'acétone (2

% (v/v slurry)). L'acétone est ajoutée pour que la solution de calgon mouille correctement le pigment.

*m. a. = matière active*

La concentration ajoutée au pigment pour chaque dispersant est de 0,2 % en masse par rapport à celle du dioxyde de titane mis en suspension ; cette teneur a été optimisée par le laboratoire "Développement Produit" de la société Tioxide Europe, qui a déjà réalisé de nombreux essais sur les dispersants.

Après agitation, la meilleure dispersion du pigment est obtenue lors d'ajout de mélanges de Triton CF-10/Orotan ou de calgon/acétone. Pour les autres dispersants, il est visible que la solution n'est pas homogène ou que le pigment n'est pas maintenu en suspension dans le liquide. Ces résultats avaient déjà été démontrés par le laboratoire qui nous a fourni les différents dispersants. Cependant, lorsque l'on prélève, à l'aide de la micropipette, une aliquote d'échantillon préparé à partir des deux dispersants retenus après le test d'homogénéité, on constate qu'il existe des traces de pigment sur les parois internes de l'embout après déposition dans le micro-godet du slurry préparé à partir du mélange Triton/Orotan. Seul le mélange calgon/acétone convient.

Nous avons donc préparé les slurries dans ce milieu.

Des mesures de viscosité sur un slurry de pigment hydrophobe (de concentration 20 g. l<sup>-1</sup>) préparé avec différentes quantités de calgon (0,1 à 0,5 % en masse / TiO<sub>2</sub>) ont ensuite été réalisées à partir du "Brookfield Digital Viscosimetry RVDV-II+" (Spindle n°3 ; rotation 100 rpm). La température des échantillons est thermostatée à 20 °C. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III. 2.

% calgon	Viscosité en cP ou mPa. s	Température (°C)
0,1	10	20,6
0,2	11	20,6
0,3	11	20,6
0,5	11	20,6

Tableau III. 2 : mesure de la viscosité du slurry en fonction de sa concentration en calgon.

La viscosité du slurry est la même quelle que soit la concentration en calgon ajoutée ; cette valeur de viscosité correspond à la viscosité d'un échantillon d'eau à la même température.

Il n'y a donc pas de problème de forte viscosité de l'échantillon et ceci quelle que soit la concentration en calgon utilisée dans la gamme de 0,1 à 0,5 %, ce qui ne devrait donc pas modifier l'efficacité de l'aspiration ou de l'injection du slurry par le capillaire de l'échantillonneur.

Nous avons choisi de préparer les slurries avec un minimum de calgon (0,1 % (m / TiO<sub>2</sub>)) pour éviter les interférences possibles en SAAE, provoquées par une trop forte concentration en dispersant.

#### *b) agitation du slurry*

L'agitation des suspensions est assurée par une sonde à ultra-sons ( $\phi = 2$  mm) installée sur le passeur automatique d'échantillons et qui est pilotée par le USS-100 "Ultrasonic Slurry Sampler" (Perkin-Elmer). La puissance de la sonde est réglée à 20 W et la durée d'agitation du slurry, avant le prélèvement de l'aliquote par le capillaire d'injection, est de 10 s. Ces paramètres ont été optimisés préalablement de façon à obtenir une bonne homogénéisation du slurry, sans perte éventuelle de solution par projection hors du micro-godet. La pression du système pneumatique, qui contrôle le déplacement vertical de la sonde, est réglée à 1 bar. Dans ces conditions d'agitation, le slurry est stable pendant le temps nécessaire au prélèvement de l'aliquote, et le système d'automatisation synchronisé de la sonde et de l'échantillonneur permet l'agitation de l'échantillon entre chaque mesure par SAAE.

Une étude sur la stabilité des particules en fonction du temps a été réalisée lors du dosage du fer (les paramètres analytiques sont donnés dans le paragraphe C), puisque quelques secondes s'écoulent entre l'arrêt de l'homogénéisation par la sonde et le prélèvement de l'aliquote. Il est nécessaire alors de connaître la vitesse de sédimentation des particules de dioxyde de titane.

Après avoir agité notre échantillon, nous avons suivi l'évolution de l'absorbance (mesurée en aire de pic) du signal d'atomisation du fer, sans aucune autre agitation durant l'analyse. La courbe obtenue est présentée sur la figure III. 4 ( $t = 0$  correspond à l'arrêt de l'agitation).

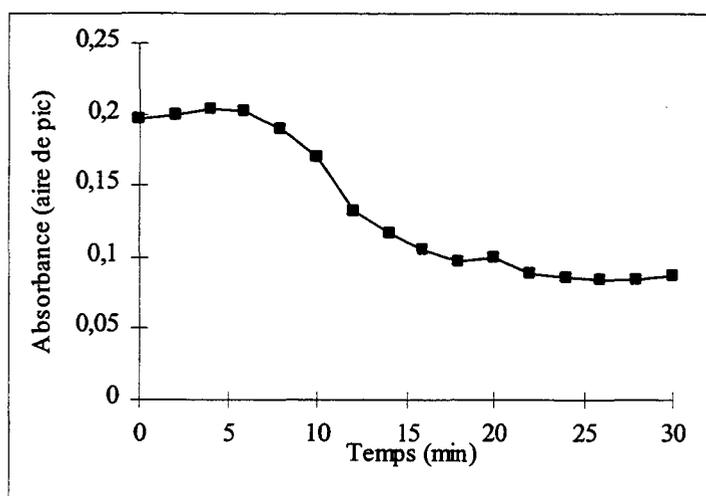


Figure III. 4 : évolution de l'absorbance du signal du fer en fonction du temps.

On remarque que le signal d'absorbance du fer est stable pendant environ 8 minutes après l'arrêt de l'agitation du slurry. Il n'est pas nécessaire d'ajouter un agent stabilisant puisque l'agitation a lieu entre chaque mesure par SAAE, soit à peu près toutes les 2 minutes. La vitesse de sédimentation des particules ne devrait donc pas jouer sur la qualité de l'analyse.

### *c) préparation des échantillons*

Suivant les teneurs en analyte des échantillons, des masses comprises entre 100 mg et 1 g ont été pesées et mises en suspension dans un volume total d'eau et de dispersant de 50 ml. Après agitation magnétique pendant environ 10 mn du slurry, une prise d'essai de 1,5 ml est effectuée puis placée dans un micro-godet de l'absorption atomique. Les volumes d'échantillon introduits dans l'atomiseur sont de 10 ou 20  $\mu$ l ; les quantités d'échantillon réellement analysées sont donc comprises entre 20  $\mu$ g et 400  $\mu$ g.

## 3. INSTRUMENTATION

Le dosage des éléments fer, cuivre, chrome et manganèse par la méthode des slurries a été développé à partir du spectromètre d'absorption atomique 4110 ZL (Perkin-Elmer, USA), équipé d'un atomiseur électrothermique HGA-400 et d'un système de correction à effet Zeeman inverse longitudinal. Le passeur automatique d'échantillons est le modèle AS-40. L'ensemble des appareils, ainsi que la sonde ultrasonique (cf. paragraphe IV 2 b), sont

entièrement automatisés et pilotés par ordinateur.

Les sources primaires sont des lampes à cathodes creuses provenant de chez Perkin-Elmer.

Les supports d'atomisation utilisés sont des tubes recouverts de graphite pyrolytique et qui contiennent une "L'vov" plate-forme, permettant le maintien en équilibre thermique de l'échantillon et du tube pendant l'étape d'atomisation selon le principe STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace). Ces tubes sont chauffés transversalement.

## **C. DOSAGE DU FER DANS UN PIGMENT PAR LA METHODE DES SLURRIES**

### **I. PROGRAMME ELECTROTHERMIQUE**

#### **1. PARAMETRES INSTRUMENTAUX ET ANALYTIQUES**

- longueur d'onde : 248,3 nm
- bande passante : 0,2 nm
- courant de lampe : 30 mA
- température d'injection : 20 °C
- volume d'injection : 20 µl
- vitesse d'injection : 2 µl. s<sup>-1</sup>
- mesure de l'absorbance en aire de pic ; temps d'intégration 5 s
- flux du gaz interne : 250 ml. min<sup>-1</sup> ; argon.

L'eau utilisée pour la préparation des différentes solutions (standards, dilutions, slurries, etc, ... ) est de très grande pureté, déionisée deux fois.

Les solutions standards de fer sont préparées à partir d'une solution commerciale (1000 mg. l<sup>-1</sup>; Tritisol, Merck), diluée de façon adéquate et acidifiée à 0,2 % (v/v) avec de l'acide nitrique (65 %, p. a., Merck).

La solution de titane est une solution commerciale (1000 mg. l<sup>-1</sup>; Tritisol, Merck), acidifiée à 30 % (v/v) avec de l'acide chlorhydrique (37 %, p. a., Merck).

## 2. OPTIMISATION DU PROGRAMME ELECTROTHERMIQUE

L'optimisation des paramètres thermiques a été réalisée sur une solution plutôt que directement sur un échantillon de slurry, car cette étape aurait été difficile à mettre en oeuvre, étant donné le peu de connaissance que nous avons sur l'homogénéité de l'échantillon solide, mais aussi sur celle du slurry préparé, et les absorbances mesurées lors de la variation des paramètres auraient pu alors présenter des valeurs aléatoires. On peut toutefois noter que les programmes électrothermiques utilisés pour les suspensions sont en général similaires à ceux appliqués à l'analyse de solutions (CILISSEN, 1992).

### *a) température optimale de pyrolyse (TOP)*

La température optimale de pyrolyse est celle qui conduit au meilleur rendement d'atomisation. Elle est déterminante. En effet, il faut trouver un compromis entre le maintien de l'analyte durant cette étape et l'élimination des interactions provenant de la décomposition de la matrice.

La température d'atomisation est fixée à 2500 °C et nous suivons l'évolution de l'absorbance du fer à la concentration de 20 µg. l<sup>-1</sup> dans la matrice de titane, en fonction de la température de pyrolyse (figure III. 5). La courbe s'infléchit à partir de 1000 °C, en raison d'une perte de l'analyte ; nous déterminons alors la température optimale de pyrolyse qui est de 900 °C.

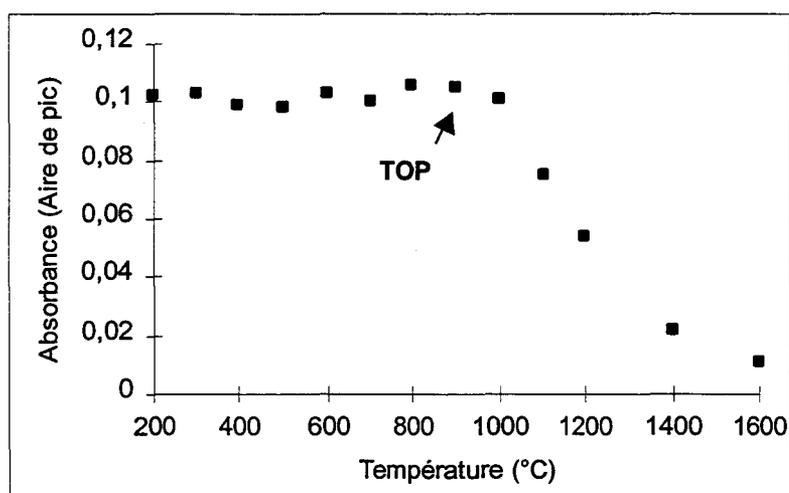


Figure III. 5 : évolution de l'absorbance d'un standard de Fe (20 µg. l<sup>-1</sup> ; v = 20 µl) dans une matrice de titane en fonction de la température de pyrolyse.

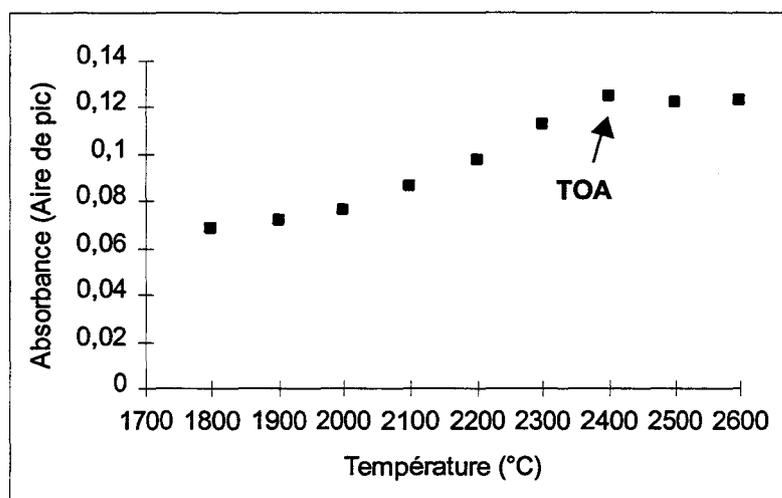
*b) température optimale d'atomisation (TOA)*

Elle permet de dissocier la matrice résiduelle et d'atomiser le plus sélectivement possible l'élément dosé. La température appliquée et la durée de l'étape doivent être suffisantes pour entraîner l'atomisation complète de l'analyte en évitant les effets de mémoire pouvant apparaître ultérieurement.

La température optimale d'atomisation est la température minimale qui permet de répondre aux exigences émises ci-dessus.

La température de pyrolyse est maintenue à 900 °C et nous suivons l'évolution de l'absorbance du standard de fer en fonction de la température d'atomisation (figure III. 6).

Nous observons un palier entre 2400 et 2600 °C. Nous avons donc choisi une température d'atomisation de 2400 °C. Une température plus élevée diminuerait la durée de vie du tube sans apporter une meilleure sensibilité, l'absorbance n'augmentant plus entre les températures citées.



*Figure III. 6 : évolution de l'absorbance d'un standard de Fe (20 µg. l<sup>-1</sup> ; v = 20 µl) dans une matrice de titane en fonction de la température d'atomisation.*

Les différentes rampes et paliers des températures de séchage, de pyrolyse et d'atomisation ont été optimisés. Nous obtenons alors une absorbance moyenne, mesurée en aire de pic, de 0,116 u. a. (10 mesures ;  $\sigma = 0,007$ ) pour une masse en fer analysée de 400 pg. La répétabilité est de 6,0 %. La sensibilité de l'analyse est exprimée par la valeur de la masse caractéristique pouvant être déterminée avec un degré de confiance de 95 % ; celle-ci est définie comme

étant la quantité d'analyte produisant un signal de 0,0044 unité d'absorbance ; elle est de 15,2 pg ( $\sigma = 0,9$ ).

Le programme électrothermique que nous proposons pour le dosage du fer est le suivant :

Etape	Température (°C)	Temps de montée (s)	Palier (s)	Flux d'argon (ml. min <sup>-1</sup> )	Lecture
1	110	20	20	250	non
2	130	10	20	250	non
3	900	20	30	250	non
4	2400	0	3	0	oui
5	2600	1	3	250	non

Tableau III. 3 : programme électrothermique pour le dosage du fer.

Ce programme électrothermique a ensuite été appliqué aux trois échantillons de slurry (SPF 1370, SPF 1408 et CLDD 1167, présentés au paragraphe IV 1) préparés à la concentration de 1 g. l<sup>-1</sup>. Ces échantillons présentent la même granulométrie et ne diffèrent que par leur teneur en impuretés et leur pourcentage en enrobage.

Les profils des pics d'absorbance des trois slurries et du standard de fer servant à l'optimisation des paramètres thermiques sont donnés sur les figures III. 7, 8, 9 et 10. Ils sont semblables pour les trois échantillons et pour le standard et montrent que l'atomisation de l'analyte a lieu de la même façon pour chaque matrice dosée.

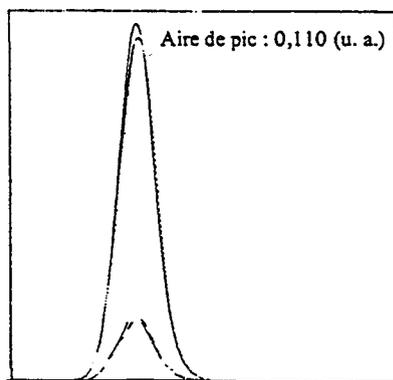


Figure III. 7 : profil du pic d'absorbance du fer d'une solution standard.

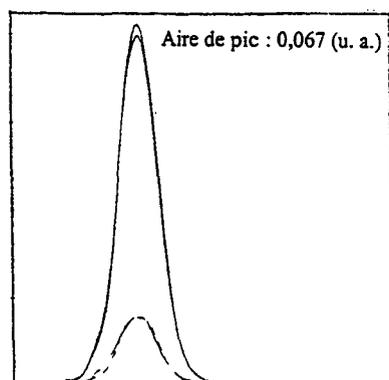


Figure III. 8 : profil du pic d'absorbance du fer présent dans l'échantillon SPF 1370.

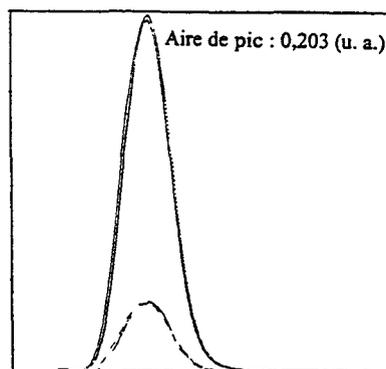


Figure III. 9 : profil du pic d'absorbance du fer présent dans l'échantillon SPF 1408.

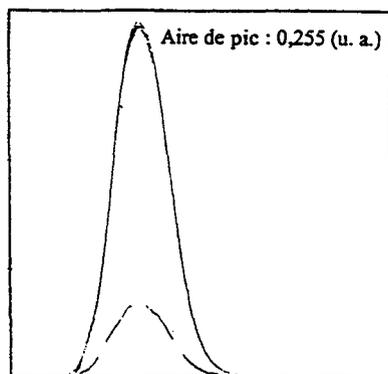


Figure III. 10 : profil du pic d'absorbance du fer présent dans l'échantillon CLDD 1167.

La détermination de la fidélité du dosage pour un slurry a été réalisée en effectuant un test de répétabilité sur 10 mesures successives de l'absorbance de l'analyte présent dans l'échantillon de slurry (concentration  $1 \text{ g. l}^{-1}$  ;  $v = 10 \mu\text{l}$ ) présentant la plus faible teneur en fer (SPF 1370 ;  $[\text{Fe}] = 13\text{ppm}$ ). Elle est de 7,3 % pour ce niveau de concentration en fer.

## II. EFFET DE LA CONCENTRATION DU SLURRY (% m/v) SUR L'ABSORBANCE

La concentration du slurry est un facteur important de l'analyse (cf. paragraphe III. 3).

Des échantillons de slurries ont été préparés avec différentes concentrations en pigment (de 0,1 à 0,5 % (m/v)) dans le volume eau-dispersant, afin de vérifier la linéarité de la réponse du signal d'atomisation du fer en fonction de la masse de dioxyde de titane introduite dans l'atomiseur. Le volume d'injection de l'échantillon est de 20  $\mu$ l, ce qui correspond à des masses de pigment analysées variant de 20  $\mu$ g à 100  $\mu$ g. L'absorbance (mesurée en aire de pic) a été tracée en fonction de la concentration en slurries (figure III. 11).

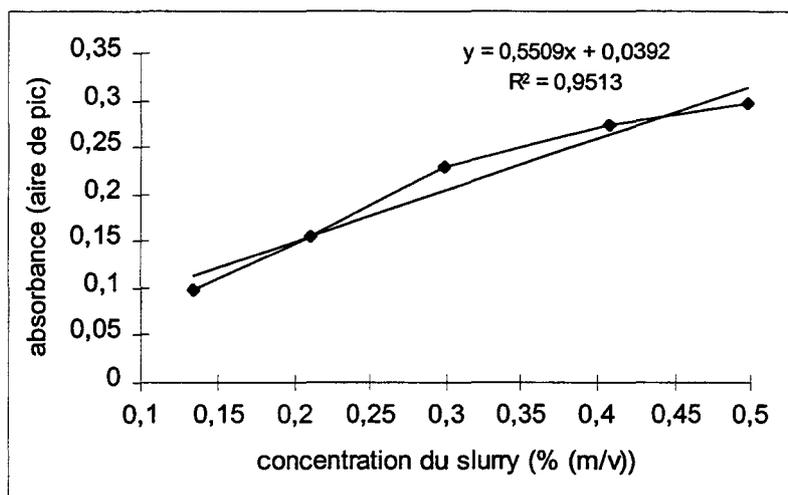


Figure III. 11 : évolution de l'absorbance du fer en fonction de la concentration en slurry.

La courbe obtenue montre que l'absorbance du fer et donc sa concentration dans la matrice est proportionnelle à celle du slurry introduit jusqu'à au moins une teneur de 0,5 % (m/v). On aurait pu continuer l'étude pour des concentrations en slurries plus élevées jusqu'à l'obtention d'un palier montrant alors la saturation, soit du signal d'absorbance, soit de l'efficacité du prélèvement du slurry, mais :

- d'un point de vue pratique, il est plus intéressant de travailler avec des faibles concentrations en slurry pour éviter les problèmes d'encrassement et de bouchage du capillaire d'injection
- on constate que la valeur de l'absorbance mesurée à des concentrations de 0,5 % est déjà

élevée, et en supposant que la réponse soit encore linéaire au-delà, on atteint vite le maximum d'absorbance permis par la méthode

- il n'y a pas de problème de sensibilité pour le dosage du fer avec des faibles concentrations en slurry ; le fer est présent à des concentrations de plusieurs dizaines de mg par kilogramme de solide.

### III. EVOLUTION DE L'ABSORBANCE EN FONCTION DU VOLUME D'INJECTION

Différents volumes (de 5  $\mu$ l à 20  $\mu$ l) de slurries à la concentration de 0,2 % (m/v) (concentration à laquelle pratiquement tous les dosages ont eu lieu) sont injectés dans le four afin de vérifier la linéarité du signal d'atomisation en fonction de la quantité de slurries prélevée. Les résultats obtenus sont très satisfaisants (figure III. 12) et montrent une très bonne corrélation entre le volume de prélèvement et de déposition du slurry, et la quantité de fer présente dans ce volume. Pour les mêmes raisons qu'au paragraphe précédent, l'étude est stoppée avant un éventuel palier.

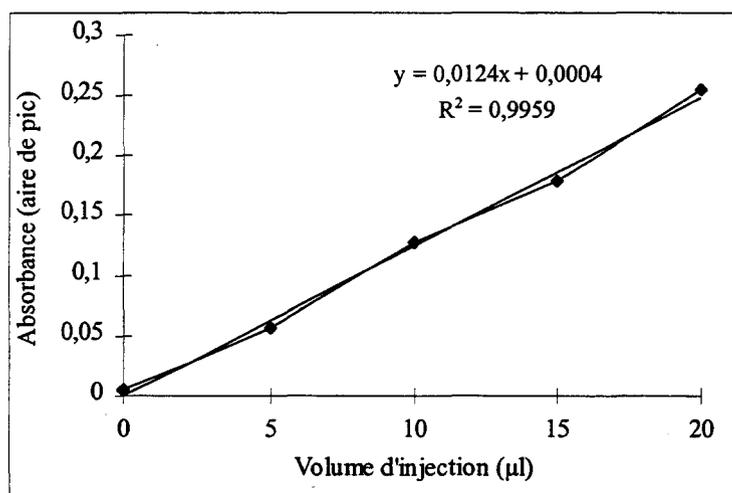


Figure III. 12 : évolution de l'absorbance du fer en fonction du volume d'injection.

Par le biais de ces essais et ceux du paragraphe précédent, on montre qu'il n'y a pas de problème de fidélité au niveau du système de prélèvement de l'aliquote de slurry ; la suspension de dioxyde de titane est stable et homogène pendant l'analyse. Le mélange calgon/acétone est le dispersant adéquate pour l'analyse du dioxyde de titane par la méthode

des slurries. Il ne modifie pas l'atomisation de l'analyte. De plus, le système d'agitation est très satisfaisant pour maintenir en suspension le slurry.

#### IV. CHOIX DE LA METHODE D'ETALONNAGE

Les différentes méthodes d'étalonnage pour le dosage par SAAE ont été définies au paragraphe III. 4.

Le but de notre étude est de comparer les pentes des droites obtenues par les deux modes d'étalonnage (directe et par ajouts dosés) et ainsi vérifier qu'il n'y a pas d'effet de matrice lors du dosage des échantillons de slurry. La technique des étalons synthétiques n'a pas été envisagée étant donnée la difficulté de trouver des échantillons de pigment de référence.

Les échantillons de dioxyde de titane que nous avons dosés par les deux méthodes ont été présentés au paragraphe B IV 1. Ils sont nommés : SPF 1370 et 1408, et CLDD 1167. Ce sont trois échantillons dont les teneurs en fer ont été déterminées par absorption atomique au four, après minéralisation du solide, (cf. paragraphe G) et qui nous servent de « référence » pour le développement de la méthode des slurries. Leur teneur en fer est de :

$$[\text{Fe}] = 13 \pm 1,6 \text{ ppm ; } n=10 \text{ ( pour le SPF 1370)}$$

$$[\text{Fe}] = 35 \pm 1,1 \text{ ppm ; } n=10 \text{ (pour le SPF 1408)}$$

$$[\text{Fe}] = 44 \pm 1,3 \text{ ppm ; } n=10 \text{ (pour le CLDD 1167).}$$



*Ces teneurs en fer ne sont pas des valeurs certifiées.*

La concentration en slurries varie de 1 à 2 g. l<sup>-1</sup> (la linéarité de l'absorbance en fonction de la concentration est alors vérifiée ; cf. paragraphe II). Le slurry est dispersé à l'aide du mélange calgon / acétone, bien que les échantillons ne présentent aucun caractère hydrophobe et ne nécessitent donc pas l'ajout d'un dispersant. Ceci a été effectué afin de généraliser la méthode à tous les pigments.

Le volume d'échantillon injecté est de 10, 15 ou 20 µl, suivant la teneur en analyte de l'échantillon. Trois ajouts dosés de fer sur la matrice de slurry des 3 échantillons ont été réalisés ainsi que sur une solution de « blanc » (eau). Les ajouts sont effectués à partir d'une solution standard d'analyte préparé en milieu légèrement acidifié (0,2 % (v/v) HNO<sub>3</sub>) et correspondent respectivement à une, deux et trois fois environ la valeur de la teneur en fer

attendue pour l'échantillon.

Les pentes des droites obtenues lors d'une calibration avec des solutions standards (méthode directe) et par la technique des ajouts dosés sont données dans le tableau III. 4.

Entre parenthèses, est présentée la concentration en fer calculée après calibration. Les deux valeurs présentent dans la même case correspondent à deux essais différents.

<i>AJOUTS DOSES</i> pentes (en u. a. $\text{pg}^{-1}$ ) : $\times 10^{-4}$			<i>SOLUTIONS STANDARDS</i> pentes (en u. a. $\text{pg}^{-1}$ ) : $\times 10^{-4}$		
<i>SPF 1370</i> ( $\approx 13 \text{ ppm}$ )	<i>SPF 1408</i> ( $\approx 35 \text{ ppm}$ )	<i>CLDD 1167</i> ( $\approx 44 \text{ ppm}$ )	<i>SPF 1370</i>	<i>SPF 1408</i>	<i>CLDD 1167</i>
	4,0 / 3,6 (29 / 35 ppm)			5,0 (24 / 24 ppm)	
4,1 (11 ppm)	3,9 (31 ppm)	3,8 (39 ppm)	5,0		
			(8 ppm)	(25 ppm)	(30 ppm)
4,2 (10 ppm)	3,8 (28 ppm)	3,2 / 4,2 (49 / 32 ppm)	5,2		
			(10 ppm)	(23 ppm)	(30 ppm)
4,3 (9 ppm)			5,3 (8 ppm)		

Tableau III. 4 : comparaison des pentes des droites obtenues par les deux modes de calibration.

Entre parenthèses sont données les concentrations en Fe déterminées après calibration.

Les pentes des droites obtenues par la méthode des ajouts dosés sont comparables entre échantillons et d'un essai à l'autre, ce qui montre que l'effet de matrice des échantillons est semblable pour chaque solide et que le slurry préparé pour chaque analyse est reproductible. Nous avons ensuite effectué la moyenne des pentes pour les deux méthodes d'étalonnage :

- ajouts dosés : pente =  $3,9 \cdot 10^{-4}$  ( $\sigma = 3,3 \cdot 10^{-5}$  ; n=10)
- méthode directe : pente =  $5,1 \cdot 10^{-4}$  ( $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-5}$  ; n=4).

Le test de Fisher appliqué aux variances des pentes obtenues n'est pas vérifié au seuil de 95 % ( $F_{\text{calculé}}=4,8$  ;  $F_{\text{théorique}}=3,9$ ). Il est donc difficile de conclure sur la différence ou non des pentes des droites pour les deux modes d'étalonnage. Cependant, les concentrations en fer calculées par les deux modes de calibration montrent une variation de quelques ppm dans la

teneur en analyte des échantillons, suivant le type d'étalonnage. Plus la concentration initiale dans l'échantillon en fer est élevée, plus les résultats obtenus par une calibration directe sont significativement différents de ceux déterminés après minéralisation du solide. Dans tous les cas, la pente de la droite des ajouts dosés réalisés sur l'échantillon de pigment est inférieure à celle d'une calibration avec des solutions standards : il y a une inhibition du signal d'atomisation du fer en présence du "milieu" slurry. Nous sommes en présence de perturbations chimiques (ou non spectrales) qui entraînent un changement de pente de la droite d'étalonnage, donc une variation de la sensibilité en raison de l'altération du nombre d'atomes d'analyte, et ceci malgré l'utilisation d'une plate-forme.

Pour une meilleure justesse des résultats, il faut donc utiliser la méthode des ajouts pour doser le fer présent dans le pigment.

L'analyse par la méthode des slurries montre déjà toutes ces capacités dans ces premiers essais, car les teneurs déterminées sont proches de celles annoncées après minéralisation du solide.

## **V. AJOUTS DOSES : EFFET DU MILIEU DANS LEQUEL SONT PREPARES CES AJOUTS**

Les mêmes essais que précédemment ont été réalisés mais cette fois-ci en faisant varier le milieu dans lequel est préparé le standard servant aux trois ajouts dosés. Il s'agit de s'assurer qu'il n'y a pas d'influence du mélange calgon/acétone sur le signal d'atomisation du fer.

La solution de standard a été préparée soit en milieu acide nitrique (comme au paragraphe précédent), soit dans le même milieu calgon/acétone que les échantillons de slurry.

### **1. STANDARD EN MILIEU $\text{HNO}_3$ (0.2 % (v/v))**

La concentration en acide nitrique dans la solution standard de fer est de 0.2% (v/v). Les résultats obtenus après les trois ajouts dosés (pente en u. a.  $\text{pg}^{-1}$ , écart type sur la pente, coefficient de régression linéaire, concentrations en fer de l'échantillon déterminées avec un intervalle de confiance de 95%) sont présentés dans le tableau III. 5. L'incertitude sur la concentration a été déterminée à partir de celle sur la pente obtenue lors des 3 ajouts d'analyte sur l'échantillon.

	Eau	SPF 1370 ( $\approx 13\text{ppm}$ )	SPF 1408 ( $\approx 35\text{ppm}$ )	CLDD 1167 ( $\approx 44\text{ppm}$ )
Pente $\cdot 10^{-4}$	3,7	3,2	3,3	3,0
écart type $\cdot 10^{-4}$	0,07	0,11	0,06	0,16
Coeff. de régression	0,999	0,998	0,999	0,997
[Fe] en ppm avec un intervalle de 95%		[8,7-11,2]	[35,2-35,4]	[46,4-53,7]

Tableau III. 5 : résultats obtenus pour les 3 pigments par 3 ajouts d'un standard préparé dans (0.2% (v/v))  $\text{HNO}_3$ .

Un exemple de l'une des droites d'étalonnage obtenues après les trois ajouts dosés de fer sur l'échantillon SPF 1408 est illustré sur la figure III. 13.

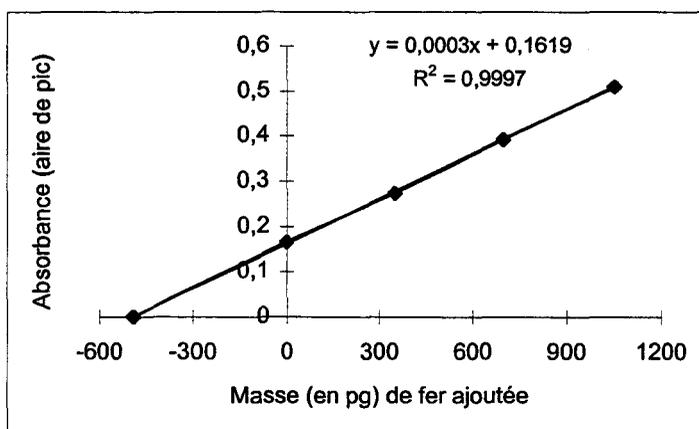


Figure III. 13 : droite d'étalonnage par ajouts dosés de fer sur l'échantillon SPF 1408.

## 2. STANDARD EN MILIEU CALGON/ACETONE

La teneur en calgon/acétone de la solution de standard de fer est la même que celle utilisée pour la préparation de l'échantillon. Les résultats obtenus après les trois ajouts dosés (pente en u. a.  $\text{pg}^{-1}$ , écart type sur la pente, coefficient de régression linéaire, concentrations en fer déterminées avec un intervalle de confiance de 95%) sont présentés dans le tableau III. 6.

	Eau	SPF 1370 ( $\approx 13\text{ppm}$ )	SPF 1408 ( $\approx 35\text{ppm}$ )	CLDD 1167 ( $\approx 44\text{ppm}$ )
Pente $\cdot 10^{-4}$	3,4	3,0	3,2	3,7
écart type $\cdot 10^{-4}$	0,07	0,02	0,09	0,22
Coeff. de régression	0,999	0,999	0,999	0,996
[Fe] en ppm avec un intervalle de 95%		[13,4-13,9]	[35,2-38,7]	[31,4-43,1]

*Tableau III. 6 : résultats obtenus pour les 3 pigments par 3 ajouts d'un standard préparé dans le même milieu que l'échantillon.*

Les pentes obtenues sont légèrement plus faibles que celles du paragraphe IV précédent, car ces essais ont été réalisés à partir de fours différents et qui n'ont pas la même sensibilité en fonction de leur usure.

Si l'on compare les pentes des ajouts dosés en milieu acide effectués sur les échantillons et sur de l'eau (tableau III. 5), on constate à nouveau que la pente des ajouts dosés reste légèrement inférieure à celle de l'étalonnage classique. Ceci est également vérifié en milieu calgon/acétone (tableau III. 6) sauf peut-être (car l'écart type sur la pente est important) pour l'échantillon CLDD 1167.

Quel que soit l'échantillon analysé, les pentes des droites obtenues par la technique des ajouts dosés en milieu calgon/acétone et acide sont semblables. Le mélange calgon/acétone utilisé pour la préparation des slurries ne perturbe pas l'atomisation du fer : on peut alors préparer de façon classique la solution standard, c'est à dire en milieu légèrement acidifié. La justesse des résultats par ajouts dosés est la même en milieu acide et en milieu calgon/acétone. Les concentrations déterminées par la méthode des slurries sont comparables aux résultats obtenus après minéralisation des échantillons. Toutes ces valeurs sont résumées au paragraphe G.

## VI. CONCLUSION

Le dosage du fer présent dans le dioxyde de titane par la méthode des slurries a été réalisé sur trois échantillons. La préparation du slurry avant analyse est rapide et facile à mettre en oeuvre par simple ajout, sur une quantité définie de pigment d'un dispersant (mélange calgon/acétone). La suspension obtenue est stable et homogène. Les teneurs en fer des échantillons varient d'une dizaine de ppm à plusieurs dizaines de ppm. Pour améliorer la justesse du dosage, il est nécessaire d'avoir recours à une méthode d'étalonnage par ajouts dosés. Cette dernière pourra avoir lieu sur un seul échantillon, car la matrice est la même pour chaque solide.

Cette technique de dosage sera validée grâce à la comparaison des résultats obtenus par la méthode des slurries et par une attaque totale du solide, puis analyse au four (paragraphe G).

La fidélité du dosage du fer dans une matrice de dioxyde de titane par la technique des slurries a été définie au paragraphe I. 2 lors du test de répétabilité de la mesure de l'absorbance d'un slurry : elle est de 6,3 % pour un niveau de concentration en fer de 13ppm. Cette valeur est en général supérieure à celle d'une solution standard de même concentration en analyte ; pour un slurry, on peut s'attendre à une répétabilité comprise entre 1 et 15 %.

La justesse de l'analyse n'a pu être calculée étant donné que nous ne possédons pas d'étalons de référence pour ce type de solide.

La sensibilité de la méthode a été étudiée à travers trois performances analytiques : la limite de détection, la limite de détermination et la masse caractéristique. La limite de détection est définie comme étant la concentration d'analyte qui produit un signal égal à environ trois fois (en fonction du niveau d'acceptabilité de l'erreur analytique) l'écart type sur la mesure d'un échantillon dont la teneur est proche de zéro. La limite de détermination correspond à la plus faible concentration pouvant être raisonnablement déterminée dans la matrice envisagée ( $\text{rsd} \leq 10\%$ ) ; elle est égale à environ trois fois la limite de détection. La masse caractéristique a été définie au paragraphe C I. 2 b.

Ces performances analytiques sont respectivement de  $1,7 \mu\text{g. l}^{-1}$ ,  $5,6 \mu\text{g. l}^{-1}$  ( $v = 10 \mu\text{l}$ ) et  $17,4 \pm 0,9 \text{ pg}$  ( $n=6$ ) pour une solution étalon. Pour un échantillon de slurry (concentration  $1 \text{ g. l}^{-1}$  ; volume d'injection  $20 \mu\text{l}$ ), tel que le SPF 1370, qui contient la plus faible teneur en analyte, les limites de détection et de détermination sont égales à  $0,8 \mu\text{g. g}^{-1}$  et  $2,8 \mu\text{g. g}^{-1}$ . De plus faibles valeurs peuvent être obtenues en augmentant la concentration du slurry ainsi que le volume d'injection de l'échantillon.

## **D. DOSAGE DU CUIVRE DANS UN PIGMENT PAR LA METHODE DES SLURRIES**

### **I. PROGRAMME ELECTROTHERMIQUE**

#### **1. PARAMETRES INSTRUMENTAUX ET ANALYTIQUES**

Ce sont les mêmes que ceux pour le dosage du fer, sauf en ce qui concerne les caractéristiques de la lampe à cathode creuse dont voici les paramètres :

- longueur d'onde : 324,8 nm
- largeur de fente : 0,7 nm
- courant de lampe : 15 mA

Les solutions standards de cuivre sont préparées à partir d'une solution commerciale (1000 mg. l<sup>-1</sup>; Tritisol, Merck), diluée de façon adéquate et acidifiée à 0,2 % (v/v) avec de l'acide nitrique (65 %, p. a., Merck).

#### **2. OPTIMISATION DU PROGRAMME ELECTROTHERMIQUE**

Les températures optimales de pyrolyse et d'atomisation ont été obtenues de la même façon que pour le dosage du fer. Les courbes d'évolution de l'absorbance du cuivre en fonction des différentes températures sont données en annexe III. 2.

Le programme électrothermique que nous proposons pour le dosage du cuivre est le suivant :

Etape	Température (°C)	Temps de montée (s)	Palier (s)	Flux d'argon (ml.min <sup>-1</sup> )	Lecture
1	110	10	20	250	non
2	130	10	30	250	non
3	700	10	20	250	non
4	2300	0	3	0	oui
5	2600	1	3	250	non

*Tableau III. 7 : programme électrothermique pour le dosage du cuivre.*

La détermination de la précision du dosage a été réalisée en effectuant un test de répétabilité sur l'échantillon de slurry qui contient la plus faible quantité d'analyte (SPF 1370 ; [Cu]=0,9 ppm ; concentration 20 g. l<sup>-1</sup> ; volume d'injection 20 µl) à partir de 10 mesures successives de l'absorbance du signal d'atomisation de l'analyte : elle est de 4,2 % pour ce niveau de concentration en cuivre.

## II. CHOIX DE LA METHODE D'ETALONNAGE

Les échantillons de pigment que nous avons dosés sont les mêmes que ceux de l'étude précédente pour l'analyse du fer. Leurs teneurs en cuivre ont été déterminées par absorption atomique au four, après minéralisation du solide, et sont de (cf. paragraphe G) :

[Cu] = 0,9 ± 0,02 ppm ; n=10 (pour le SPF 1370)

[Cu] = 1,5 ± 0,03 ppm ; n=10 (pour le SPF 1408)

[Cu] = 2,0 ± 0,02 ppm ; n=10 (pour le CLDD 1167).

*Ces teneurs en cuivre ne sont pas des valeurs certifiées.*

La concentration en slurries est de 20 g. l<sup>-1</sup> (la linéarité de l'absorbance a été vérifiée pour ce domaine plus élevé de concentration). Le dioxyde de titane est mis en suspension de la même façon que précédemment à l'aide du mélange calgon/acétone.

Le volume d'échantillon injecté dans l'atomiseur est de 20 µl. Les 3 ajouts dosés de cuivre

sur la matrice ou sur l'eau ont été réalisés en fonction de la teneur initiale en analyte de l'échantillon. La solution standard servant aux ajouts dosés a été préparé en milieu légèrement acide (0,2 % (v/v) HNO<sub>3</sub>).

Les pentes des droites obtenues lors d'une calibration avec des solutions standards (étalonnage directe) et par la méthode des ajouts dosés sont données dans le tableau II. 8. Entre parenthèses, est présentée la concentration en cuivre de l'échantillon, calculée après calibration.

<i>AJOUTS DOSES</i>			<i>SOLUTIONS STANDARDS</i>		
pentes (en u. a. pg <sup>1</sup> ) : × 10 <sup>-4</sup>			pentes (en u. a. pg <sup>-1</sup> ) : × 10 <sup>-4</sup>		
<i>SPF 1370</i> (≈0,9 ppm)	<i>SPF 1408</i> (≈1,5 ppm)	<i>CLDD 1167</i> (≈2,0 ppm)	<i>SPF 1370</i>	<i>SPF 1408</i>	<i>CLDD 1167</i>
1,0 (0,7 ppm)	1,1 (1,0 ppm)	1,2 (1,4 ppm)	1,1		
			(0,6 ppm)	(1,0 ppm)	(1,6 ppm)
1,2 (0,5 ppm)	1,4 (0,8 ppm)	1,4 (1,2 ppm)	1,3		
			(0,5 ppm)	(0,8 ppm)	(1,3 ppm)
1,1 (0,5 ppm)	1,5 (0,6 ppm)	1,2 (1,3 ppm)	1,1		
			(0,5 ppm)	(0,8 ppm)	(1,3 ppm)
1,2 (0,3 ppm)	1,2 (1,0 ppm)	1,2 (1,6 ppm)	1,1		
			(0,3 ppm)	(1,2 ppm)	(1,6 ppm)

*Tableau III. 8 : comparaison des pentes des droites obtenues par les deux modes de calibration. Entre parenthèses sont données les concentrations en ppm de Cu déterminées après calibration.*

Les pentes déterminées pour chaque échantillon lors de la méthode des ajouts dosés sont comparables, ce qui montre que l'effet de matrice est le même pour chaque solide. Nous avons ensuite effectué la moyenne des pentes obtenues par les deux méthodes de calibration :

- ajouts dosés : pente = 1,2. 10<sup>-4</sup> (σ = 1,4. 10<sup>-5</sup> ; n=12)
- méthode directe : pente = 1,1. 10<sup>-4</sup> (σ = 1,0. 10<sup>-5</sup> ; n=4).

Les pentes de ces droites ne sont pas significativement différentes. On peut donc procéder par étalonnage direct pour doser le cuivre présent dans le pigment. Cependant, si l'on s'intéresse aux concentrations en cuivre des échantillons de slurry calculées après calibration,

on ne retrouve pas les teneurs en cuivre annoncées lors de la minéralisation des solides. Il semblerait que l'on n'atomise pas la totalité de l'analyte (environ 1/3), sûrement le cuivre le plus facilement labile et donc probablement le cuivre présent dans l'enrobage du pigment et non celui piégé dans la maille de  $\text{TiO}_2$ . L'échantillon SPF 1370 est celui parmi les trois pigments dosés qui comporte le moins d'enrobage (environ 0,16 %). Dans ce cas, on ne devrait pas pouvoir doser le cuivre dans cet échantillon, puisque l'analyte est principalement dans la maille du solide ; or ceci n'est pas vérifié. Nous nous sommes alors intéressés plus particulièrement aux échantillons ne contenant pas d'enrobage minéral : ce sont les échantillons de décharges calcinateurs.

### III. DOSAGE DU CUIVRE DANS DES DECHARGES CALCINATEURS

Les décharges ne contiennent pas d'enrobage minéral : le cuivre est donc présent uniquement dans la maille de  $\text{TiO}_2$ . On ne devrait donc pas pouvoir doser l'analyte, ce qui expliquerait les faibles teneurs en cuivre obtenues par la méthode des slurries dans le cas d'échantillons de pigment. Les essais ont porté sur deux échantillons de grade FC provenant du calcinateur 1. Les concentrations en cuivre obtenues, après minéralisation du solide puis dosage par SAAE, sont :

DCI/1 : 1,7 ppm en cuivre

DCI/2 : 2,5 ppm en cuivre.

*Ces concentrations ne sont pas des valeurs certifiées.*

Nous avons procédé de la même façon que précédemment par étalonnage avec trois ajouts dosés sur l'échantillon. Seuls deux essais ont été effectués sur chaque solide, car les résultats ne sont pas très probants. Nous obtenons, en effet :

DCI/1 : 1,1 ppm / 0,7 ppm en cuivre

DCI/2 : 1,2 ppm / 1,2 ppm en cuivre.

Les concentrations en cuivre déterminées par la méthode des slurries restent inférieures à celles trouvées par SAAE après minéralisation du solide. Nous voyons grâce à l'analyse des échantillons de décharges calcinateurs que nous dosons tout de même une partie du cuivre présent dans la maille de  $\text{TiO}_2$ . Il faut alors trouver un moyen de "libérer" davantage le cuivre

piégé dans le solide. Nous avons décidé d'effectuer une prédigestion acide de l'échantillon avant analyse pour essayer de mettre en solution l'analyte afin d'améliorer la justesse du dosage (cf. paragraphe B III 2c).

#### IV. ESSAIS D'UNE PREDIGESTION ACIDE DE L'ECHANTILLON

##### 1. PREDIGESTION AVEC DE L'ACIDE NITRIQUE CONCENTRE

D'après HOENIG et al (1991), une prédigestion de l'échantillon à l'aide d'acide nitrique concentré permettrait la mise en solution de certains éléments et faciliterait alors le dosage par la méthode des slurries des matrices complexes.

La procédure est la suivante : 3 % (v/v) d'acide nitrique (65 %, p. a., Merck) est ajouté directement sur le pigment (1g), puis le "mélange" solide / liquide est laissé au repos pendant une nuit. On complète ensuite avec de l'eau jusqu'à 50 ml. Les absorbances, mesurées en aire de pic, du *surnageant et du slurry* pour les échantillons de décharges calcinateurs et de pigments précédents sont données dans les tableaux III. 9, 10, 11, 12 et 13. Le surnageant est la solution obtenue après sédimentation du slurry et la teneur en analyte mesurée correspond alors à la quantité de l'élément qui a été mise en solution grâce à l'acide nitrique et aux ultrasons. Cette solution, ainsi que les particules de slurry insolubles, est ensuite réagitée puis analysée, c'est-à-dire que l'on mesure l'absorbance du slurry et du surnageant.

Trois ajouts dosés de cuivre préparés avec 3 % (v/v) d'acide nitrique ont été réalisés sur chaque échantillon. Les pentes de la calibration (en u. a.  $\text{pg}^{-1}$ ) ainsi obtenue sont également présentées dans les tableaux. Nous avons effectué 3 mesures successives d'absorbance pour l'échantillon et les différents ajouts.

	DCI/1 (1,7 ppm)	
	Surnageant	Slurry
Absorbance	0,040 ( $\sigma = 0,003$ )	0,080 ( $\sigma = 0,006$ )
Pente $\times 10^{-4}$		3,3
[Cu] en ppm		2,1

Tableau III. 9 : résultats (Absorbance, pente, [Cu]) pour l'échantillon DCI/1 lors d'une prédigestion avec  $\text{HNO}_3$ .

	<b>DCI/2 (2,5 ppm)</b>	
	<b>Surnageant</b>	<b>Slurry</b>
Absorbance	0,028 ( $\sigma = 0,002$ )	0,055 ( $\sigma = 0,005$ )
Pente $\times 10^{-4}$		3,8
[Cu] en ppm		1,2

Tableau III. 10 : résultats (Absorbance, pente, [Cu]) pour l'échantillon DCI/2 lors d'une prédigestion avec  $HNO_3$ .

	<b>SPF 1370 (0,9 ppm)</b>	
	<b>Surnageant</b>	<b>Slurry</b>
Absorbance	0,009 ( $\sigma = 0,002$ )	0,022 ( $\sigma = 0,003$ )
Pente $\times 10^{-4}$		3,9
[Cu] en ppm		0,5

Tableau III. 11 : résultats (Absorbance, pente, [Cu]) pour l'échantillon SPF 1370 lors d'une prédigestion avec  $HNO_3$ .

	<b>SPF 1408 (1,5 ppm)</b>	
	<b>Surnageant</b>	<b>Slurry</b>
Absorbance	0,025 ( $\sigma = 0,003$ )	0,070 ( $\sigma = 0,003$ )
Pente $\times 10^{-4}$		3,0
[Cu] en ppm		2,1

Tableau III. 12 : résultats (Absorbance, pente, [Cu]) pour l'échantillon SPF 1408 lors d'une prédigestion avec  $HNO_3$ .

	<b>CLDD 1167 (2,0 ppm)</b>	
	<b>Surnageant</b>	<b>Slurry</b>
Absorbance	0,033 ( $\sigma = 0,002$ )	0,070 ( $\sigma = 0,005$ )
Pente $\times 10^{-4}$		4,1
[Cu] en ppm		1,5

Tableau III. 13 : résultats (Absorbance, pente, [Cu]) pour l'échantillon CLDD 1167 lors d'une prédigestion avec  $HNO_3$ .

On constate que, pour tous les échantillons prédigérés avec de l'acide nitrique concentré, une partie du cuivre se trouve mobilisée en solution grâce à l'action de l'acide. Environ la moitié du cuivre par rapport à la mesure de l'absorbance du même slurry remélangé, est extraite du solide. Par prédigestion acide, on facilite le dosage du cuivre par la méthode des slurries, puisqu'on est amené par cette technique à l'analyse d'une solution acide (et nécessairement homogène) dans laquelle on aurait, pour plus de sécurité, laissé et redispersé les résidus insolubles d'une attaque acide incomplète. Cependant, les concentrations en cuivre finales obtenues pour la plupart des échantillons ne sont toujours pas comparables à celles après minéralisation totale du solide, même avec la méthode de prédigestion acide.

Les résultats ne sont toujours pas satisfaisants, aussi avons nous tenté un autre type de digestion, par ajout d'acide fluorhydrique, qui est peut-être plus adéquate à la digestion d'échantillon de dioxyde de titane. Il s'agit de vérifier en premier lieu si l'on améliore l'extraction, en dépit du fait que l'objectif initial était de supprimer l'utilisation de cet acide.

D'autre part, une photo par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur l'échantillon SPF 1408 digéré avec de l'acide nitrique. Elle est présentée au paragraphe suivant (photo III. 4 b) afin de comparer les deux types d'attaque.

## 2. PREDIGESTION AVEC DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE CONCENTRE

La procédure est la même que précédemment en remplaçant l'acide nitrique par 3 % (v/v) d'acide fluorhydrique concentré (48 %, p. a., Prolabo) pour les échantillons et les solutions standards.

Les résultats sont donnés dans les tableaux III. 14 et III. 15 dans le cas d'un échantillon de décharge calcinateur et de pigment.

	DCI/2 (1,7 ppm)	
	Surnageant	Slurry
Absorbance	0,033 ( $\sigma = 0,003$ )	0,035 ( $\sigma = 0,003$ )
Pente $\times 10^{-4}$		3,3
[Cu] en ppm		1,7

Tableau III. 14 : résultats (Absorbance, pente, [Cu]) pour l'échantillon DCI/2 lors d'une prédigestion avec HF.

SPF 1408 (1,5 ppm)		
	Surnageant	Slurry
Absorbance	0,025 ( $\sigma = 0,003$ )	0,033 ( $\sigma = 0,003$ )
Pente $\times 10^{-4}$		4,3
[Cu] en ppm		1,4

Tableau III. 15 : résultats (Absorbance, pente, [Cu]) pour l'échantillon SPF 1408 lors d'une prédigestion avec HF.

Les valeurs des absorbances du signal du surnageant et celles du slurry préparé dans l'acide fluorhydrique sont pratiquement identiques, ce qui montre que le cuivre dosé dans le slurry est celui qui a été extrait par l'acide et qui se trouve en solution.

Ces concentrations sont de l'ordre de grandeur de celles souhaitées, et on pourrait alors supposer qu'on arrive à solubiliser en grande partie l'oxyde de titane, qui se transformerait alors en  $TiF_4$  ce qui faciliterait le dosage du cuivre par élimination de la matrice. Nous avons alors réalisé des spectres Infra-Rouge de l'échantillon de pigment SPF 1408 brut, puis prédigéré avec de l'acide fluorhydrique. Ce dernier a été rincé plusieurs fois avec de l'eau afin de ne pas détériorer l'appareil de mesure, puis séché sous vide. Les spectres IR des deux solides sont illustrés sur la figure III. 14 (page suivante). Ils ont été obtenus à partir du spectromètre Infra-Rouge BRUKER à transformée de Fourier de type Vector 22.

D'autre part, les spectres IR théoriques (« Infrared Spectra of Inorganic Compounds » ; NYQUIST R. A. et KAGEL R. O. ) de  $TiO_2$  et de  $TiF_4$  sont présentés sur les figures III. 16 et 17. Leur principale différence se situe au niveau de la longueur d'onde  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

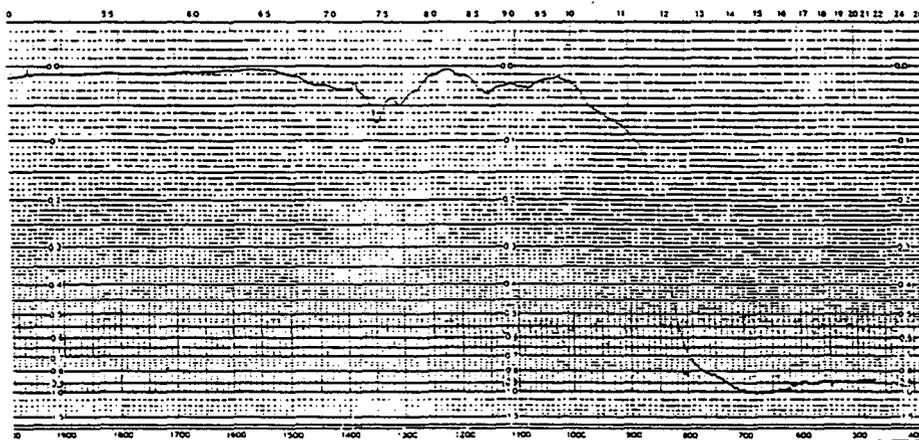


Figure III. 16 : spectre IR théorique de  $TiO_2$ .

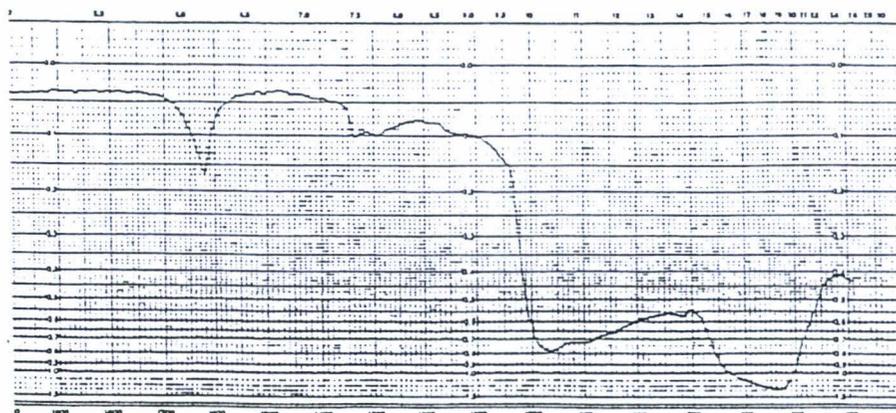


Figure III. 17 : spectre IR théorique de  $TiF_4$ .

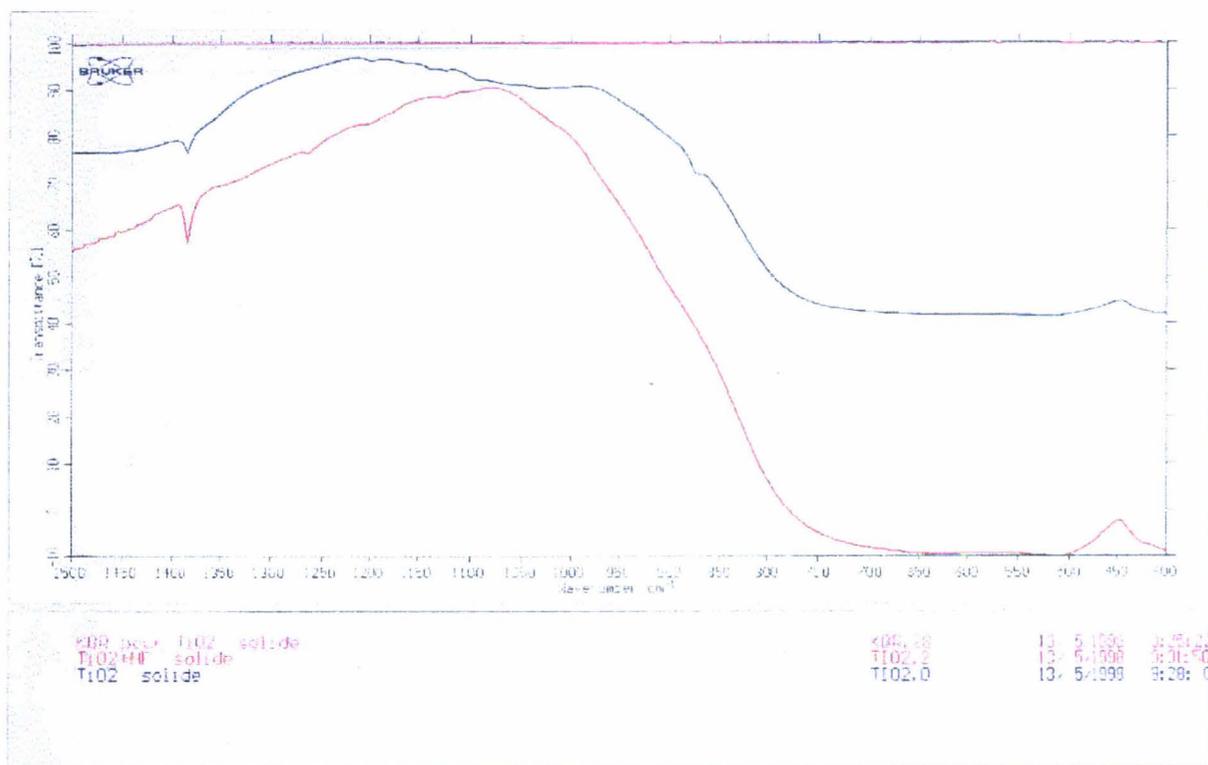


Figure III. 14 : spectres Infra-Rouge de l'échantillon SPF 1408 brut et digéré avec HF.

Le spectre IR de l'échantillon SPF 1408 brut correspond bien au spectre théorique de  $TiO_2$ . Par contre, la présence de  $TiF_4$  après digestion n'est pas probante au niveau du spectre obtenu. L'attaque acide sur les échantillons n'est pas totale et on peut alors supposer que l'acide fluorhydrique à froid ne minéralise pas entièrement le dioxyde de titane, mais que seule une partie, probablement l'enrobage du pigment, est attaquée. Cependant cette attaque est plus puissante que celle réalisée avec l'acide nitrique (cf. paragraphe IV 1), puisque la

totalité du cuivre est extraite par la première méthode et se retrouve au niveau du surnageant.

D'autre part, les photos III. 4 a, b et c, réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), illustrent l'effet de l'acide nitrique et fluorhydrique sur les grains de l'échantillon SPF 1408. Elles sont présentées sur la page suivante.

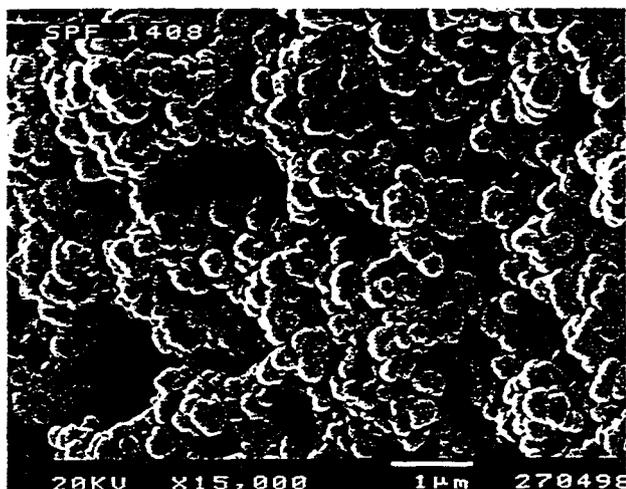
On peut voir à nouveau à partir de ces trois clichés que l'attaque acide (nitrique ou fluorhydrique) tend à diviser le solide et les agrégats sont alors moins nombreux. Il est certain que les acides fluorhydrique et nitrique attaquent une partie de la surface des grains du dioxyde de titane et donc solubilisent plus ou moins l'enrobage du pigment. Après attaque acide, il semble y avoir une modification de l'allure des grains, qui apparaissent alors moins sphériques. La forme des grains paraît plus arrondie lorsqu'il n'y a pas eu de prédigestion acide.

Cette attaque acide modifie la morphologie des grains du solide : il y a réaction entre l'acide et la surface des grains du dioxyde de titane. La prédigestion est plus efficace lorsque l'on utilise l'acide fluorhydrique plutôt que l'acide nitrique, car son pouvoir de solubilisation du dioxyde de titane est plus intense, ce qui facilite alors le dosage du cuivre par élimination d'une partie de la matrice.

Nous venons de voir qu'il est certain qu'une prédigestion acide (nitrique ou fluorhydrique) de l'échantillon facilite le dosage du cuivre dans un pigment. Les essais réalisés le prouvent. Cependant, cette étape n'avait pas été nécessaire lors du dosage du fer, qui ne présente pourtant pas de différence avec le cuivre, vis à vis de sa répartition dans le solide.

Il semblerait, que lors du dosage du cuivre, nous soyons encore gênés par un résidu de matrice lors de l'étape d'atomisation, ce qui pourrait expliquer les faibles concentrations déterminées. En effet, au niveau des tubes utilisés pour le dosage, on constate qu'un dépôt s'est produit sur la plate-forme provenant sûrement d'un résidu trop important de matrice. Le programme électrothermique a donc été modifié.

a)



b)



c)

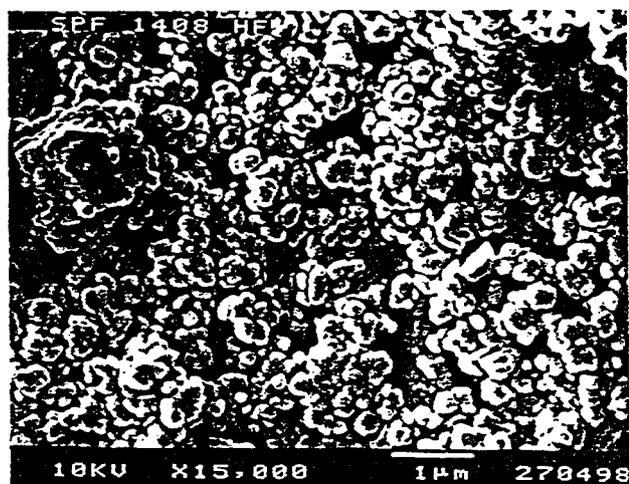


Photo III. 4 a, b, et c : microphotographie MEB de l'échantillon SPF 1408

a) sans prédigestion

b) prédigestion HNO<sub>3</sub>

c) prédigestion HF.

## V. MODIFICATION DU PROGRAMME ELECTROTHERMIQUE

De nouveaux dosages pour la détermination du cuivre dans un pigment par la méthode des slurries ont été réalisés. Nous avons alors décidé d'optimiser à nouveau le programme électrothermique, mais cette fois-ci à partir de l'analyse d'un échantillon de slurry, bien que le programme précédent (cf. paragraphe I 2) avait déjà été appliqué à l'échantillon SPF 1370 et le profil des pics et la répétabilité des signaux obtenus avaient alors été satisfaisants.

En premier lieu, nous avons ajouté à l'échantillon un volume de 5  $\mu\text{l}$  d'un mélange de modificateurs Pd (à la concentration de 2 g.  $\text{l}^{-1}$ ) et  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (à la concentration de 1 g.  $\text{l}^{-1}$ ), afin de s'assurer qu'il n'y a pas de perte d'analyte pendant les différentes étapes de chauffage. Cet ajout nous a permis d'augmenter la température de pyrolyse à 1000  $^\circ\text{C}$ , mais l'absorbance des slurries n'a pas significativement évolué et les concentrations en cuivre déterminées demeurent inférieures à celles obtenues après minéralisation du solide. Cette augmentation de température ne peut pas décomposer la matrice de dioxyde de titane, étant donné le caractère réfractaire du solide. Nous avons alors étudié l'influence de la température d'atomisation sur le signal d'absorbance d'un échantillon de slurry. La figure III. 18 illustre la comparaison entre les signaux d'un échantillon de slurry et du standard en cuivre utilisé pour l'optimisation des paramètres thermiques (cf. paragraphe I 2) en fonction de la température d'atomisation.

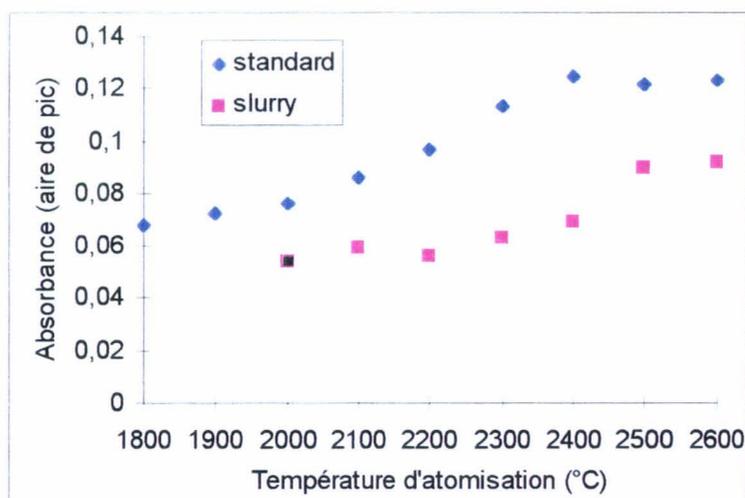


Figure III. 18 : évolution des absorbances du signal d'un échantillon de slurry et d'un standard en fonction de la température d'atomisation.

On constate alors que l'évolution des signaux du slurry et du standard en fonction de la température d'atomisation sont légèrement différents et que l'on atteint un maximum d'absorbance, en ce qui concerne le slurry, pour une température de 2500 °C, contrairement au signal du standard de cuivre pour lequel ce maximum est déjà observé à 2300 °C. A une température plus élevée de 2500 °C, on facilite alors l'atomisation du cuivre présent dans le pigment. Nous avons donc adopté une nouvelle température d'atomisation de 2500 °C, qui semble optimale pour le dosage de slurries et qui ne modifie pas le signal du standard. Nous avons alors réalisé de nouveaux dosages.

L'échantillon analysé est le CLDD 1167, qui contient la plus grande quantité de cuivre ([Cu]=2,0 ppm). Le slurry est préparé dans 3 milieux différents et de la façon suivante :

- 1 g de pigment + mélange calgon/acétone → dilution dans 50 ml d'eau
- 1 g de pigment + 1,5 ml HNO<sub>3</sub> → digestion nuit → dilution dans 50 ml d'eau
- 1 g de pigment + 1,5 ml HF → digestion nuit → dilution dans 50 ml d'eau

La solution standard de cuivre servant aux 3 ajouts dosés est préparée dans le même milieu que l'échantillon analysé.

Les résultats obtenus (pente en u. a. pg<sup>-1</sup>, écart type sur la pente, coefficient de régression linéaire, concentrations en cuivre de l'échantillon déterminées avec un intervalle de confiance de 95%) sont donnés dans le tableau III. 16. Trois mesures par SAAE ont été réalisées pour l'échantillon et pour chaque ajout.

Préparation SLURRY	pas de slurry	calgon / acétone	calgon / acétone	prédigestion HNO <sub>3</sub>	prédigestion HF
Préparation STANDARD	calgon / acétone	calgon / acétone	HNO <sub>3</sub> 0,2% (v/v)	HNO <sub>3</sub> 3% (v/v)	HF 3% (v/v)
Pente *10 <sup>-4</sup>	2,0	2,5	2,5	1,3	2,5
écart type *10 <sup>-4</sup>	0,01	0,04	0,07	0,06	0,06
Coeff. de régression	0,999	0,999	0,999	0,997	0,999
[Cu] en ppm avec un intervalle de 95%		[1,7-1,8]	[1,9-2,3]	[1,9-2,3]	[2,2-2,5]

Tableau III. 16 : résultats pour l'échantillon CLDD 1167 ([Cu] = 2,0ppm).

Les pentes des droites obtenues par ajouts dosés ne peuvent être que difficilement comparées à celles des paragraphes précédents, car les essais ont été effectués un autre jour et dépendent de la sensibilité du four utilisé.

Les concentrations déterminées pour chaque type de slurry (avec ou sans prédigestion) et en fonction du milieu dans lequel est préparée la solution standard servant aux ajouts dosés sont très satisfaisantes. L'augmentation de la température d'atomisation à 2500 °C a facilité l'atomisation de l'analyte de l'échantillon de slurry.

Nous avons alors doser les deux autres pigments.

Les résultats obtenus (pente en u. a.  $\text{pg}^{-1}$ , écart type sur la pente, coefficient de régression linéaire, concentrations en cuivre de l'échantillon déterminées avec un intervalle de confiance de 95%) sont donnés dans le tableau III. 17. Trois mesures par SAAE ont été réalisées pour l'échantillon et pour chaque ajout. L'incertitude sur la concentration a été déterminée à partir de celle de la pente d'étalonnage obtenue par la méthode des ajouts dosés.

Echantillon	SPF 1408 ≈ 1,5ppm	SPF 1408 ≈ 1,5ppm	SPF 1370 ≈ 0,9ppm	SPF 1370 ≈ 0,9ppm	eau	eau
Préparation STANDARD	calgon / acétone	HNO <sub>3</sub> 0,2%(v/v)	calgon / acétone	HNO <sub>3</sub> 0,2%(v/v)	calgon / acétone	HNO <sub>3</sub> 0,2%(v/v)
Pente *10 <sup>-4</sup>	2,8	2,5	2,5	2,3	2,5	2,5
écart type *10 <sup>-4</sup>	0,04	0,04	0,14	0,02	0,02	0,03
Coeff. de régression	0,999	0,999	0,995	0,999	0,999	0,999
[Cu] en ppm avec un intervalle de 95%	[1,2-1,3]	[1,4-1,5]	[0,7-0,9]	[0,80-0,83]		

*Tableau III. 17 : résultats pour les échantillons SPF 1370 et SPF 1408 en fonction de la préparation de la solution servant aux ajouts dosés.*

Les pentes des droites obtenues, suivant le milieu dans lequel est préparé le standard servant aux ajouts dosés, sont comparables entre elles, que ce soit sur un échantillon de slurry ou sur de l'eau. Les coefficients de régression linéaire sont très bons. Dans tous les cas, les concentrations en cuivre déterminées par la méthode des slurries sont en accord avec celles

obtenues après minéralisation des échantillons.

Un exemple de droites d'étalonnage obtenues par ajouts dosés de cuivre, à partir de standards préparés dans les deux milieux (calgon/acétone et acide nitrique), sur l'échantillon SPF 1408 est illustré sur la figure III. 19.

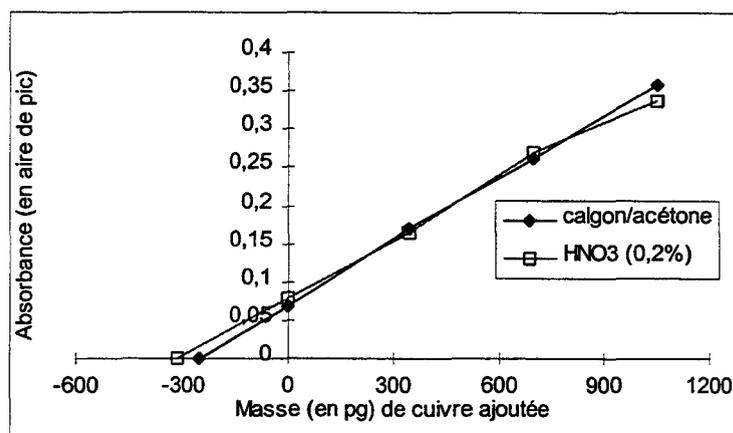


Figure III. 19 : droites d'étalonnage par ajouts dosés de cuivre sur l'échantillon SPF 1408.

## VI. CONCLUSION

Le dosage du cuivre par la méthode des slurries a été réalisé sur trois échantillons de pigment. Les concentrations en cuivre déterminées sont de quelques ppm. Nous avons rencontré des problèmes au niveau de l'atomisation du cuivre, ce qui nous empêchait alors de doser la totalité du cuivre présent dans les échantillons. La température de pyrolyse n'a pas été modifiée car on ne peut envisager de décomposer la matrice de titane sans perte de l'analyte ; par contre, une augmentation de la température d'atomisation a facilité l'atomisation du cuivre et a amélioré significativement la justesse des analyses.

La technique de dosage sera validée grâce à la comparaison des résultats obtenus par la méthode des slurries et par une attaque totale du solide puis analyse au four (paragraphe G).

La sensibilité de la méthode a été étudiée à travers les trois paramètres définis lors du dosage du fer et qui sont : la limite de détection, la limite de détermination et la masse caractéristique. Elles sont respectivement de  $1,1 \mu\text{g. l}^{-1}$ ,  $3,4 \mu\text{g. l}^{-1}$  ( $v = 20 \mu\text{l}$ ) et  $20,3 \pm 1,1 \text{ pg}$  ( $n=10$ ). Pour un échantillon de slurry (concentration  $20 \text{ g. l}^{-1}$  ; volume d'injection  $20 \mu\text{l}$ ), tel que le SPF 1370, qui contient la plus faible teneur en analyte, les limites de détection et de détermination sont égales à  $0,05 \mu\text{g. g}^{-1}$  et  $0,2 \mu\text{g. g}^{-1}$ .

## E. DOSAGE DU MANGANESE PAR LA METHODE DES SLURRIES

Le dosage par la méthode des slurries du manganèse présent dans les échantillons de pigment a été réalisé en procédant de la même façon que pour le fer et le cuivre. Les paramètres instrumentaux et analytiques, les courbes de détermination des températures optimales de pyrolyse et d'atomisation, ainsi que le programme électrothermique sont donnés en annexe III. 3.

Les trois échantillons dosés sont les mêmes que précédemment ; leur teneur en manganèse est égale à (cf. paragraphe G) :

[Mn] =  $0,1 \pm 0,01$  ppm ; n=10 (pour le SPF 1370)

[Mn] =  $0,3 \pm 0,01$  ppm ; n=10 (pour le SPF 1408)

[Mn] =  $0,5 \pm 0,02$  ppm ; n=10 (pour le CLDD 1167).

*Ces teneurs en manganèse ne sont pas des valeurs certifiées.*

Les résultats obtenus (pente en u. a.  $\text{pg}^{-1}$ , écart type sur la pente, coefficient de régression linéaire, concentrations en manganèse de l'échantillon déterminées avec un intervalle de confiance de 95%) sont donnés dans le tableau III. 18. Trois mesures ont été effectuées par SAAE pour l'échantillon et pour chaque ajout.

Le volume d'échantillon injecté est de 20  $\mu\text{l}$ . La concentration en slurry est de 10 g.  $\text{l}^{-1}$  (la linéarité de l'absorbance a été vérifiée pour ce niveau de concentration). Les premiers essais ont porté sur l'échantillon SPF 1408 avec ou sans prédigestion acide du solide.

Préparation SLURRY	pas de slurry	calgon / acétone	calgon / acétone	prédigestion $\text{HNO}_3$
Préparation STANDARD	calgon / acétone	calgon / acétone	$\text{HNO}_3$ 0,2% (v/v)	$\text{HNO}_3$ 3% (v/v)
Pente $\cdot 10^{-4}$	2,2	1,4	2,2	3,7
écart type $\cdot 10^{-4}$	0,02	0,05	0,05	0,02
Coeff. de régression	0,999	0,999	0,999	0,998
[Mn] en ppm avec un intervalle de 95%		[0,5-0,7]	[0,4-0,5]	[0,40-0,44]

Tableau III. 18 : résultats obtenus pour l'échantillon SPF 1408 ([Mn] = 0,3ppm) en fonction de la préparation de l'échantillon et du standard.

Il est difficile de comparer les pentes des droites entre elles car les essais ont eu lieu à des dates différentes.

Il semble qu'il y ait une meilleure justesse des résultats, par rapport à ceux obtenus après minéralisation du solide, dans le cas du standard préparé en milieu acide et servant aux ajouts dosés.

Nous avons donc réalisé le dosage des autres échantillons dans ces conditions. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux III. 19 (concernant l'échantillon SPF 1370) et III. 20 (concernant les échantillons SPF 1408 et CLDD 1167).

	Eau	SPF 1370 ( $\approx 0,1\text{ppm}$ )	SPF 1370 ( $\approx 0,1\text{ppm}$ )	SPF 1370 ( $\approx 0,1\text{ppm}$ )
Pente $\cdot 10^{-4}$	5,6	5,7	4,9	4,8
écart type $\cdot 10^{-4}$	0,1	0,23	0,03	0,16
Coeff. de régression	0,999	0,999	0,999	0,998
[Mn] en ppm avec un intervalle de 95%		[0,07-0,08]	[0,11-0,12]	[0,09-0,10]

Tableau III. 19 : résultats obtenus par 3 ajouts d'un standard préparé dans  $\text{HNO}_3$  (0.2% (v/v)).

	CLDD 1167 ( $\approx 0,5\text{ppm}$ )	CLDD 1167 ( $\approx 0,5\text{ppm}$ )	CLDD 1167 ( $\approx 0,5\text{ppm}$ )	SPF 1408 ( $\approx 0,3\text{ppm}$ )
Pente $\cdot 10^{-4}$	5,5	5,6	5,7	6,3
écart type $\cdot 10^{-4}$	0,16	0,06	0,02	0,09
Coeff. de régression	0,999	0,999	0,999	0,999
[Mn] en ppm avec un intervalle 95%	[0,7-0,8]	[0,8-0,9]	[0,69-0,72]	[0,4-0,5]

Tableau III. 20 : résultats obtenus par 3 ajouts d'un standard préparé dans  $\text{HNO}_3$  (0.2% (v/v)).

Un exemple de droite d'étalonnage obtenue par ajouts dosés de manganèse sur l'échantillon CLDD 1167 est illustré sur la figure III. 20.

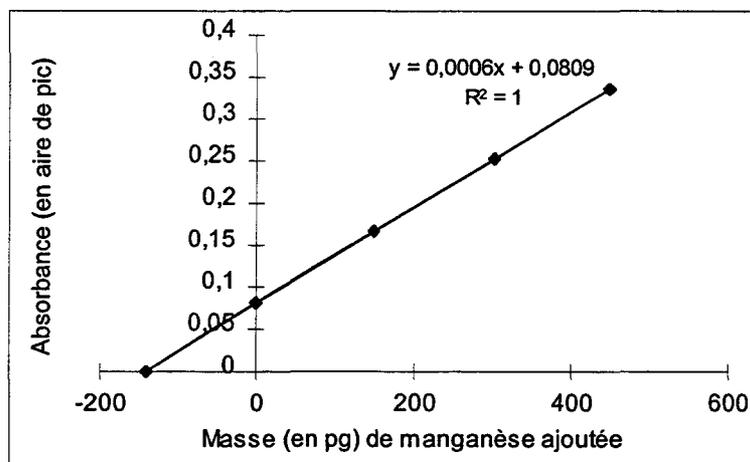


Figure III. 20 : droite d'étalonnage par ajouts dosés de manganèse sur l'échantillon CLDD 1167.

Les résultats obtenus, en tenant compte de la dispersion possible des concentrations des échantillons, sont satisfaisants. Les concentrations des échantillons SPF 1370 et CLDD 1167 déterminées par la méthode des slurries restent cependant supérieures à celles obtenues par minéralisation du solide, mais le niveau de concentration dosé pour les échantillons est proche de la limite de détermination calculée ci-dessous.

La technique de dosage sera validée grâce à la comparaison des résultats obtenus par la méthode des slurries et par une attaque totale du solide puis analyse au four (paragraphe H).

La fidélité du dosage du manganèse par la technique des slurries a été calculée à partir du test de répétabilité de la mesure de l'absorbance d'un échantillon de slurry (concentration 10 g. l<sup>-1</sup> ; v = 20 µl) présentant la plus faible teneur en analyte (SPF 1370 ; [Mn]=0,1ppm) : elle est de 4,9 % pour ce niveau de concentration de manganèse.

La sensibilité de la méthode a été étudiée à travers trois paramètres : la limite de détection, la limite de détermination et la masse caractéristique. Elles sont respectivement de 0,5 µg. l<sup>-1</sup>, 1,5 µg. l<sup>-1</sup> (v=20 µl) et 9,2 ± 0,6 pg (n=9). Pour un échantillon de slurry (concentration 10 g.l<sup>-1</sup> ; volume d'injection 20 µl), les limites de détection et de détermination sont égales à 0,05 µg. g<sup>-1</sup> et 0,15 µg. g<sup>-1</sup>. De plus faibles valeurs peuvent être obtenues en augmentant la concentration du slurry ainsi que le volume d'injection de l'échantillon.

## F. DOSAGE DU CHROME PAR LA METHODE DES SLURRIES

Le dosage par la méthode des slurries du chrome présent dans les échantillons de pigment a été réalisé en procédant de la même façon que pour le fer, le cuivre et le manganèse.

Les paramètres instrumentaux et analytiques, les courbes de détermination des températures optimales de pyrolyse et d'atomisation, ainsi que le programme électrothermique sont donnés en annexe III. 4.

Les trois échantillons dosés sont les mêmes que précédemment ; leur teneur en chrome est égale à (cf. paragraphe G) :

$$[\text{Cr}] = 1,2 \pm 0,06 \text{ ppm ; } n=6 \text{ (pour le SPF 1370)}$$

$$[\text{Cr}] = 3,2 \pm 0,08 \text{ ppm ; } n=10 \text{ (pour le SPF 1408)}$$

$$[\text{Cr}] = 1,6 \pm 0,06 \text{ ppm ; } n=7 \text{ (pour le CLDD 1167).}$$

*Ces teneurs en chrome ne sont pas des valeurs certifiées.*

Les résultats obtenus (pente en u. a.  $\text{pg}^{-1}$ , écart type sur la pente, coefficient de régression linéaire, concentrations en chrome de l'échantillon déterminées avec un intervalle de confiance de 95%) sont donnés dans les tableaux III. 21 et III. 22. Trois mesures ont été effectuées par SAAE pour l'échantillon et pour chaque ajout.

Les échantillons sont préparés en milieu calgon/acétone. La solution de standard de chrome servant aux ajouts dosés est légèrement acidifiée (0.2% (v/v)  $\text{HNO}_3$ ). Le volume d'échantillon est de 10  $\mu\text{l}$  ou 20  $\mu\text{l}$ .

	Eau	SPF 1370 ( $\approx 1,2\text{ppm}$ )	SPF 1370 ( $\approx 1,2\text{ppm}$ )
Pente $\cdot 10^{-4}$	3,7	4,2	3,9
écart type $\cdot 10^{-4}$	0,09	0,2	0,01
Coeff. de régression	0,999	0,998	0,999
[Cr] en ppm avec un intervalle de 95%		[0,9-1,1]	[1,0-1,1]

Tableau III. 21 : résultats obtenus par 3 ajouts d'un standard préparé dans  $\text{HNO}_3$  (0.2% (v/v)).

	SPF 1408 ( $\approx 3,2\text{ppm}$ )	SPF 1408 ( $\approx 3,2\text{ppm}$ )	SPF 1408 ( $\approx 3,2\text{ppm}$ )	CLDD 1167 ( $\approx 1,6\text{ppm}$ )	CLDD 1167 ( $\approx 1,6\text{ppm}$ )
Pente $\cdot 10^{-4}$	3,1	3,4	1,6	3,9	4,0
écart type $\cdot 10^{-4}$	0,18	0,01	0,03	0,2	0,11
Coeff. de régression	0,999	0,998	0,999	0,996	0,999
[Cr] en ppm avec un intervalle de 95%	[2,6-3,1]	[2,2-2,6]	[3,87-3,94]	[1,7-2,1]	[1,1-1,4]

Tableau III. 22 : résultats obtenus par 3 ajouts d'un standard préparé dans  $\text{HNO}_3$  (0.2% (v/v)).

L'une des pentes obtenues par ajouts dosés de chrome sur l'échantillon SPF 1408 a une valeur très faible par rapport aux autres ; ceci est sûrement le résultat d'un four de mauvaise qualité.

Quel que soit l'échantillon analysé, les concentrations en chrome déterminées par la méthode des slurries sont en accord avec les teneurs obtenues après minéralisation du solide, mais il existe cependant une dispersion assez importante des résultats, notamment pour l'échantillon SPF 1408.

La technique de dosage sera validée grâce à la comparaison des résultats obtenus par la méthode des slurries et par une attaque totale du solide puis analyse au four (paragraphe G).

La fidélité du dosage du chrome par la technique des slurries a été calculée à partir du test de répétabilité de la mesure de l'absorbance de l'échantillon de slurry (SPF 1370 ; [Cr]=1,2ppm) présentant la plus faible teneur en analyte : elle est de 3,7 % pour ce niveau de concentration en chrome.

La sensibilité de la méthode a été étudiée à travers trois paramètres : la limite de détection, la limite de détermination et la masse caractéristique. Elles sont respectivement de  $1,1 \mu\text{g. l}^{-1}$ ,  $3,6 \mu\text{g. l}^{-1}$  ( $v=10 \mu\text{l}$ ) et  $10,7 \pm 0,6 \text{ pg}$  ( $n=7$ ). Pour un échantillon de slurry (concentration  $10 \text{ g. l}^{-1}$  ; volume d'injection  $10 \mu\text{l}$ ), les limites de détection et de détermination sont égales à  $0,1 \mu\text{g. g}^{-1}$  et  $0,4 \mu\text{g. g}^{-1}$ .

## **G. VALIDATION DE LA METHODE DES SLURRIES**

Nous avons réalisé le dosage après minéralisation de l'échantillon, des éléments fer, cuivre, chrome et manganèse par Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique (SAAE) sur les 3 pigments SPF 1370, SPF 1408 et CLDD 1167. Ces analyses ont été effectuées afin de connaître la dispersion des concentrations de ces échantillons et ainsi pouvoir valider ou non, les résultats obtenus par la méthode des slurries.

### **I. PROTOCOLE DE MINERALISATION**

Les échantillons de pigment sont minéralisés de la façon suivante : on pèse 1 g de solide dans un bécher en téflon, on ajoute 20 ml d'acide fluorhydrique (48 %, p. a., Prolabo) puis on réalise l'attaque sur une plaque réglée à 200 °C. La solution est évaporée jusqu'à un volume d'environ 3 ml, puis diluée dans une fiole jaugée de 100 ml. On effectue un blanc avec les réactifs utilisés. Le dosage se fait par SAAE. Les différents standards sont réalisés en milieu acide fluorhydrique (3 % (v/v)).

### **II. CONDITIONS OPERATOIRES**

Le spectromètre d'absorption atomique est le modèle 4110ZL (Perkin-Elmer) avec correction Zeeman longitudinal, déjà utilisé pour le développement de la méthode des slurries. Les conditions analytiques pour chaque élément (longueur d'onde, programme électrothermique, ... ) sont résumées dans les pages en annexe III. 5. Elles ont été déterminées par la société Tioxide Europe SA.

### **III. RESULTATS ET CONCLUSION**

Nous avons réalisé 10 attaques de chaque pigment et effectué 3 mesures par SAAE pour chaque attaque. Tous les résultats sont présentés dans les tableaux donnés en annexe III. 5, sauf dans le cas du dosage du chrome, pour l'échantillon SPF 1370, pour lequel la première

calibration effectuée était insatisfaisante. Les autres résultats manquants sont dus à une valeur de r.s.d. (pour 3 mesures) trop élevée (le test de Cochran pour un intervalle de confiance de 95% a été appliqué pour ôter ces concentrations). En ce qui concernent certaines valeurs qui peuvent paraître aberrantes (concentrations en Fe de 16 et 19 ppm pour le SPF 1370, par exemple), nous avons appliqué le test de Dixon, mais sans succès.

Les attaques pour chaque échantillon sont reproductibles et ne reflètent pas d'inhomogénéité dans les solides. Les mesures par SAAE sont fidèles.

Les concentrations en fer, en cuivre, en manganèse et en chrome déterminées par les deux méthodes d'analyse (après minéralisation du solide et par la technique des slurries) sont données dans les tableaux III. 23, 24, 25 et 26 suivants.

	[Fe] en ppm	
	minéralisation	slurry
<b>SPF 1370</b>	13 ( $\sigma = 1,6$ ) $n=10$	11 ( $\sigma = 1,8$ ) $n=5$
<b>SPF 1408</b>	35 ( $\sigma = 1,1$ ) $n=10$	32 ( $\sigma = 3,6$ ) $n=6$
<b>CLDD 1167</b>	44 ( $\sigma = 1,3$ ) $n=10$	41 ( $\sigma = 7,8$ ) $n=5$

Tableau III. 23 : comparaison des concentrations en fer déterminées par les deux méthodes.

	[Cu] en ppm	
	minéralisation	slurry
<b>SPF 1370</b>	0,9 ( $\sigma = 0,02$ ) $n=10$	0,8 ( $\sigma = 0,03$ ) $n=2$
<b>SPF 1408</b>	1,5 ( $\sigma = 0,03$ ) $n=10$	1,2 ( $\sigma = 0,20$ ) $n=2$
<b>CLDD 1167</b>	2,0 ( $\sigma = 0,02$ ) $n=10$	2,0 ( $\sigma = 0,23$ ) $n=5$

Tableau III. 24 : comparaison des concentrations en cuivre déterminées par les deux méthodes.

	[Mn] en ppm	
	minéralisation	slurry
<b>SPF 1370</b>	0,1 ( $\sigma = 0,01$ ) $n=10$	0,1 ( $\sigma = 0,02$ ) $n=2$
<b>SPF 1408</b>	0,3 ( $\sigma = 0,01$ ) $n=10$	0,5 ( $\sigma = 0,07$ ) $n=4$
<b>CLDD 1167</b>	0,5 ( $\sigma = 0,02$ ) $n=10$	0,8 ( $\sigma = 0,06$ ) $n=3$

Tableau III. 25 : comparaison des concentrations en manganèse déterminées par les deux méthodes.

	[Cr] en ppm	
	minéralisation	slurry
<b>SPF 1370</b>	1,2 ( $\sigma = 0,06$ ) $n=6$	1,0 ( $\sigma = 0,05$ ) $n=2$
<b>SPF 1408</b>	3,2 ( $\sigma = 0,08$ ) $n=10$	3,0 ( $\sigma = 0,63$ ) $n=3$
<b>CLDD 1167</b>	1,6 ( $\sigma = 0,06$ ) $n=7$	1,2 ( $\sigma = 0,65$ ) $n=2$

Tableau III. 26 : comparaison des concentrations en chrome déterminées par les deux méthodes.

Pour certains éléments, notamment le chrome, seuls deux dosages ont été réalisés par échantillon et l'étendue des résultats montre qu'il aurait été nécessaire d'effectuer d'autres mesures de la concentration en analyte, mais à travers ces quelques valeurs, nous voulions tout d'abord vérifier la concordance des deux méthodes.

La validité de la méthode des slurries, que nous venons de développer pour les éléments Fe, Cu, Cr et Mn présents dans le dioxyde de titane, est vérifiée en comparant les concentrations en analyte obtenues par cette technique à celles déterminées après minéralisation du solide et analyse par SAAE. Les tableaux III. 23, 24, 25 et 26 indiquent que la justesse et la fidélité des résultats sont satisfaisantes en vue de l'objectif initial de l'étude,

qui était de développer une méthode d'analyse rapide, facile à mettre en œuvre, supprimant l'étape de mise en solution à l'acide fluorhydrique et permettant de mesurer la présence de 10 ppm de fer, de 1 ppm de cuivre et de chrome, supplémentaires par rapport aux valeurs habituellement attendues. On peut remarquer toutefois que la fidélité de la méthode des slurries est moins bonne que celle après attaque du solide. Les écarts-types pour chaque élément dosé sont plus élevés, car l'analyse directe de solide présente encore quelques faiblesses au niveau de l'échantillonnage (incertitudes sur le volume d'échantillon prélevé et injecté, sur le nombre de particules dans ce volume et importance de la distribution de la taille des particules).

Cependant, l'analyse de slurries par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique demeure une méthode très attractive, de par sa rapidité d'échantillonnage, pour le dosage des éléments en traces présents dans le dioxyde de titane, et ses performances analytiques en terme de sensibilité sont largement équivalentes à celles déterminées après minéralisation du solide.

## BIBLIOGRAPHIE

ARRUDA M. A. Z., GALLEGO M. et VALCARCEL M., 1997. Automated preparation of milk dessert slurries for the determination of trace amounts of aluminium by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **10** : 55-59.

BENDICHO C. et DE LOOS-VOLLEGREGT M. T. C., 1991. Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **6** : 353-374.

BERMEJO-BARRERA P., LORENZO-ALONSO M. J., ABOAL-SOMOZA M., BERMEJO-BARRERA A., 1994. Determination of arsenic in mussels by slurry sampling and electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). *Mikrochimica Acta*, **117** : 49-64.

BERMEJO-BARRERA P., MOREDA-PINEIRO J., MOREDA-PINEIRO A. et BERMEJO-BARRERA A., 1994. Palladium as a chemical modifier for the determination of mercury in marine sediment slurries by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **296** : 181-193.

BERMEJO-BARRERA P., MOREDA-PINEIRO J., MOREDA-PINEIRO A. et BERMEJO-BARRERA A., 1997. Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, cadmium and manganese in human hair samples using rapid atomizer programs. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** : 301-306.

BRADY D. V., MONTALVO J. G., GLOWACKI G. et PISCIOTTA A., 1974. Direct determination of zinc in sea-bottom sediments by carbon tube atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **70** : 448-452.

BRADY D. V., MONTALVO J. G., JUNG J. et CURRAN R. A., 1974. Direct determination of lead in plant leaves via graphite furnace atomic absorption. *Atomic Absorption Newsletter*, **13** : 118-119.

CILISSEN A., 1992. Validité de l'analyse robotisée de solides en suspension et des programmes courts en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. Travail de fin d'étude. Institut des industries de fermentation. Institut Meurice chimie. Institut supérieur industriel. 53pp.

EPSTEIN M. S., CARNRICK G. R., SLAVIN W. et MILLER-IHLI N. J., 1989. Automated slurry sample introduction for analysis of a river sediment by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*, **61** : 1414-1419.

FAGIOLI F., LANDI S., LOCATELLI C. et BIGHI C., 1986. Determination of lead and cadmium in small amounts of biological material by graphite furnace atomic absorption spectroscopy with sampling of carbonaceous slurry. *Atomic Spectroscopy*, **7** : 49-51.

FULLER C. W. et THOMPSON I., 1977. Novel sampling system for the direct analysis of powders by atomic absorption spectrometry. *Analyst*, **102** : 141-143.

FULLER C. W., HUTTON R. C. et PRESTON B., 1981. Comparison of flame, electrothermal and inductively coupled plasma atomisation techniques for the direct analysis of slurries. *Analyst*, **106** : 913-920.

GARCIA I. L. et CORDOBA M. H., 1989. Fast determination of lead in commercial iron oxide pigments by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a slurry technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **4** : 701-704.

HINDS M. W., JACKSON K. W. et NEWMAN A. P., 1985. Electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry with the direct introduction of slurries. Determination of trace metal in soil. *Analyst*, **110** : 947-950.

HOENIG M. et DUPIRE S., 1980. Influence des matrices complexes sur la détermination des éléments en trace par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme. I : le fond continu. *Analisis*, **8** : 16-22.

HOENIG M. et DUPIRE S., 1980. Influence des matrices complexes sur la détermination des éléments en trace par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme. II : détermination de l'arsenic et de l'antimoine dans les végétaux. *Analisis*, **8** : 153-158.

HOENIG M. et KERSABIEC A. M., 1989. L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique. *Editeurs Masson*. 296pp.

HOENIG M. et VAN HOEYWEGHEN P., 1986. Alternative to solid sampling for trace metals determination by platform electrothermal atomic absorption spectrometry : direct dispensing of powdered samples suspended in liquid medium. *Analytical Chemistry*, **58** : 2614-2617.

HOENIG M., REGNIER P. et CHOU L., 1991. Determination of the high aluminium content in suspended matter samples collected in natural waters by slurry sampling-electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **6** : 273-275.

HOENIG M., REGNIER P. et CHOU L., 1991. Dosage direct d'éléments majeurs dans les matières en suspension des eaux d'estuaires et marines par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. *Analisis*, **19** : 163-168.

JACKSON K. W. et NEWMAN A. P., 1983. Determination of lead in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry with the direct introduction of slurries. *Analyst*, **108** : 261-264.

JANUZZI G. S. B., KRUG F. J. et ARRUDA M. A. Z., 1997. Application of the slurry technique to the determination of selenium in fish samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** : 375-378.

JORDAN P., IVES J. M., CARNRICK G. R. et SLAVIN W., 1989. Manganese determination in biological materials using fast automated slurry sampling and GFAAS. *Atomic Spectroscopy*, 10 : 165-168.

LYNCH S. et LITTLEJOHN D., 1989. Palladium as a chemical modifier for the determination of lead in food slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4 : 157-161.

MAJIDI V. et HOLCOMBE J. A., 1990. Error analysis for sampling of slurries : sedimentation errors. *Spectrochimica Acta*, 45B : 753-761.

MILLER-IHLI N. J., 1987. Federation of analytical chemistry and spectroscopy societies meeting. 355pp.

MILLER-IHLI N. J., 1989. Automated ultrasonic mixing accessory for slurry sampling into a graphite furnace atomic absorption spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4 : 295-297.

ROMERO DE NAVARRO X., 1996. Possibilités et limitations de l'étalonnage interne en spectrométrie d'émission plasma (ICP). *Thèse de doctorat*. Université Claude Bernard. Lyon I. 121pp.

SLAVIN W., CARNRICK G. R., MANNING D. C. et PRUSZKOWSKA E., 1983. Recent experiences with the stabilized temperature platform furnace and zeeman background correction. *Atomic Spectroscopy*, 4 : 69-86.

STEPHEN S. C., LITTLEJOHN D. et OTTAWAY J. M., 1985. Evaluation of a slurry technique for the determination of lead in spinach by electrothermal atomic-absorption spectrometry. *Analyst*, 110 : 1147-1157.

TAKUWA D. T., SAWULA G., WITEBOE G. et LUND W., 1997. Determination of cobalt, nickel and copper in flowers, leaves, stem and roots of plants using ultrasonic slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** : 849-854.

TSALEV D. L., SLAVEYKOVA V. I. et MANDJUKOV P. B., 1990. Chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta*, **13** : 225-274.

## **CHAPITRE IV**

### **METHODES COMPLEMENTAIRES**

Ce dernier chapitre s'attache à développer deux méthodes complémentaires de l'analyse directe de solides qui font appel à la Spectrométrie d'Emission Atomique utilisant un Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES).

L'avantage de l'ICP est sa capacité à déterminer un très grand nombre d'éléments très rapidement, avec un faible niveau d'interférences physico-chimiques.

Généralement, l'introduction de l'échantillon dans le plasma se fait par nébulisation pneumatique d'une solution. Néanmoins, de nombreux travaux ont été menés avec l'objectif d'introduire directement des solides. Dans notre cas, deux voies ont été explorées : l'introduction, d'une part, d'échantillons de dioxyde de titane mis en suspension dans un liquide (méthode des *slurries*) et d'autre part, de particules d'échantillons de co-produits après *ablation par laser*. Cette dernière méthode n'a fait l'objet que de quelques essais, mais est l'occasion de démontrer le potentiel de ce couplage en matière d'analyse quantitative.

L'analyse par spectrométrie d'émission atomique utilisant un plasma à couplage inductif (ICP-AES), peut représenter une alternative très attractive à l'application des slurries, car l'avantage de cette technique, par rapport à celle par absorption atomique électrothermique (SAAE), est qu'elle offre la possibilité d'analyses automatiques **multi-élémentaires** avec une très grande gamme de linéarité dynamique sur plusieurs ordres de grandeur.

D'un autre côté, les problèmes en ICP associés à l'introduction de l'échantillon sous la forme de suspensions sont tout à fait différents de ceux rencontrés en SAAE, pour laquelle la totalité de l'échantillon introduit est volatilisé durant l'étape d'atomisation. En ICP-AES, seulement une petite quantité d'échantillon atteint le plasma, due à une faible efficacité des systèmes de nébulisation. Cependant, avec l'amélioration des technologies plasma (nouvelle géométrie des torches, nébuliseur V-Groove, chambre de nébulisation avec faible volume intérieur, ... ), on peut s'attendre à de meilleures perspectives pour l'analyse de slurries.

## **A. DOSAGE DES SLURRIES PAR ICP-AES**

### **I. INSTRUMENTATION**

Le dosage des slurries par ICP-AES a été réalisé sur le spectromètre Varian Liberty Series II. Le plasma est aligné horizontalement (visée axiale). Les conditions opératoires de l'ICP sont données dans le tableau IV. 1.

Le spectromètre ICP est équipé d'un monochromateur comme système dispersif, isolant une seule raie d'analyse à la fois et travaillant de façon séquentielle.

Le nébuliseur V-groove a été utilisé afin de s'affranchir des problèmes de bouchage encourus lors de l'analyse de slurries. Le liquide à nébuliser s'écoule dans le fond d'un dièdre vertical. Le gaz de nébulisation arrive au milieu de ce dièdre par un orifice de petit diamètre (< 300  $\mu\text{m}$ ) sous une pression élevée. Dans ce type de nébuliseur, le liquide n'est pas aspiré par effet Venturi, mais apporté par une pompe péristaltique.

---

Générateur HF	40,86 MHz ; piloté par quartz
Puissance (kW)	de 0,8 à 1,5
Torche	horizontale
Diamètre injecteur	1,5 mm
Débit plasmagène	15 l. min <sup>-1</sup>
Débit auxiliaire	0,75 l. min <sup>-1</sup>
Nébuliseur	Varian V-groove
Pression nébuliseur	de 200 à 300 kPa
Chambre de nébulisation	cyclone ; Sturman-Master
Vitesse de la pompe (rpm)	15 (soit 2 ml. min <sup>-1</sup> pour l'échantillon)
PMT (V)	650
Temps d'intégration (s)	de 1 à 3 (selon l'élément)
Nombre de mesures	3
Correction du bruit de fond	mode polynomial

---

*Tableau IV. 1 : conditions opératoires de l'ICP.*

## II. CONDITIONS ANALYTIQUES

### 1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'eau utilisée pour la préparation des différentes solutions (slurries, standards, dilutions) est de très grande pureté (résistivité supérieure à 18,2 MΩ. cm). Elle est obtenue à partir d'un système de purification Milli-Q (Millipore) alimenté par de l'eau déionisée.

Les échantillons analysés sont les trois standards internes de dioxyde de titane (SPF 1370, 1408 et CLDD 1167), qui ont déjà été dosés par SAAE dans le chapitre précédent, et d'autres pigments servant à l'échantillonnage pour les clients. Une masse définie de solide (de 40 à 400 mg) est pesée, puis placée dans un bécher en nalgène ; le slurry est ensuite mis en suspension avec de l'eau jusqu'à un volume de 50 ml. La concentration du slurry varie alors de 0,5 à 8 g. l<sup>-1</sup> de pigment.

Afin d'assurer l'homogénéité des échantillons et éviter la sédimentation des particules, les slurries sont placés sous agitation magnétique pendant toute la durée des mesures.

## 2. LONGUEURS D'ONDE

Le tableau IV. 2 présente les longueurs d'onde auxquelles les éléments ont été étudiés. Ces longueurs d'onde ont été choisies en fonction de leur sensibilité en vue de l'analyse de traces métalliques et de manière à ce qu'elles ne subissent pas de perturbations spectrales provoquées par les raies de la matrice de titane. Les énergies d'excitation, de première ionisation et la somme des énergies de ces longueurs d'onde sont également données dans ce tableau.

Élément	Longueur d'onde	Nature de la raie	E ionis. (eV)	E excit. (eV)	E ion.+E exc. (eV)
Al	396,152	atomique		3,14	
Ca	393,366	ionique	6,11	3,15	9,26
Fe	259,940	ionique	7,87	4,77	12,64
K	766,490	atomique		1,62	
Mg	279,553	ionique	7,65	4,43	12,08
Mg	280,270	ionique	7,65	4,42	12,07
Mg	285,213	atomique		4,35	
P	213,618	atomique		7,21	
Sb	217,581	atomique		5,70	
Sb	231,147	atomique		5,36	
Si	251,611	atomique		4,95	
Ti	318,409	ionique	6,82	3,89	10,71
Zn	213,856	atomique		5,80	
Zr	343,823	ionique	6,84	3,61	10,45

Tableau IV. 2 : longueurs d'onde, énergies d'ionisation et d'excitation des éléments analysés.

L'étude a été réalisée sur des raies ioniques ou raies II (pour les éléments Ca, Fe, Mg, Zr et Ti) et sur des raies atomiques ou raies I (pour les éléments Al, K, Mg, P, Sb, Si et Zn).

Seuls les éléments majeurs présents dans le dioxyde de titane à des concentrations de plusieurs centaines de ppm ont été dosés par ICP-AES ; les autres éléments tels que le

chrome, le cuivre et le manganèse, qui avaient déjà été analysés par SAAE, n'ont pu être détectés par cette technique, les intensités des signaux mesurés restant trop faibles et proches de la détection limite.

### 3. ROBUSTESSE DU PLASMA

Bien que le plasma du type ICP ait la réputation d'être peu sensible aux effets de matrice, la littérature a amplement prouvé que ces effets pouvaient être observés sous certaines conditions opératoires. La notion de robustesse a été ainsi introduite : un plasma est robuste lorsqu'un changement des conditions opératoires ou une variation de la composition de la matrice ne modifie pas l'efficacité du transfert d'énergie du plasma vers l'échantillon. Par conditions opératoires, on inclut principalement la puissance du générateur Haute Fréquence et le débit d'aérosol. Par changement de la composition de la matrice, on entend une variation de la concentration des éléments majeurs ou des acides présents dans la solution.

Il s'agit de vérifier que les conditions opératoires fixées correspondent à des processus efficaces d'atomisation, d'excitation et d'ionisation, c'est-à-dire que l'élément analysé atteint une température axiale très proche de celle du plasma, température obtenue en l'absence d'injection d'aérosol. Cependant, une mesure absolue de cette température reste très difficile à effectuer (POUSSEL, 1989), aussi MERMET (1989) propose une méthode indirecte, basée sur l'étude du rapport des intensités d'une raie ionique (raie II) sur une raie atomique (raie I). Parmi les éléments possibles, le magnésium est choisi avec la sélection des raies Mg II (280,270 nm) et Mg I (285,213 nm). Les conditions de robustesse dans un plasma correspondent alors à des valeurs de Mg II/ Mg I supérieures à 8 (ROMERO DE NAVARRO, 1996). Ce rapport est très sensible à la puissance du générateur HF et au débit de gaz d'aérosol (POUSSEL et al, 1993).

## III. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE L'ICP

L'étude de la littérature montre que les principales causes affectant la répétabilité et la justesse de l'analyse par ICP sont :

- la modification du transfert d'énergie du plasma vers l'échantillon
- la variation dans l'efficacité du système d'introduction de l'échantillon.

Le transfert d'énergie du plasma vers l'échantillon dépend de la puissance du générateur HF, de la présence de gaz moléculaires due à la dissociation de l'eau, de la quantité d'eau sous forme d'aérosol et de vapeur, du débit du gaz aérosol et du diamètre intérieur de l'injecteur. Ces deux derniers paramètres fixent en fait la vitesse du gaz aérosol à la sortie de l'injecteur et donc le temps de séjour de l'échantillon dans le plasma (ROMERO DE NAVARRO X., 1996).

La variation du transport de l'aérosol est souvent due à un changement de densité et de caractéristique de l'aérosol.

C'est pourquoi, étant données les origines des causes de dérive en ICP, nous avons étudié les effets de la puissance incidente (simulation de la variation du transfert d'énergie) et du débit de gaz d'aérosol (action à la fois sur le transfert et sur la quantité d'échantillon) sur les signaux d'émission. FERNANDEZ et al (1994) ont montré que ces effets pouvaient être minimisés par une optimisation des paramètres du plasma.

## 1. INFLUENCE DE LA PUISSANCE DU GENERATEUR

La puissance du générateur HF intervient sur la quantité d'énergie qui est transférée au plasma, et donc sur la densité électronique de ce dernier. L'utilisation d'une puissance élevée (1500 W) augmentera les signaux d'émission atomique, mais il y aura également augmentation du bruit intrinsèque lié à une densité plus élevée et donc une désexcitation plus importante des électrons. Inversement, l'utilisation d'une faible puissance (750 W) est optimale en terme de rapports signaux / fonds, mais dans ce cas, le plasma est nettement moins robuste. Il y a donc un compromis à trouver.

Les conditions opératoires sont celles décrites dans le tableau IV. 1. La pression du nébuliseur est fixée à 200 kPa. Nous avons alors suivi l'évolution de l'intensité du signal d'un échantillon de slurry de dioxyde de titane à la concentration de 2 g. l<sup>-1</sup> en fonction de la puissance du générateur. L'intensité a été normée pour une puissance de 1000 W.

Les conditions optimales du plasma ne peuvent être déduites qu'à partir des raies ioniques dont le comportement d'ensemble peut être corrélé aux propriétés spectrales des raies ; ceci n'est jamais vérifié dans le cas des raies atomiques qui ont un comportement complexe lors de la variation des paramètres instrumentaux.

Il est évident qu'une variation de la puissance sous des conditions robustes et non robustes

du plasma n'aura pas la même influence sur le comportement des raies ioniques. Des conditions opératoires conduisant à une non robustesse du plasma perturbent non seulement les phénomènes d'atomisation mais également les phénomènes d'excitation, au moins au delà d'une certaine énergie. Ces phénomènes sont complexes et la contribution de l'étape d'atomisation, souvent négligée dans les modélisations du plasma, joue un rôle important dans l'intensité de la raie.

L'étude du rapport Mg II/Mg I en fonction de la puissance du générateur (figure IV. 1) montre que les conditions de robustesse sont vérifiées pour une puissance supérieure ou égale à 900 W. Nous sommes donc dans un cas favorable de processus efficaces d'atomisation, d'excitation et d'ionisation, et il s'agit alors de déterminer la puissance optimale qui nous permet d'obtenir le maximum de sensibilité.

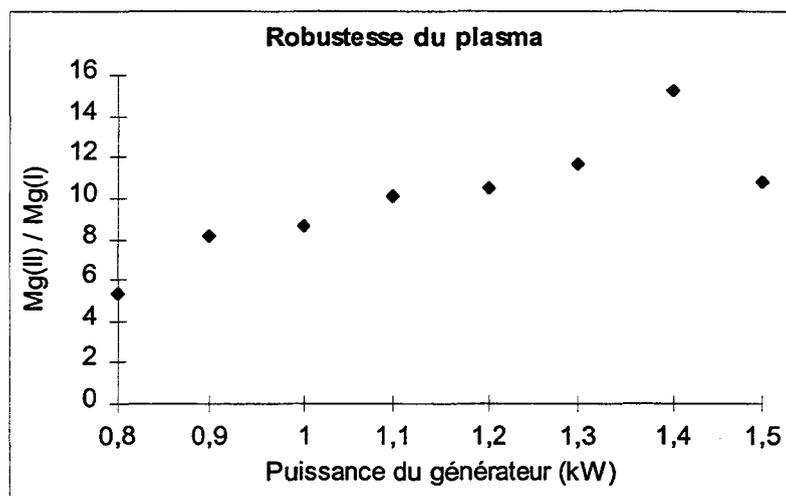
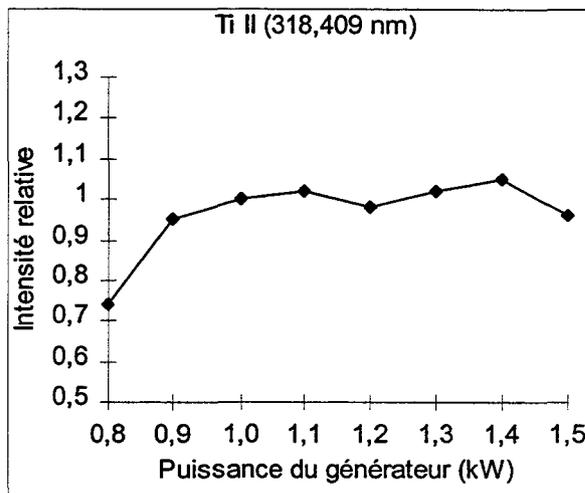
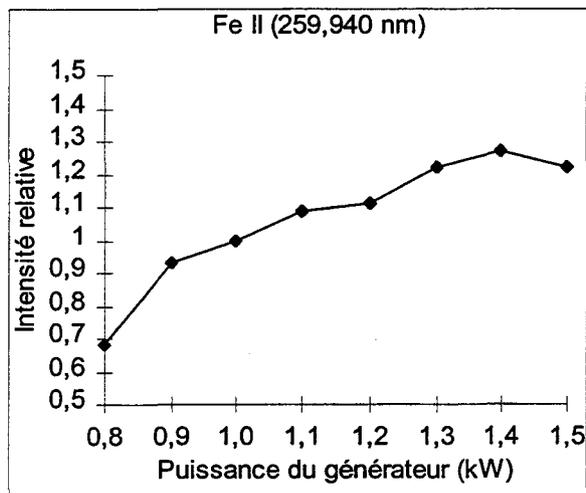


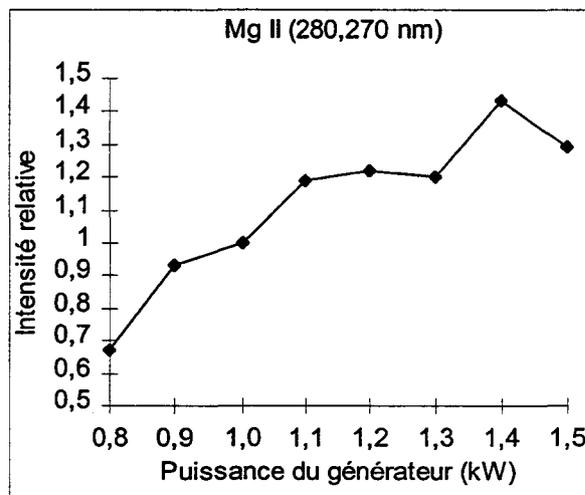
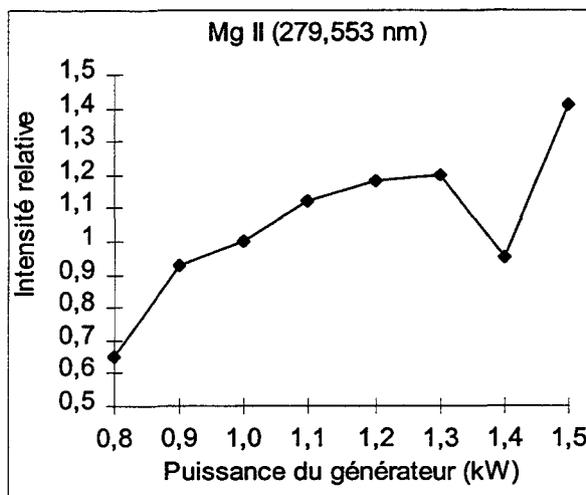
Figure IV. 1 : évolution de la robustesse du plasma en fonction de la puissance du générateur.

Les effets de la puissance du générateur sur l'intensité du signal d'émission des raies ioniques (Fe ; Mg 279,553 et 280,270 nm ; Ti) sont illustrés sur les figures IV. 2, 3, 4 et 5. Pour les éléments Fe et Mg, l'intensité relative du signal augmente d'un facteur égal à environ 2 lorsque la puissance du générateur passe de 800 à 1500 W. Ce comportement est typique des raies ioniques (BRENNER et al, 1997). L'augmentation de l'intensité est beaucoup moins visible dans le cas du titane, ce qui est logique puisque la raie est de plus faible énergie : le signal atteint vite un palier dès 1000 W. La puissance du générateur n'influence que faiblement le signal d'émission de la matrice.

A 1400 W, on constate une cassure du signal d'émission du magnésium, pour les deux raies choisies, qui peut être attribuée à un changement de caractéristique du plasma ; la valeur du rapport Mg II/Mg I est anormalement élevée à cette puissance (cf. figure IV. 1). Pour la raie Mg (279,553), il s'agit sans doute d'un « accident » puisque les deux raies auraient du se comporter de la même façon (même énergie).

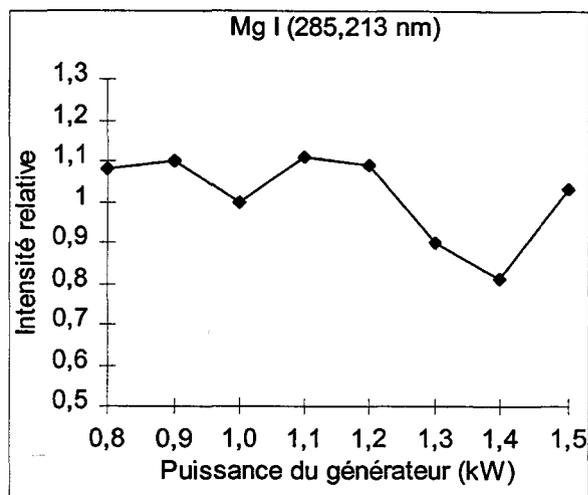
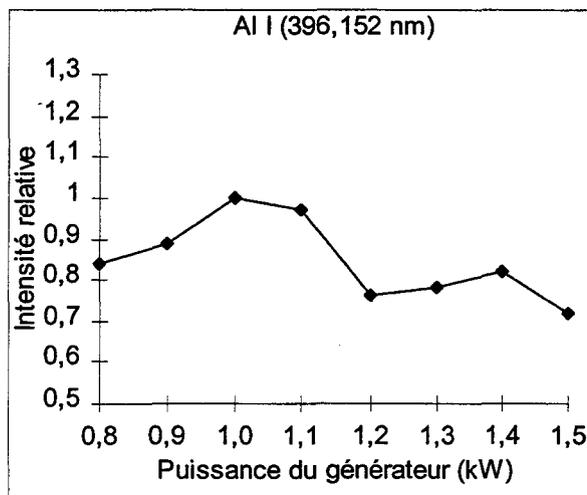


Figures IV. 2 et 3 : évolution de l'intensité relative des signaux de Fe et Ti en fonction de la puissance du générateur.

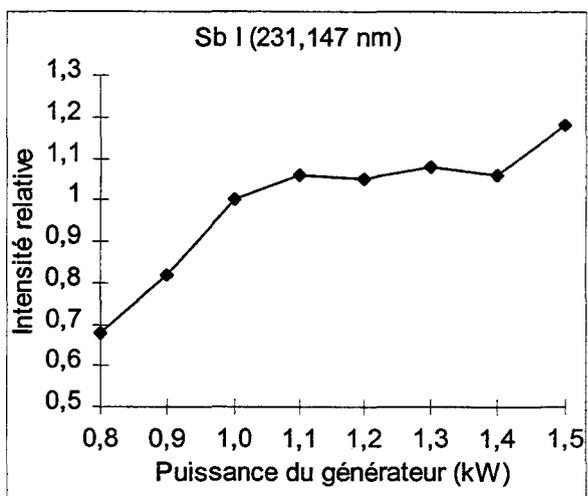
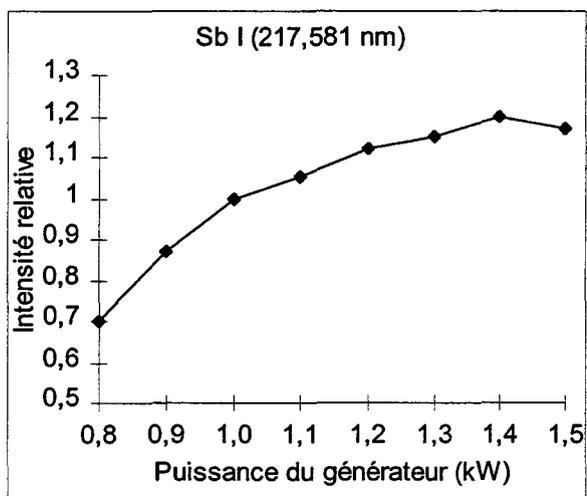


Figures IV. 4 et 5 : évolution de l'intensité relative des signaux de Mg en fonction de la puissance du générateur.

En ce qui concerne l'allure des courbes pour les raies atomiques (Al ; Sb 217,581 et 231,147 nm ; Mg 285,213 ; figures IV. 6, 7, 8 et 9), il est difficile de trouver une évolution globale de l'intensité en fonction de la puissance du générateur, étant donné que leur comportement face aux variations des paramètres instrumentaux reste aléatoire. Les raies de l'antimoine se comportent cependant comme les raies ioniques : augmentation du signal lorsque la puissance croît.



Figures IV. 6 et 7 : évolution de l'intensité relative des signaux de Al et Mg en fonction de la puissance du générateur.



Figures IV. 8 et 9 : évolution de l'intensité relative des signaux de Sb en fonction de la puissance du générateur.

A partir du comportement des raies ioniques, nous avons choisi une puissance du générateur optimale de 1300 W, qui conduit à des conditions robustes du plasma (rapport Mg II/Mg I égal à 11,6) et à une meilleure sensibilité des signaux d'émission. Au-delà de cette puissance, on peut craindre une moins bonne stabilité du plasma et une usure prématurée du tube de puissance du générateur.

## 2. INFLUENCE DE LA PRESSION DU NEBULISEUR

La pression du nébuliseur est reliée à la notion de débit d'aérosol et joue alors deux rôles : l'un sur la quantité d'aérosol, l'autre sur le temps de séjour de cet aérosol dans le plasma. Lorsque la pression croît, on produit plus d'aérosol, qui va séjourner de moins en moins longtemps dans le plasma. On a donc une notion de temps de séjour, qui est liée à la vitesse du gaz froid à la sortie de l'injecteur (quelques  $\text{m. s}^{-1}$ ) et à l'accélération de ce gaz dans le plasma (jusqu'à  $20\text{-}30 \text{ m. s}^{-1}$ ).

Une variation de la quantité d'aérosol, au moins dans une faible proportion, ne devrait pas modifier de façon significative les caractéristiques du plasma. En d'autres termes, les intensités des raies ioniques devraient varier de façon similaire, puisque l'intensité est proportionnelle à la quantité d'échantillon.

La puissance du générateur est fixée à 1300 W. L'étude du rapport des raies Mg II/Mg I en fonction de la pression du nébuliseur (figure IV. 10) montre que plus on augmente cette pression, et plus on s'éloigne des conditions de robustesse du plasma. Il vaut mieux alors continuer de travailler sous des conditions robustes à une pression du nébuliseur de 200 ou 220 kPa, pour s'assurer de l'efficacité du transfert d'énergie du plasma vers l'échantillon.

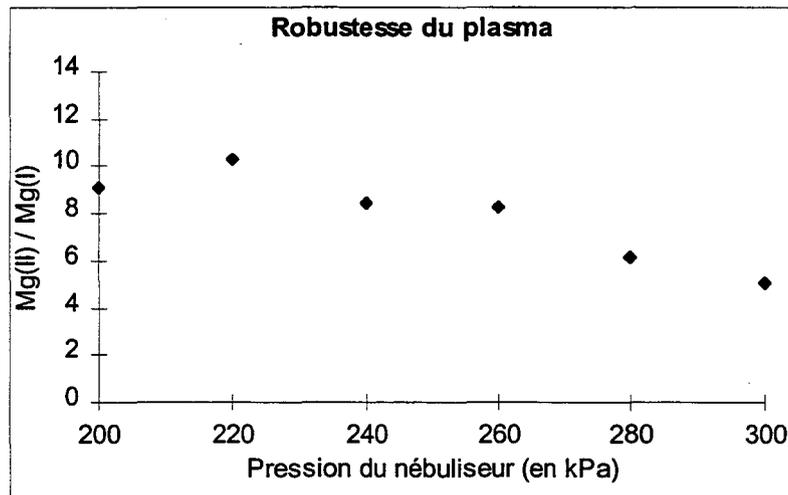
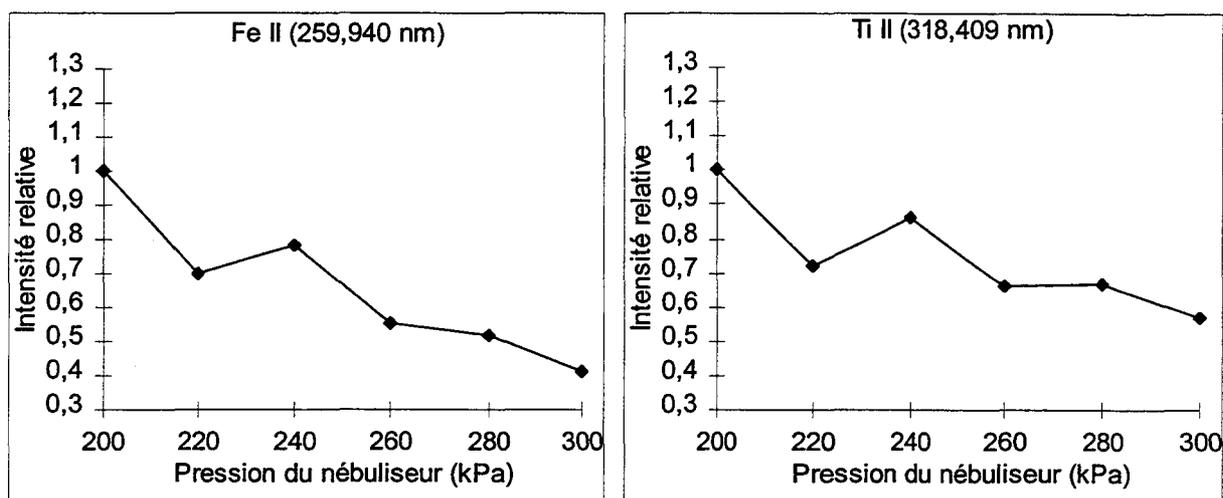


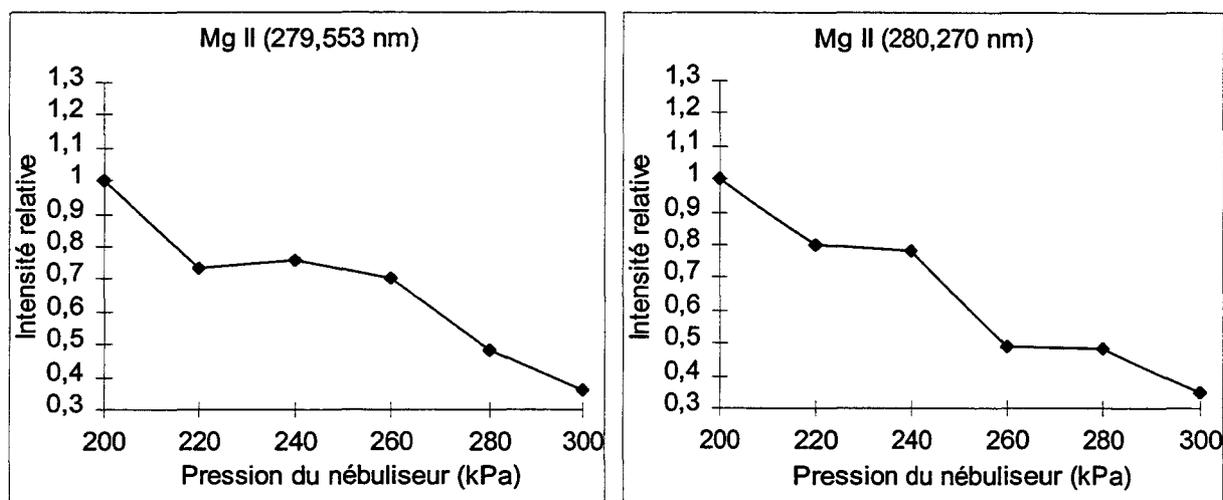
Figure IV. 10 : évolution de la robustesse du plasma en fonction de la pression du nébuliseur.

D'autre part, l'effet de la pression du nébuliseur sur l'intensité des signaux d'émission des raies ioniques est illustré sur les figures IV. 11, 12, 13 et 14. L'intensité a été normée pour une pression de 200 kPa. On observe alors une diminution très nette (environ d'un facteur 3) de l'intensité des signaux lorsque la pression augmente et ce comportement est similaire pour le

fer et pour les deux raies du magnésium. En ce qui concerne le comportement du titane, cette baisse d'intensité est beaucoup moins visible, et le signal est peu influencé par le changement de pression du nébuliseur.



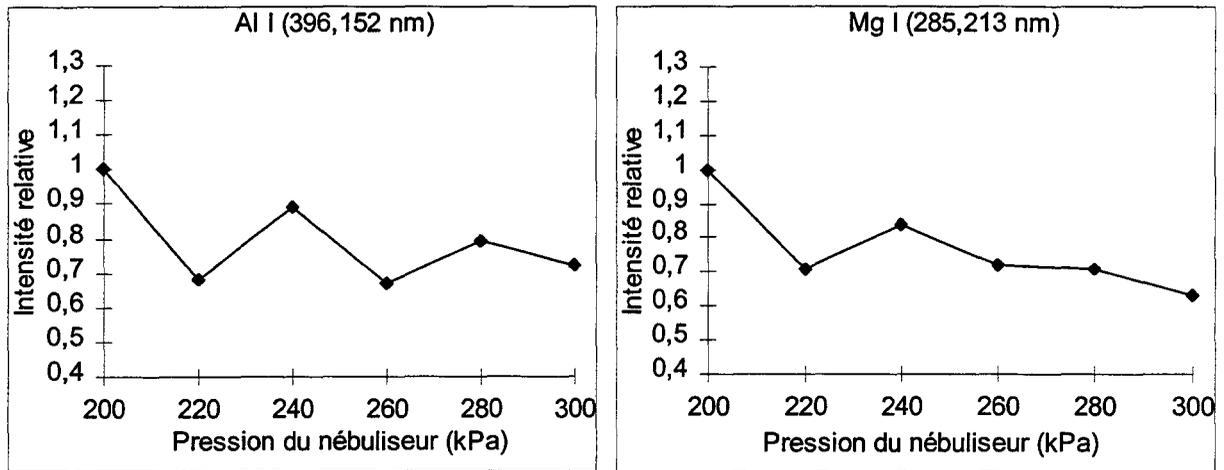
*Figures IV. 11 et 12 : évolution de l'intensité relative des signaux de Fe et Ti en fonction de la pression du nébuliseur.*



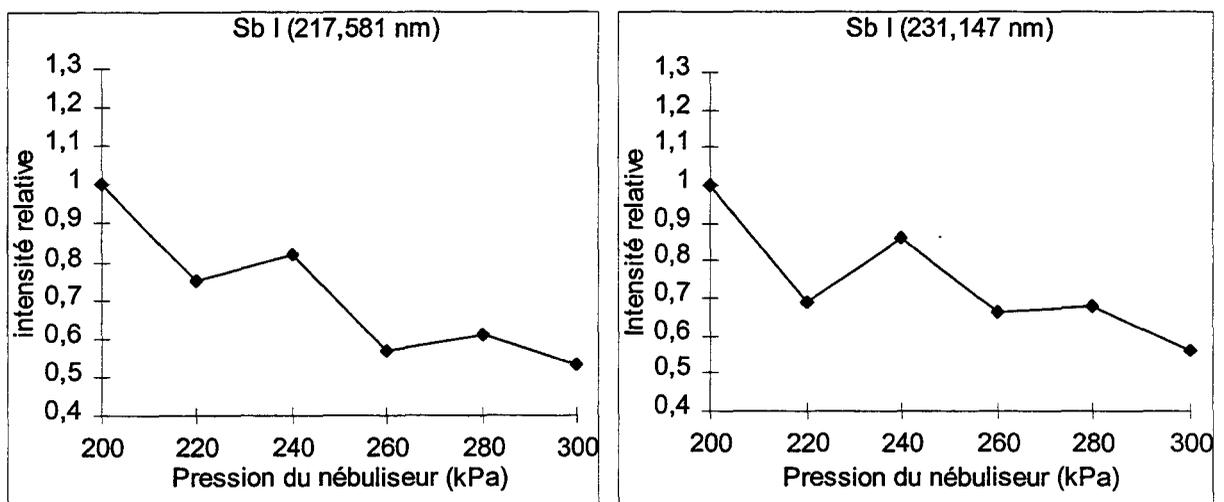
*Figures IV. 13 et 14 : évolution de l'intensité relative des signaux de Mg en fonction de la pression du nébuliseur.*

En ce qui concerne l'allure des courbes des raies atomiques (Al ; Sb 217,581 et 231,147 nm ; Mg 285,213 ; figures IV. 15, 16, 17 et 18), il est difficile de trouver une évolution globale de l'intensité en fonction de la pression du nébuliseur, étant donné que leur comportement reste aléatoire, et que la variation observée lors de cette étude semble plutôt provenir de fluctuations des signaux (surtout pour l'aluminium et le magnésium) pendant

l'analyse. Cependant, on peut noter que l'intensité des raies de l'antimoine tend à avoir le même comportement que celui des raies ioniques, ce qui avait déjà été observé en faisant varier la puissance du générateur.



Figures IV. 15 et 16 : évolution de l'intensité relative des signaux de Al et Mg en fonction de la pression du nébuliseur.



Figures IV. 17 et 18 : évolution de l'intensité relative des signaux de Sb en fonction de la pression du nébuliseur.

La pression optimale que nous avons choisie est alors de 200 kPa : les conditions de robustesse du plasma sont alors vérifiées (rapport Mg II/Mg I égal à 9,1) et la sensibilité est maximale. Une pression plus élevée permettrait d'introduire plus de matière, mais conduirait également à diminuer le temps de séjour de l'analyte dans le plasma et limiterait alors l'efficacité de l'atomisation.

Les conditions optimales de fonctionnement que nous avons adoptées sont donc :

- puissance du générateur HF : 1300 W
- pression du nébulisateur : 200 kPa.

Ces conditions conduisent à une robustesse du plasma.

#### **IV. EFFETS DE MATRICE**

Nous avons vu qu'il était important d'optimiser le transfert d'énergie entre le plasma et l'échantillon, ainsi que le temps de séjour de l'échantillon dans la spire, afin de minimiser les erreurs en ICP-AES. Néanmoins, sous des conditions de robustesse du plasma, des effets de matrice peuvent encore être observés, provoqués par la présence d'acides ou d'un élément à forte concentration, comme les alcalins. Le niveau de perturbation dépend des paramètres de fonctionnement.

Pour notre étude sur le dosage des slurries de dioxyde de titane, nous avons tout d'abord voulu savoir, si le titane en solution, perturbait les signaux des éléments que nous désirons doser. Nous sommes alors face à deux types possibles d'interférences car les solutions de titane ne sont stables qu'en milieu acide, ce qui empêche la précipitation du dioxyde de titane. La solution utilisée est une solution commerciale (Tritisol ; Merck) acidifiée à 30 % (v/v) avec de l'acide chlorhydrique (37 % ; p. a. ; Merck). Il y a donc d'une part l'effet de l'acide et d'autre part l'effet du titane.

Ces effets de matrice (acide chlorhydrique et titane / acide chlorhydrique) ont été mesurés au moyen de la sensibilité relative, définie comme le rapport de l'intensité nette de l'analyte dans une solution contenant la matrice, à son intensité en l'absence de cette matrice. Les ajouts d'analyte effectués dans la matrice d'acide et dans la matrice titane / acide sont préparés à partir des solutions commerciales (Tritisol ; Merck) ; les concentrations en élément sont celles généralement observées dans les échantillons de pigment.

La figure IV. 19 illustre l'effet de l'acide chlorhydrique et celui du titane (à la concentration de 4 g. l<sup>-1</sup>, concentration à laquelle nous avons travaillé avec les échantillons de slurries) en présence de cet acide, sur une solution standard contenant les différents éléments (Al, Ca, Fe, K, Mg, P, Sb, Si et Zn). L'intensité relative des signaux est tracée en fonction de la somme des énergies des raies des analytes (cf. tableau IV. 2).

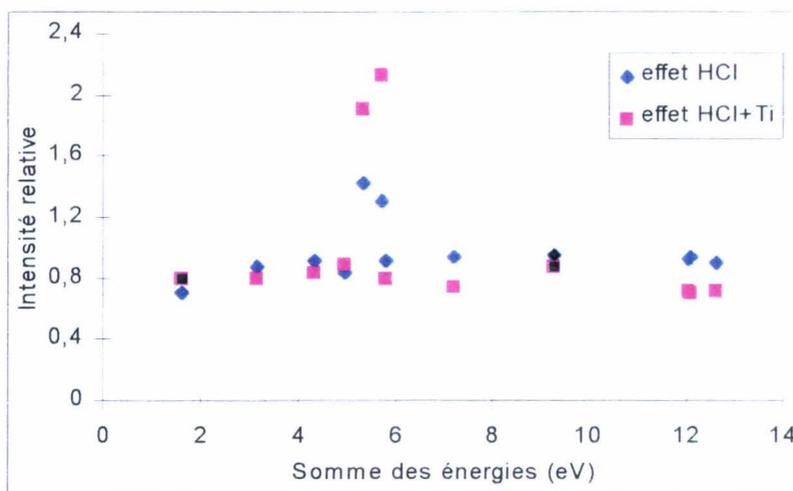


Figure IV. 19 : effet de l'acide chlorhydrique et du titane sur l'intensité des signaux d'une solution standard contenant Al, Ca, Fe, K, Mg, P, Sb, Si et Zn.

Sur toute la gamme d'énergie observée, il y a une inhibition du signal, de 5 à 30 % environ suivant l'élément, en présence de l'acide et, de 10 à 30 % environ, en présence du titane et de l'acide. Par contre, l'effet est inverse pour les deux raies de l'antimoine (énergies égales à 5,36 et 5,7 eV) pour lesquelles le signal d'émission est fortement exalté en présence des matrices considérées. L'effet de dépression ou au contraire, d'accentuation des signaux est provoqué essentiellement par l'acide et à moindre mesure par le titane. Les raies ioniques et atomiques ont le même comportement en présence d'acide et de titane.

MARICHY et al (1990) ont montré que l'addition d'acides, même non visqueux ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) conduisait généralement à une diminution du signal d'émission des éléments à analyser. Ce phénomène est du, d'une part à un changement des conditions d'excitation dans le plasma par une absorption supplémentaire d'énergie et donc à une diminution du transfert d'énergie vers l'échantillon, et d'autre part à une variation du transport de l'aérosol provoquée par un changement de densité et de caractéristique de l'aérosol.

Nous avons vu que la mesure du rapport Mg II/Mg I permettait de savoir si les caractéristiques du plasma étaient modifiées au cours de l'étude. Nous avons donc utilisé ce rapport pour vérifier si, malgré la présence d'acide chlorhydrique qui perturbe les signaux des analytes, les processus d'ionisation et d'excitation dans le plasma se faisaient efficacement.

Lorsque l'on calcule le rapport Mg II/Mg I en présence d'acide, on obtient une valeur de 10,2 ; en présence de titane et d'acide, ce rapport est alors égal à 9,6 : nous sommes donc toujours dans des conditions de robustesse, c'est-à-dire que nous sommes dans des conditions optimales du transfert d'énergie du plasma vers l'échantillon. La diminution des signaux n'est donc pas due à une absorption supplémentaire d'énergie, mais pourrait provenir plutôt d'une variation de la quantité d'aérosol transportée, comme l'ont suggérée MARICHY et al (1990).

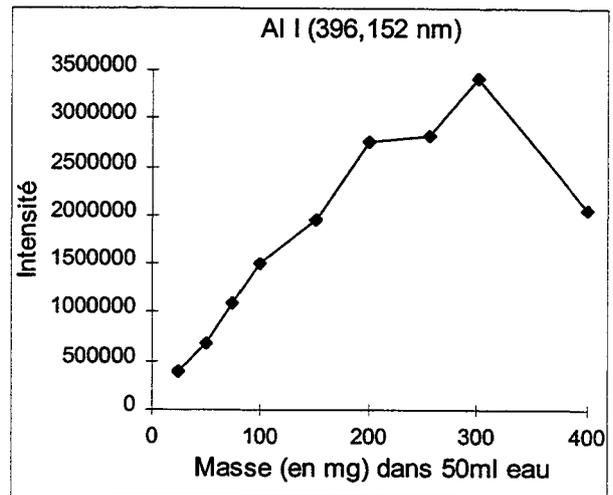
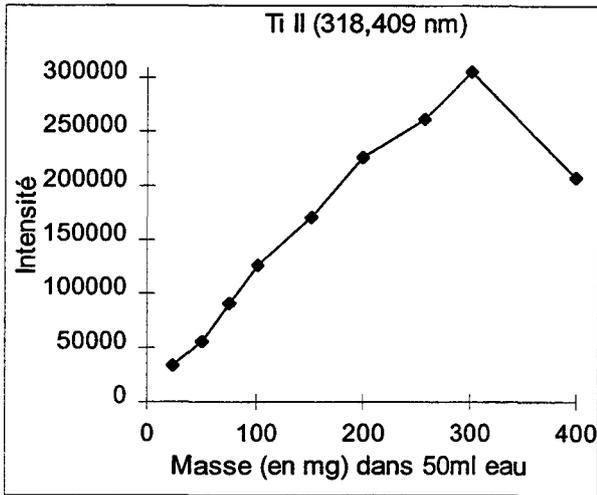
Excepté l'antimoine, l'effet du titane sur l'intensité des signaux des analytes est donc faible et seul l'acide a un effet appréciable, mais qui ne devrait pas perturber nos analyses car l'on utilise peu d'acide dans les échantillons de slurries.

## **V. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SLURRY**

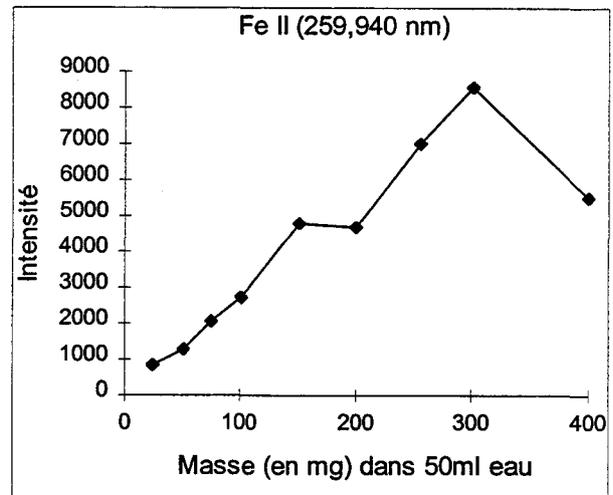
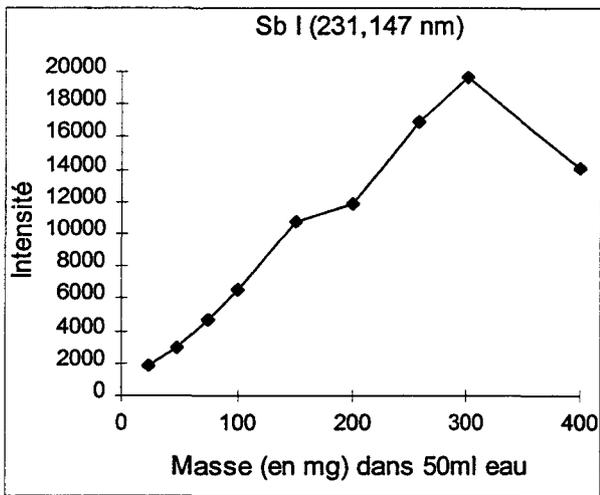
Comme pour l'analyse par SAAE, il est nécessaire que la quantité d'échantillon mise en suspension soit représentative de l'échantillon et qu'un nombre suffisant de particules soit analysé. Il faut cependant éviter une trop grande concentration en slurry qui risque de boucher le système d'introduction. De même, la dissociation d'un nombre important de particules dans la source d'excitation est plus difficile à réaliser. Il faut alors définir une concentration optimale de slurry à introduire dans le système d'analyse par ICP-AES.

Nous avons donc mesuré l'intensité (en nombre de coups par seconde) du signal d'émission d'un échantillon de slurries de dioxyde de titane, en fonction de la masse de TiO<sub>2</sub> mise en suspension (de 25 à 400 mg de solide) dans 50 ml d'eau. La concentration du slurry varie alors de 0,5 à 8 g. l<sup>-1</sup> de pigment.

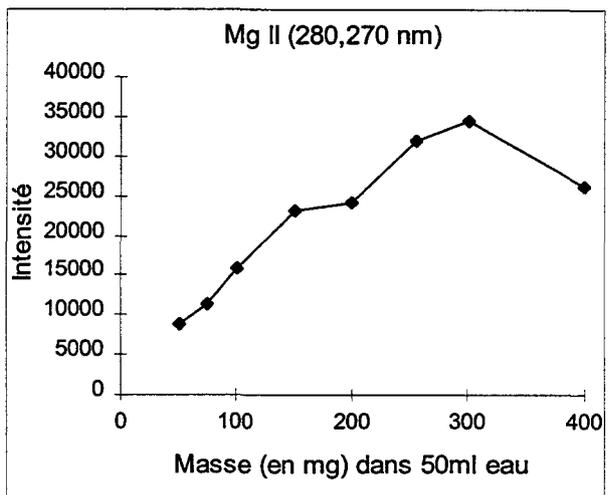
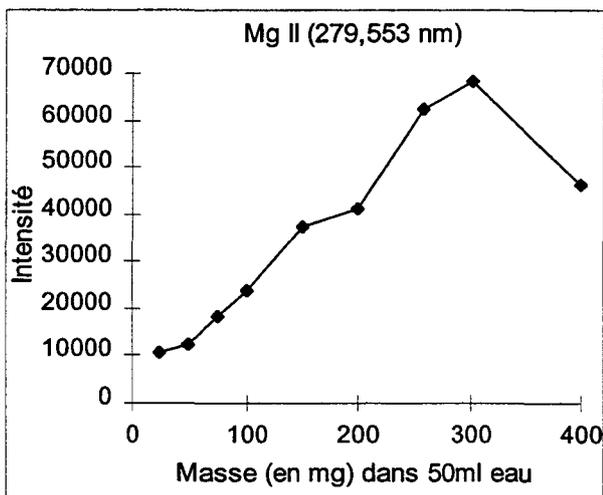
Les résultats obtenus sont présentés sur les figures IV. 20, 21, 22, 23, 24, 25 et 26.



*Figures IV. 20 et 21 : évolution de l'intensité des signaux de Ti et Al en fonction de la masse de dioxyde de titane mise en suspension.*



*Figures IV. 22 et 23 : évolution de l'intensité des signaux de Sb et Fe en fonction de la masse de dioxyde de titane mise en suspension.*



*Figures IV. 24 et 25 : évolution de l'intensité des signaux de Mg en fonction de la masse de dioxyde de titane mise en suspension.*

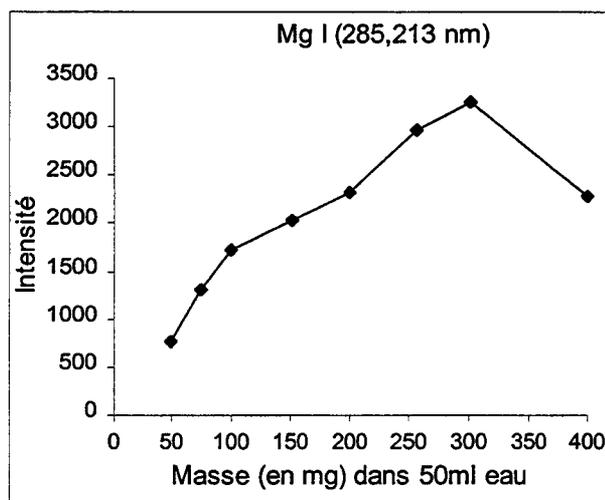


Figure IV. 26 : évolution de l'intensité du signal de Mg en fonction de la masse de dioxyde de titane mise en suspension.

Pour toutes les raies (ioniques et atomiques), on peut considérer que la réponse des signaux d'émission est linéaire jusqu'à une masse de 300 mg (dans 50ml d'eau) de dioxyde de titane introduite. Au-delà, on peut supposer que le transport de l'échantillon vers le plasma ne se fait plus de façon efficace du à une trop forte concentration en suspension, et l'intensité des signaux chute brutalement ; cependant, on n'observe pas de palier.

Et si l'on regarde l'évolution du rapport Mg II/ Mg I en fonction de la masse de dioxyde de titane (figure IV. 27), on constate que la robustesse du plasma est vérifiée quelle que soit la masse de slurry analysée et ceci même pour une masse de 400 mg (dans 50ml d'eau) : le transfert plasma-échantillon est donc efficace et l'atomisation doit donc se dérouler correctement ; le problème vient donc d'un mauvais transport de l'aérosol vers le plasma.

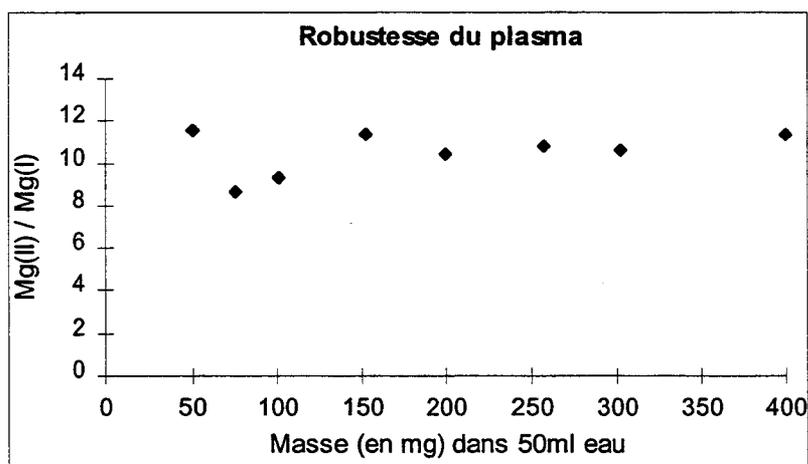


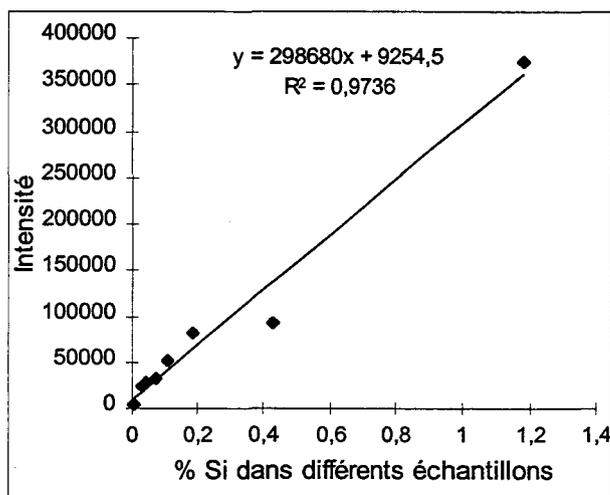
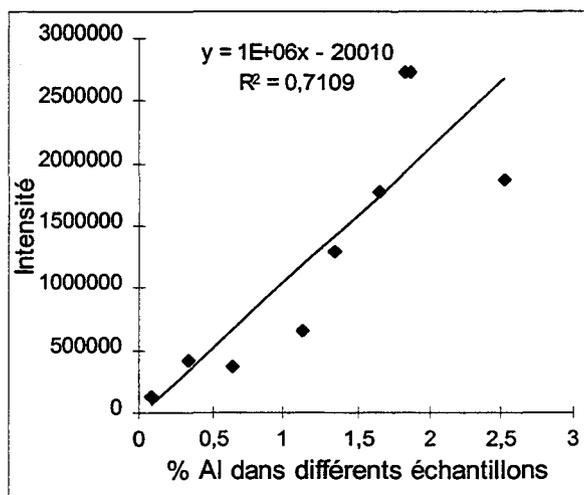
Figure IV. 27 : évolution de la robustesse du plasma en fonction de la masse de dioxyde de titane mise en suspension.

## VI. ANALYSE D'ÉCHANTILLONS

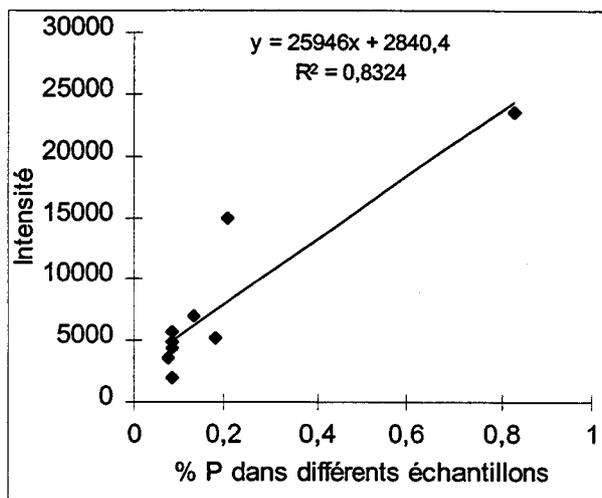
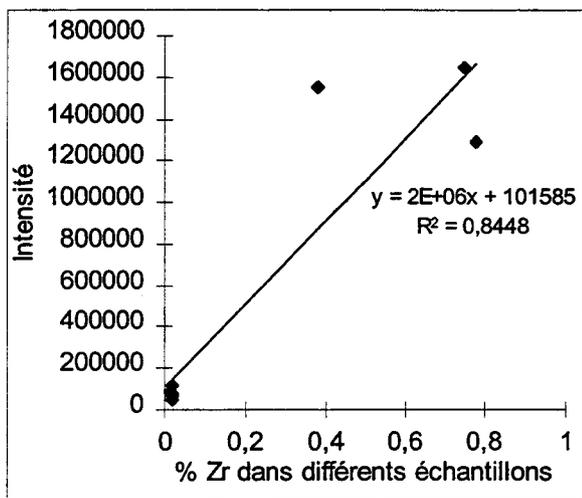
Les échantillons analysés sont d'une part, les trois standards internes du groupe TIOXIDE (SPF 1370 et 1408, CLDD 1167) décrits au chapitre III, paragraphe IV 1, et d'autre part, des pigments servant à l'échantillonnage pour les clients. Ils ont été préparés de la même manière qu'au paragraphe II 1. Les teneurs en pourcentage des éléments Al, Si, Zr, P, K et Sb dans ces échantillons ont été déterminées par fluorescence X. Nous nous proposons ici de vérifier, dans une première étape, que les intensités mesurées lors du dosage des slurries par ICP-AES sont proportionnelles à la concentration des analytes dans ces différents échantillons, étant donné que nous ne disposons pas d'étalons.

Les slurries sont à la concentration de  $4 \text{ g. l}^{-1}$ .

Les intensités, mesurées en nombre de coups par seconde, en fonction de la concentration supposée en analyte des différents échantillons sont présentées sous forme de graphes (figures IV. 28, 29, 30, 31, 32, 33 et 34).



*Figures IV. 28 et 29 : intensité des signaux de Al et Si dans différents échantillons représentés par leur teneur en % d'analyte.*



Figures IV. 30 et 31 : intensité des signaux de Zr et P dans différents échantillons représentés par leur teneur en % d'analyte.

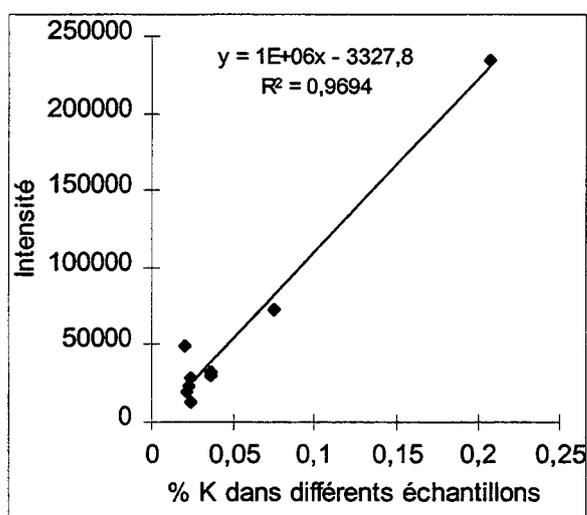
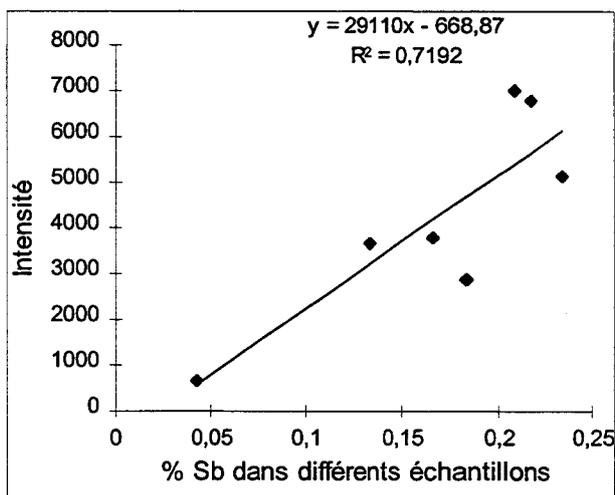
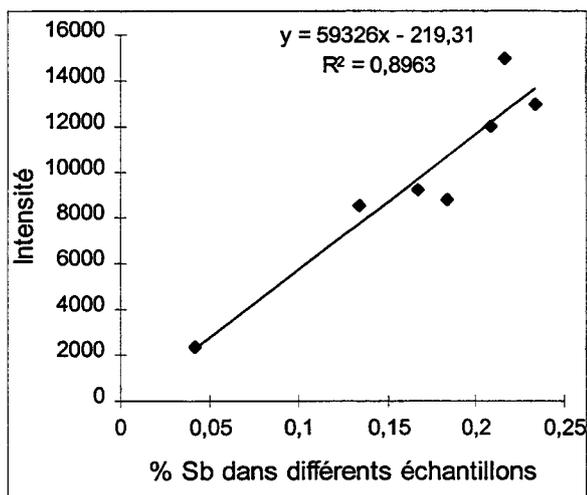


Figure IV. 32 : intensité du signal de K dans différents échantillons représentés par leur teneur en % d'analyte.



Figures IV. 33 et 34 : intensité des signaux de Sb ( $\lambda = 217,581$  et  $231,147$  nm) dans différents échantillons représentés par leur teneur en % d'analyte.

La corrélation (cf. coefficient de régression linéaire) n'est pas toujours très bonne lorsque l'on a une gamme étendue de concentration en analyte, surtout pour les éléments Al et Sb. En comparant les coefficients de corrélation obtenus pour chaque élément à ceux de la table de Fisher et Yates, en fonction du degré de liberté de l'étude, on remarque que pour tous les éléments (même pour Sb et Al), il y a corrélation entre la concentration et l'intensité des signaux d'émission, pour un intervalle de confiance de 95 %.

Par contre, si l'on mesure le signal du titane pour chaque échantillon (tableau IV. 3), on constate que l'intensité nette (3 mesures ; la valeur de l'écart type relatif « r.s.d. » est donnée entre parenthèses) varie, alors que la concentration du slurry est identique pour chaque échantillon et que les solides contiennent entre 95 et 98 % de dioxyde de titane, sauf le 3207 (89 %).

Echantillon	Intensité de la raie du titane (en coups par seconde)
SPF 1370	252000 (0,8 %)
SPF 1402	203000 (0,8 %)
SPF 1407	172000 (0,9 %)
SPF 1408	236000 (0,5 %)
SPF 1409	<b>91000</b> (1,2 %)
SPF 3206	241000 (0,8 %)
SPF 3207	<b>140000</b> (0,9 %)
SPF 3302	<b>97000</b> (1,3 %)
CLDD 1167	196000 (0,6 %)

*Tableau IV. 3 : mesure de l'intensité du signal de la raie du titane pour chaque échantillon.*

Il est donc nécessaire de s'intéresser à la granulométrie de chaque échantillon et plus particulièrement des échantillons SPF 1409, 3207 et 3302, afin de chercher à expliquer cette différence d'intensité observée entre les échantillons, et qui peut être la conséquence d'une mauvaise efficacité du transport de plus grosses particules vers le plasma.

En effet, GUEVREMONT et DE SILVA (1991) rapportent que l'analyse directe d'éléments traces dans des solides finement divisés est sujette à des erreurs si l'efficacité des processus de volatilisation, d'émission et d'ionisation dépend de la taille des particules. Il faut s'attendre à ce que l'efficacité de transport des petites particules au moyen d'un débit gazeux ou liquide soit plus élevée qu'avec les grosses particules. Si une telle discrimination en taille

se produit, la fraction transportée dans le plasma va différer nettement en composition de l'échantillon.

L'analyse granulométrique des échantillons a été réalisée sur un granulomètre de type CILAS HR 850-B ; cette analyse nous a permis de préciser la distribution des particules dans un domaine s'étendant de 0,1 à 60  $\mu\text{m}$ . Les spectres granulométriques des standards internes (SPF 1370, 1408 et CLDD 1167) ont été étudiés au chapitre III (paragraphe B IV 1) et ont montré que la taille des particules était semblable pour les trois échantillons et variait de 0,10 à 1,0  $\mu\text{m}$ , avec une taille moyenne d'environ 0,40  $\mu\text{m}$ . Il n'y avait pas de grosses particules apparentes. L'intensité de la raie de titane est d'ailleurs semblable pour ces trois échantillons.

Le spectre granulométrique de l'échantillon SPF 3206 est illustré sur la figure IV. 35.

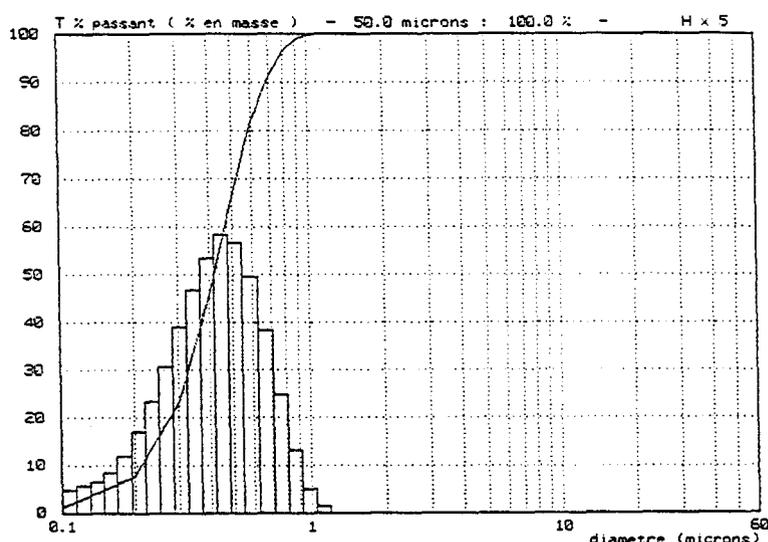


Figure IV. 35 : spectre granulométrique de l'échantillon SPF 3206.

On constate que, pour l'échantillon SPF 3206, il n'y a pas de nouvelles classes dans la taille des particules, autres que celles observées pour les trois standards internes. Les particules primaires mesurent entre 0,1 et 1,0  $\mu\text{m}$ , avec une taille moyenne de 0,42  $\mu\text{m}$ . D'ailleurs, l'intensité de la raie du titane pour cet échantillon est semblable à celle des trois échantillons précédents. Nous n'avons pas réalisé de mesures de granulométrie sur les échantillons SPF 1402 et 1407, pour lesquels l'intensité de la raie du titane ne diffère pas des autres échantillons.

Par contre, si l'on s'intéresse plus particulièrement aux échantillons SPF 1409 et 3302 qui présentaient des intensités relatives en Ti plus faibles, on observe à partir de leur spectres granulométriques (figure IV. 36 et 37), que de nouvelles classes de particules de diamètre supérieur à 1  $\mu\text{m}$  apparaissent. Il y a donc un changement de granulométrie, très visible sur la

figure IV. 37 : le diamètre moyen de l'échantillon SPF 3302 est alors de 0,87  $\mu\text{m}$ . Pour les deux échantillons, il existe des grosses particules de diamètre compris entre 1 et 4  $\mu\text{m}$  ; ceci peut alors expliquer les faibles intensités mesurées pour la raie du titane, car le transport du slurry vers le plasma est moins efficace pour des grosses particules.

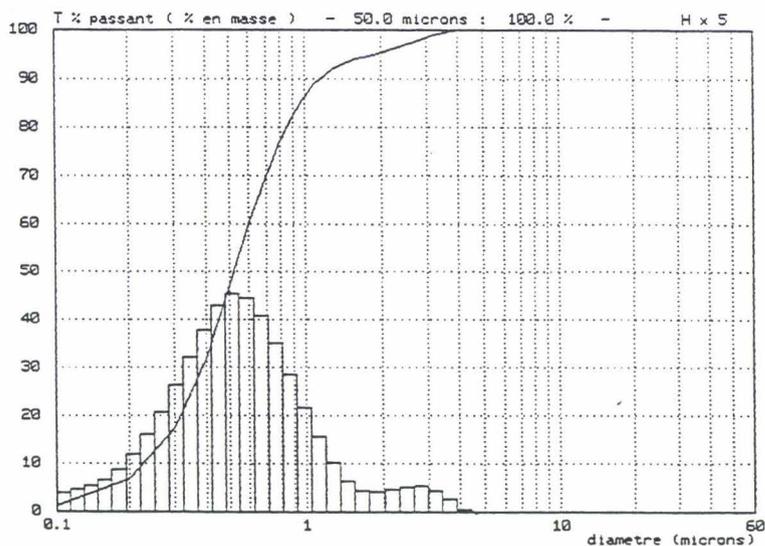


Figure IV. 36 : spectre granulométrique de l'échantillon SPF 1409.

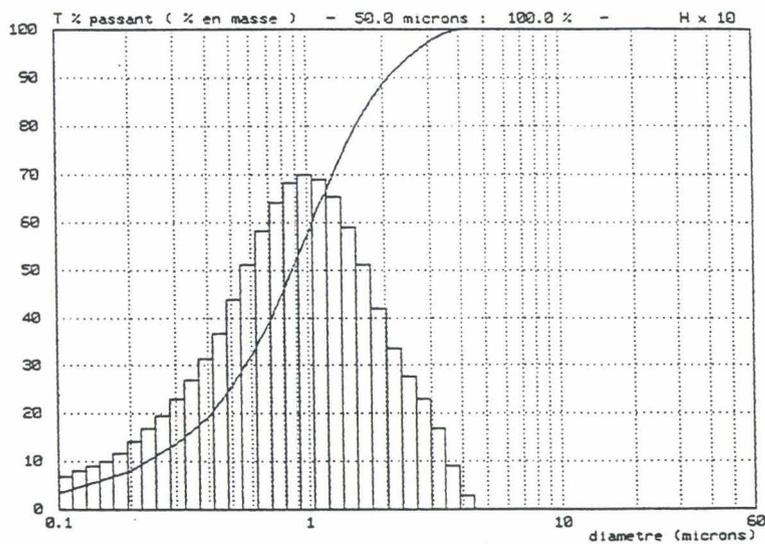


Figure IV. 37 : spectre granulométrique de l'échantillon SPF 3302.

Le spectre granulométrique de l'échantillon SPF 3207 (figure IV. 38), par contre, ne révèle pas de différence dans la répartition de la taille des particules. Cependant, l'intensité mesurée pour la raie du titane reste faible pour cet échantillon par rapport aux autres échantillons, mais cette différence peut être en partie expliquée par la plus faible teneur en  $\text{TiO}_2$  de cette échantillon (environ 88 %).

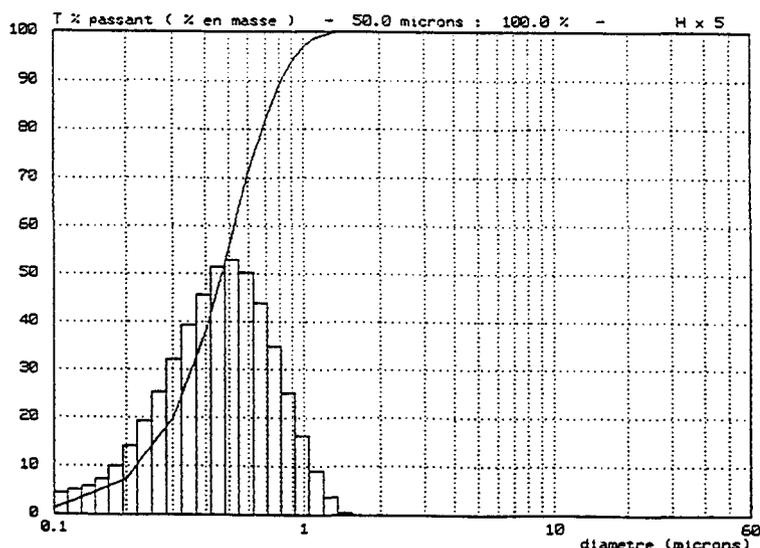
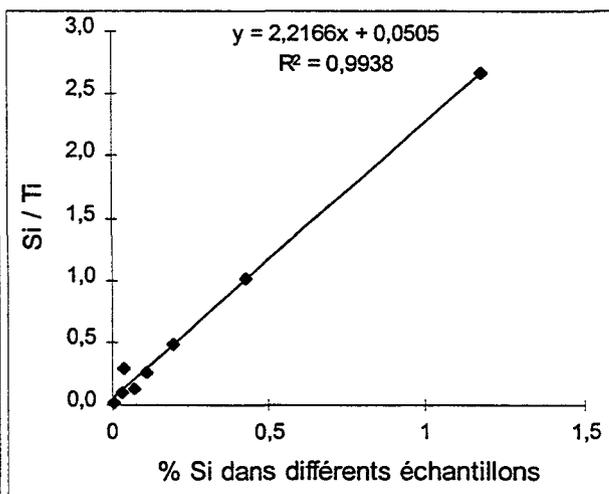
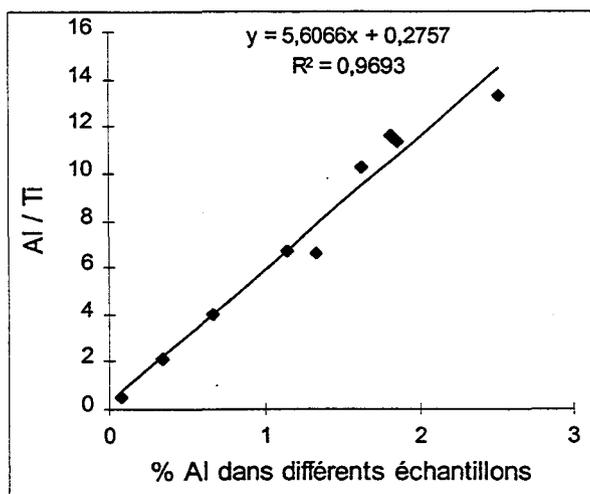


Figure IV. 38 : spectre granulométrique de l'échantillon SPF 3207.

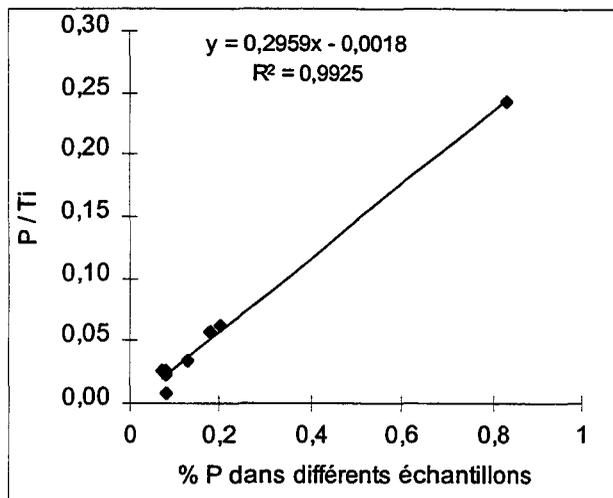
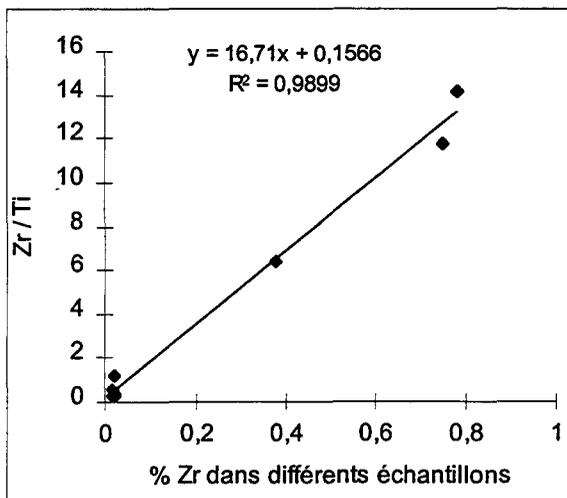
Il est alors utile, afin de s'affranchir des problèmes de granulométrie pouvant exister entre échantillons, d'avoir recours à un étalon interne pour le dosage. Dans le cas de suspensions, l'étalon interne permettrait de compenser les fluctuations dues aux variations du nombre total de particule, à condition bien entendu que l'échantillon soit relativement homogène.

L'élément choisi comme étalon interne est le titane, car pour des systèmes d'introduction faisant appel à des solides, il semble difficile d'ajouter facilement un autre élément ; on prend généralement un des éléments constituant la matrice, sa concentration devant être connue ou mesurée préalablement.

Les nouvelles corrélations obtenues en traçant le rapport des intensités élément sur titane, en fonction du pourcentage d'analyte présent dans les différents échantillons sont données sur les figures IV. 39, 40, 41, 42, 43, 44 et 45.



Figures IV. 39 et 40 : rapports des intensités des signaux de Al / Ti et Si / Ti dans différents échantillons représentés par leur teneur en % d'analyte.



Figures IV. 41 et 42 : rapports des intensités des signaux de Zr / Ti et P / Ti dans différents échantillons représentés par leur teneur en % d'analyte.

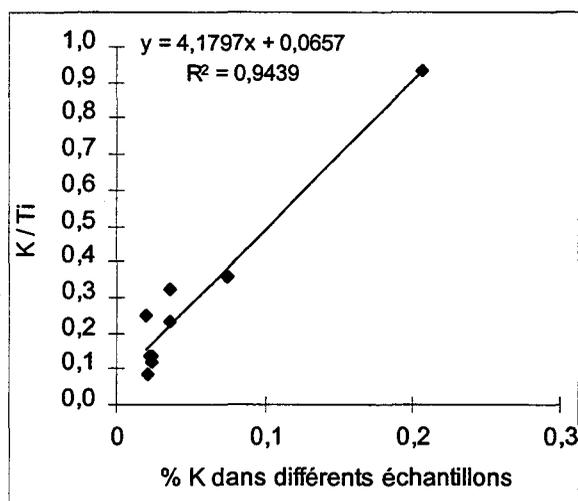
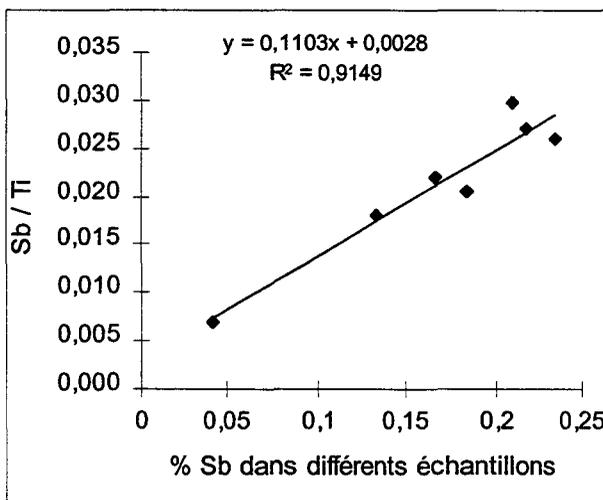
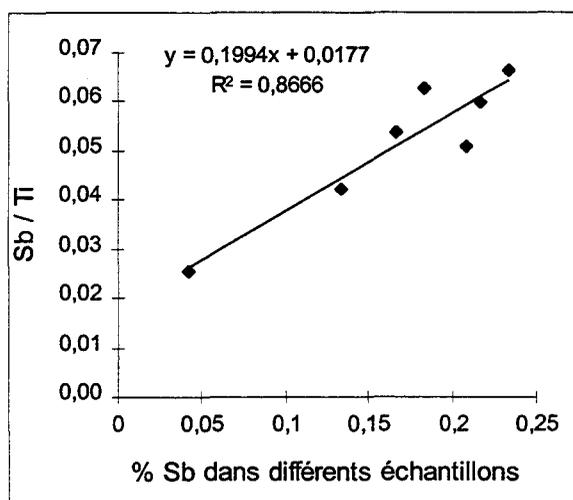


Figure IV. 43 : rapport de l'intensité du signal de K / Ti dans différents échantillons représentés par leur teneur en % d'analyte.



Figures IV. 44 et 45 : rapports des intensités des signaux de Sb / Ti dans différents échantillons représentés par leur teneur en % d'analyte ( $\lambda = 217,581$  et  $231,147$  nm).

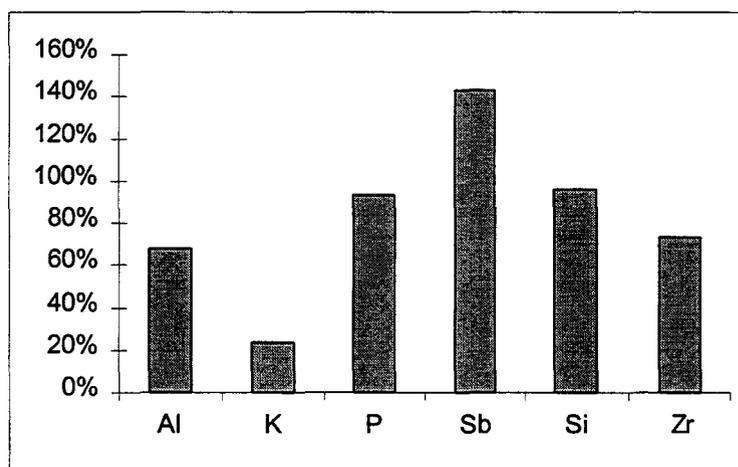
En corrigeant les signaux par le titane, on améliore significativement la corrélation entre l'intensité mesurée et la concentration en analyte. Les coefficients de régression linéaire sont tous supérieurs à 0,90, ce qui montre que les intensités mesurées sont bien corrélées à la concentration en analyte, ce qui est essentiel pour le dosage.

Par cette méthode d'étalonnage interne par le titane, on arrive donc à corriger les effets de variation du transfert de l'aérosol.

## VII. PROBLEME DE L'ETALONNAGE

L'étalonnage demeure le grand problème de l'analyse des slurries par ICP-AES. Il est pratiquement toujours impossible d'utiliser des solutions aqueuses pour la calibration, car le transport de l'aérosol et l'atomisation sont beaucoup moins efficaces lorsqu'il s'agit de particules. Il en résulte alors une atténuation des signaux d'émission des échantillons de slurries ayant comme conséquence directe des taux de recouvrement déficitaires.

Cette inhibition des signaux de Al, de K, de P, de Si et de Zr en présence de particules a été mesurée en comparant l'intensité de l'analyte présent dans un échantillon de slurry (dont nous connaissons la concentration en impuretés) et l'intensité de cet analyte à la même concentration mais cette fois-ci en milieu aqueux. Le rapport exprimé en pourcentage ainsi obtenu pour chaque élément dosé est illustré sur la figure IV. 46. On retrouve à nouveau l'exaltation du signal de l'antimoine en présence de titane (cf. paragraphe IV) ce qui explique le recouvrement supérieur à 100 %.



*Figure IV. 46 : rapport des intensités (exprimé en %) de l'analyte dans un slurry par rapport à une solution aqueuse.*

Si l'on étalonne avec des solutions aqueuses pour doser par la méthode des slurries les impuretés présentes dans le dioxyde de titane, les taux de recouvrement en Al, K, P, Si et Zr seront alors très faibles. C'est ce qu'ont déjà constaté PLOEGAERTS et al (1997) lors de l'analyse d'un sédiment de référence ; ils concluent, dans cette étude, que les erreurs obtenues proviennent de la faible efficacité du système d'introduction et de l'incomplète dissociation des particules de solide dans le plasma.

Ce problème rencontré lors de l'étalonnage direct se pose également pour les ajouts dosés sur la matrice, pour lesquels le signal de la solution d'ajouts sera généralement différent de celui de l'échantillon de slurry.

Pour faire face à ces problèmes, on peut alors avoir recours à des étalons solides, mais dans ce cas, il faut s'assurer d'une part, qu'ils présentent la même granulométrie et matrice que les échantillons et que d'autre part, le transport de l'aérosol soit toujours identique pendant les analyses ; si ce n'est pas le cas, on utilise le titane comme étalon interne pour compenser ces fluctuations. Les résultats obtenus au paragraphe VI pour différents échantillons de pigment montrent que ces échantillons peuvent servir d'étalons pour le dosage de slurries de dioxyde de titane.

Une autre solution pour l'étalonnage lors de l'analyse de slurries consiste à précipiter l'analyte directement sur les particules du solide : il s'agit en quelque sorte d'ajouts dosés sur l'échantillon de telle façon que le pigment soit enrobé par la totalité de l'analyte ajouté : c'est le principe de l'étape d'enrobage que l'on fait subir au dioxyde de titane pour améliorer ses propriétés. Il faut cependant des conditions rigoureuses de pH pour mener avec succès cette étape. Nous avons testé cette méthode sur l'aluminium dont l'hydroxyde est très insoluble ( $P_s = 32,5$ ).

Nous avons alors précipité l'aluminium à partir d'ajouts d'une solution d' $\text{AlCl}_3$  (1000 mg.  $\text{l}^{-1}$ , Tritisol, Merck), à pH voisin de 6, sur deux échantillons de slurries SPF 1370 (à la concentration de 4 g.  $\text{l}^{-1}$ ) et SPF 1408 (à la concentration de 2 g.  $\text{l}^{-1}$ ). Les ajouts d'aluminium sont, pour le premier échantillon, de 4 et 8 mg.  $\text{l}^{-1}$  et pour le second, de 40 et 80 mg.  $\text{l}^{-1}$ . La solution est maintenue toute une nuit sous agitation magnétique. L'intensité moyenne (en nombre de coups par seconde) des signaux d'aluminium (3 mesures ; la valeur du r.s.d. est donnée entre parenthèses) avec et sans ajouts, et la concentration en aluminium ainsi calculée, sont présentées dans le tableau IV. 4. Les pics tracés en fonction des ajouts pour l'échantillon SPF 1408 sont présentés sur la figure IV. 47.

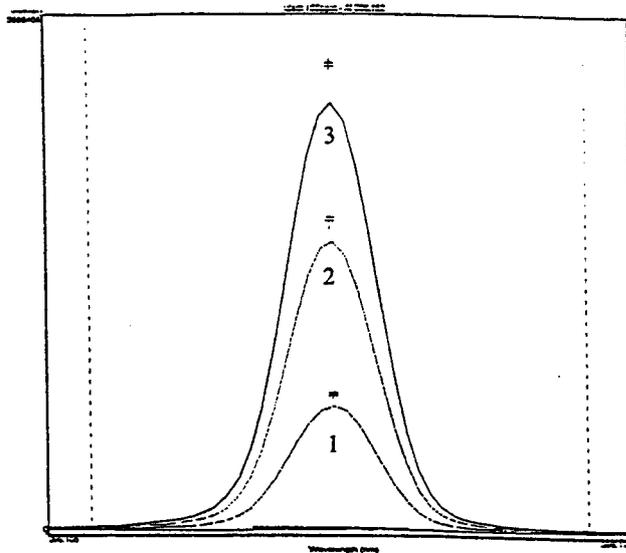


Figure IV. 47 : ajouts dosés d'aluminium sur l'échantillon SPF 1408

1 : échantillon

2 : échantillon + ajout d'Al [40 mg. l<sup>-1</sup>]

3 : échantillon + ajout d'Al [80 mg. l<sup>-1</sup>].

	SPF 1370	SPF 1408
Intensité sans ajout	128000 (0,4 %)	1489000 (0,9 %)
1 <sup>er</sup> ajout	268050 (0,9 %)	3378000 (1,3 %)
2 <sup>e</sup> ajout	408233 (0,5 %)	5078000 (0,4 %)
coeff. régression	0,999	0,999
[Al] en mg. l <sup>-1</sup>	3,6	34

Tableau IV. 4 : résultats obtenus lors de la précipitation d'aluminium sur deux échantillons de pigment.

Les concentrations déterminées dans ces mêmes échantillons SPF 1370 et 1408 par fluorescence X sont respectivement de 3,4 et de 36 mg. l<sup>-1</sup>. Ces résultats sont en accord avec le dosage que nous avons réalisé après précipitation d'aluminium sur le pigment.

Cette technique de dosage est probante dans le cas de l'aluminium et peut être développée pour d'autres éléments.

## VIII. CONCLUSION

L'objectif de cette étude était de développer l'analyse d'échantillons de slurries de dioxyde de titane par ICP-AES. Cette technique offre la possibilité de doser de nombreux éléments simultanément, en un minimum de temps. Cette approche a pu être réalisée raisonnablement car les pigments de dioxyde de titane se présentent sous la forme de poudres très fines et de granulométries semblables. Nous avons vu qu'en cas de différence dans la taille de particules des échantillons, on pouvait effectuer une correction par le titane ; les résultats obtenus étaient alors très satisfaisants.

Le seul problème de l'analyse de slurries par ICP-AES demeure celui de l'étalonnage, car une calibration classique avec des solutions standards ne peut être envisagée étant donnée la différence fondamentale qu'il existe entre les propriétés de transport et de dissociation d'un slurry et d'une solution. Dans notre cas, nous avons pu réaliser avec succès des ajouts dosés par précipitation de l'aluminium directement sur les particules de pigment ; cette méthode pourra être généralisée à d'autres éléments. D'autre part, il est également possible de se servir des échantillons dosés au paragraphe VI, dont la corrélation entre intensités et concentrations en analyte était satisfaisante, comme étalons pour l'analyse d'autres échantillons de pigment par cette technique de dosage.

Grâce à ces approches, l'analyse de routine de suspension de dioxyde de titane peut être recommandée en ICP-AES pour la plupart des éléments étudiés.

## B. ANALYSE PAR ABLATION LASER COUPLEE A UNE ICP-AES

Ces quelques essais ont été réalisés au laboratoire de Chimie Analytique, de l'université Claude Bernard Lyon I, dirigé par Mr MERMET.

L'ablation laser, qui consiste en la destruction progressive et superficielle d'une cible solide par le faisceau d'un laser, est une technique d'introduction de l'échantillon également très attractive. Outre l'élimination de toute préparation chimique (comme pour les slurries), et

donc un gain en temps d'analyse, cette méthode d'échantillonnage dispose d'une résolution spatiale donnant accès à des informations nouvelles quant à la répartition des éléments dans une matrice.

## I. PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR LA-ICP-AES

Le principe de l'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel de forte puissance sur la surface d'un solide pour le vaporiser. Des particules solides, liquides et gazeuses, ainsi que des atomes et des électrons, sont éjectés de la surface dans une véritable explosion de matière créant des ondes de choc avec des pressions pouvant atteindre  $10^{10}$  Pa. Les cratères formés sont peu profonds, variant de 1 à 15  $\mu\text{m}$ . La profondeur du cratère augmente avec l'énergie du faisceau incident alors que le diamètre ne varie que faiblement (KLOCKE, 1969). Les quantités ablatées sont de l'ordre de quelques ng.

La figure IV. 48 schématise le principe des interactions laser-solide.

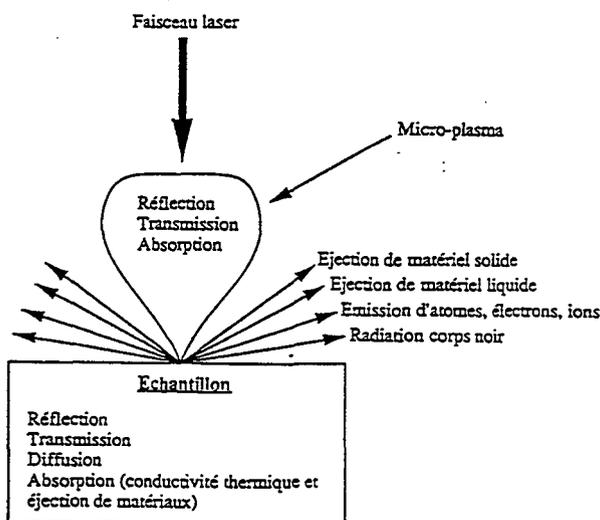


Figure IV. 48 : interactions laser-solide.

L'échantillon est placé dans une cellule en verre ou en quartz, balayée par un courant d'argon ( $1,6 \text{ l. min}^{-1}$ ) permettant le transport des particules ablatées.

Le trajet effectué par l'aérosol de la cellule vers la chambre de nébulisation se fait grâce à une tuyauterie en PVC ou en polyéthylène. La longueur de ces tuyaux joue un rôle non négligeable dans l'efficacité du transport de la matière ablatée. L'évolution du signal en fonction de la longueur du tuyau a été étudiée par ISHIZUKA ET UWAMINO (1983). Ces auteurs ont montré que plus le tuyau était long, plus le pic a une forme écrasée et est retardé. On observe le même type de phénomène en augmentant le diamètre des tuyaux.

D'autre part, il est possible de monter la cellule en couplage direct avec le plasma sans que les particules ne passent par le nébuliseur, mais on observe alors des problèmes de stabilité du plasma ; le bruit de fond augmente dû à l'entraînement de particules de diamètre trop important pour être totalement ionisées dans le plasma. La taille des particules (en arrivant au niveau de la torche) doit être de diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .

On peut noter qu'il y a une très grande différence entre la masse quittant le cratère et celle arrivant à la torche, car 90 % de la masse éjectée du cratère retombe sur l'échantillon (elle n'est donc pas transportée), et que sur les 10 % restant, l'efficacité du transport est de l'ordre de 70 %.

## II. INSTRUMENTATION

### 1. LE LASER

Le laser servant à l'ablation des particules est un modèle Nd:YAG travaillant à la longueur d'onde de 266 nm. Le système optique utilise des ions trivalents néodyme ( $\text{Nd}^{3+}$ ) présents à l'état de dopants dans un cristal de grenat d'alumine à l'yttrium (Yttrium Aluminium Garnet, de formule  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). La fréquence d'irradiation est de 5 Hz. La durée d'impulsion est de 5 ns. L'analyse a été effectuée, soit par un balayage vertical de 5 mm du laser sur la pastille, à la vitesse de 1 mm.  $\text{s}^{-1}$ , soit par focalisation du laser en un point fixe de la surface de la pastille.

### 2. L'ICP-AES

Le dosage par Ablation Laser-ICP-AES a été réalisé sur le spectromètre Optima 3000 DV (Dual View) commercialisé par Perkin-Elmer.

Les mesures ont été réalisées le long de l'axe du plasma (visée axiale).

Les conditions opératoires de l'ICP sont données dans le tableau IV. 5.

---

Générateur HF	40,86 MHz ; oscillateur libre
Puissance (kW)	1,0
Torche	horizontale
Diamètre injecteur	2,0 mm
Débit plasmagène	15 l. min <sup>-1</sup>
Débit auxiliaire	0,65 l. min <sup>-1</sup>
Chambre de nébulisation	sédimentation et double passage ; Scott

---

*Tableau IV. 5 : conditions opératoires de l'ICP.*

### III. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le choix dans l'analyse des échantillons par LA-ICP-AES est limité par le mode d'échantillonnage. En effet, il est indispensable pour ce type de technique, que l'échantillon se présente sous forme d'une pastille homogène et pouvant résister à la puissance du laser utilisé pour l'ablation des particules. La pastille ne doit pas se casser ; le laser doit former un fin cratère au niveau de la surface de la pastille.

Nous avons alors réalisé des pastilles de dioxyde de titane et de co-produits (échantillons d'oxydes, de sels neutralisés et de boues). Les échantillons de sels I et II n'ont pu être mis sous forme de pastilles. Les pastilles sont préparées à partir de 5 g de solide, puis mise sous pression (100 kN) pendant quelques secondes. Leur diamètre est d'environ 20 mm.

### IV. ANALYSE DES ECHANTILLONS

Les 4 principaux problèmes rencontrés lors d'une analyse par ablation laser sont les fluctuations au niveau du processus d'ablation et au niveau de l'ionisation dans le plasma des particules ablatées, les effets de matrice et l'inhomogénéité des échantillons.

Les deux premiers phénomènes peuvent être compensés par l'ajout d'un étalon interne (généralement un élément de la matrice) ou en utilisant le rapport de deux éléments quand celui-ci est connu.

Les effets de matrice sont beaucoup plus difficiles à corriger si on ne dispose pas d'étalon du même type que l'échantillon à analyser car le couplage des solides avec le faisceau laser

du même type que l'échantillon à analyser car le couplage des solides avec le faisceau laser peut être différent d'une matrice à l'autre.

L'inhomogénéité de l'échantillon reste un facteur gênant pour l'ablation laser. Aussi la préparation des pastilles (pression, quantité de solide, ... ) joue un rôle très important dans l'analyse.

## 1. ELEMENTS DOSES

Comme pour l'analyse par ICP-AES des échantillons de slurries (paragraphe A), les longueurs d'onde auxquelles nous avons dosé les éléments, ont été choisies en fonction de leur sensibilité et de manière à ce qu'elles ne subissent pas de perturbations spectrales provoquées par les raies de la matrice.

D'autre part, seuls les éléments majeurs présents à la concentration de plusieurs centaines de ppm et dont les teneurs pouvaient être comparées à d'autres résultats obtenus par une autre méthode, ont été dosés par cette technique. Les éléments Fe, Cu, Cr et Mn (dosés dans le chapitre III) n'ont pu être détectés dans les échantillons de dioxyde de titane. Par contre, nous avons réalisé le dosage des éléments majeurs présents dans les co-produits par cette technique : il s'agit du chrome ( $\lambda = 266,602$  nm) et du manganèse ( $\lambda = 403,076$  nm).

## 2. METHODE DE QUANTIFICATION EMPLOYEE

En général, l'étalonnage en LA-ICP-AES s'effectue en utilisant des étalons solides du commerce fournis par les organismes du type BCR (Bureau Communautaire de Référence) ou fabriqués au laboratoire. Il est aussi possible d'utiliser la méthode des ajouts dosés ou un étalon interne.

Dans notre cas, ne possédant pas de standards de référence pour les échantillons, nous avons mesuré le signal engendré par une pastille suivant un type de solide et dont nous connaissions la concentration en analyte ; cette pastille nous sert alors d'étalon pour le dosage de l'autre pastille.

Les concentrations en analyte ont été obtenues après minéralisation du solide et dosage par ICP-AES ; elles correspondent à la moyenne des résultats d'une intercalibration entre les laboratoires d'analyse de la société TIOXIDE EUROPE SA, de l'INRA (Institut Nationale de la Recherche Agronomique) et de notre laboratoire.

### 3. RESULTATS : SELS NEUTRALISES

#### a) *balayage du laser*

Nous avons d'abord effectué l'analyse d'une première pastille de sel neutralisé. Cette pastille servira alors d'étalon pour le deuxième échantillon du même type dosé. Une centaine de mesures a été réalisée, chaque mesure durant environ 6 secondes. L'intensité du signal d'émission pour les éléments Mn et Cr a été enregistrée en fonction du temps d'analyse. Les figures IV. 49 et 50 représentent l'évolution de l'intensité du signal du manganèse et du chrome en fonction du temps.

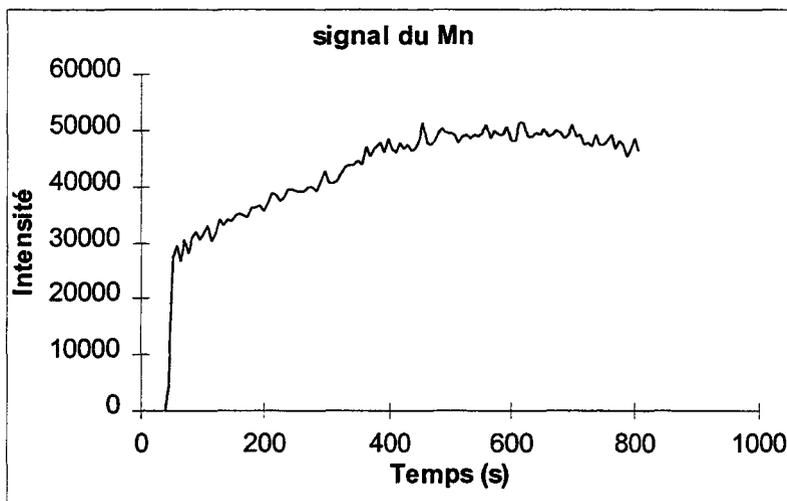


Figure IV. 49 : évolution du signal d'émission en ablation laser de la première pastille de sel neutralisé (Cas du Mn).

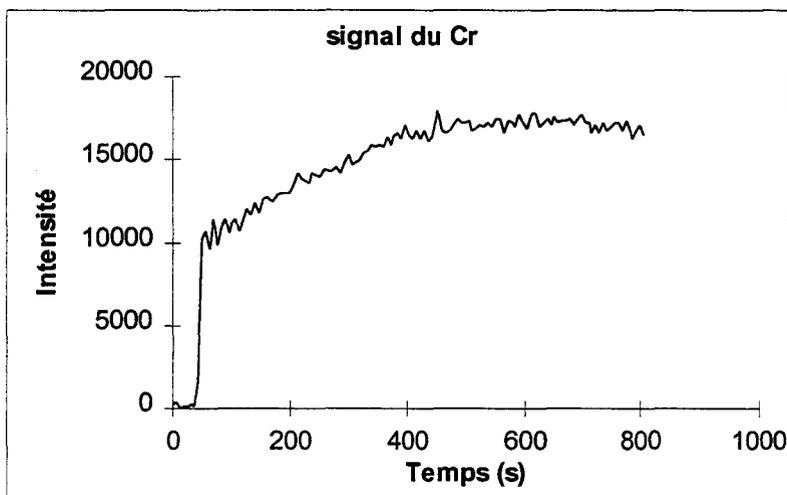


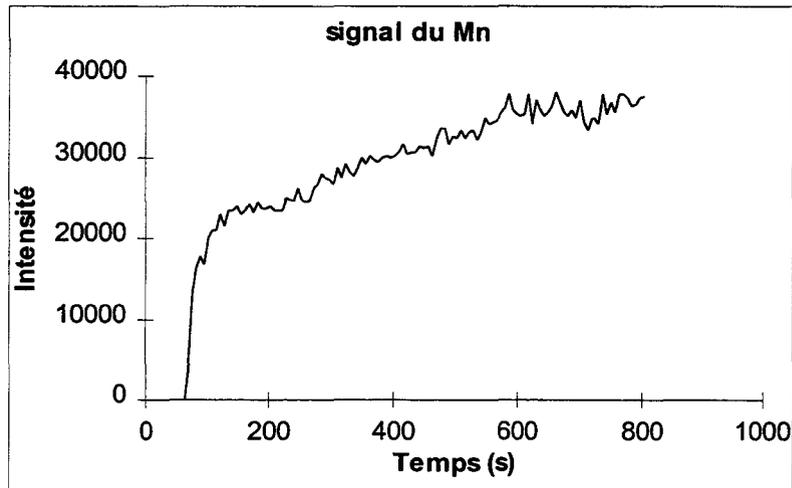
Figure IV. 50 : évolution du signal d'émission en ablation laser de la première pastille de sel neutralisé (Cas du Cr).

L'augmentation brutale du signal lors des premières secondes de l'analyse correspond au temps nécessaire aux particules ablatées pour arriver jusqu'au plasma. Le signal doit ensuite se stabiliser. C'est au niveau du palier que l'on effectue la moyenne de l'intensité correspondant au signal de l'analyte. On peut remarquer que l'on obtient le même type de signal pour les deux éléments présents dans l'échantillon.

La moyenne des intensités a été effectuée entre les temps égaux à 494 s et 624 s pour Mn, et 422 s et 604 s pour Cr, temps pour lesquels le signal se stabilise. L'intensité moyenne est de 49352 pour Mn et de 17025 pour Cr. La répétabilité des mesures en ablation laser est donnée dans les tableaux IV. 6 et 7.

Les intensités en Mn et Cr mesurées sont alors à rapprocher de la concentration en analyte déterminée par ICP-AES après minéralisation des solides.

Nous avons ensuite mesuré le signal d'émission de la seconde pastille de sel neutralisé en fonction du temps. Les graphes obtenus sont présentés sur les figures IV. 51 et 52.



*Figure IV. 51 : évolution du signal d'émission en ablation laser de la deuxième pastille de sel neutralisé (Cas du Mn).*

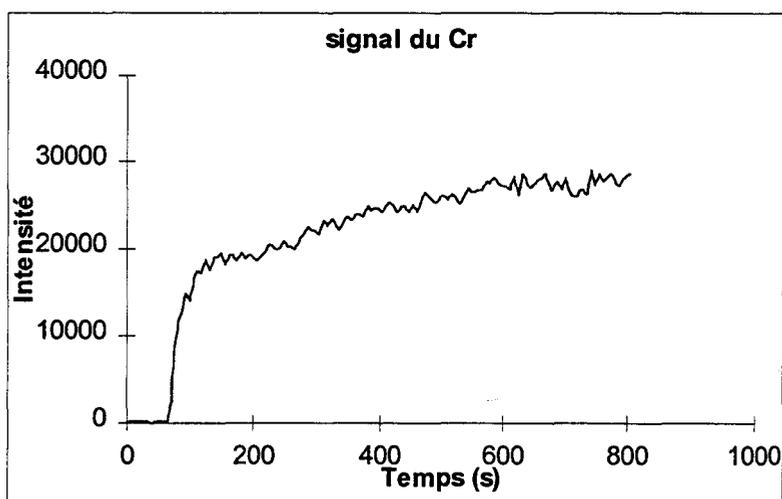


Figure IV. 52 : évolution du signal d'émission en ablation laser de la deuxième pastille de sel neutralisé (Cas du Cr).

On peut remarquer que les signaux du Mn et du Cr ont une évolution un peu différente de celle de l'échantillon précédent : les signaux ne se stabilisent pas. Les particules sont ablatées différemment, peut-être à cause d'une matrice qui n'est pas tout à fait identique à la précédente ou d'une préparation différente (au niveau pression) de l'échantillon par rapport à la première pastille dosée. Nous avons fixé le même temps d'analyse que précédemment pour effectuer la moyenne des intensités du signal d'émission. On obtient pour Mn une intensité de 34397 et pour Cr, une intensité de 25360. Les concentrations en Cr et Mn calculées à partir des valeurs (intensité et concentration) obtenues pour le premier échantillon sont données dans le tableau IV. 6.

La répétabilité en ablation laser a été estimée par HEMMERLIN (1997), qui en segmentant le signal en dix portions, à calculer l'écart type relatif (r.s.d.) entre les dix signaux moyens ainsi obtenus. Les variations ainsi enregistrées sont entre 2 et 3 % sur une période d'environ 15 mn.

L'incertitude moyenne en LA-ICP-AES est de 10 %.

	<b>Ablation laser</b>	<b>Minéralisation</b>
[Mn] en ppm	971 ± 97	1168 ± 108 (n=3)
[Cr] en ppm	1222 ± 122	1098 ± 35 (n=3)

*Tableau IV. 6 : résultats obtenus pour le deuxième échantillon de sel neutralisé.*

Si l'on calcule la concentration des éléments présents dans le premier échantillon à partir des valeurs obtenues pour la deuxième pastille, on obtient :

	<b>Ablation laser</b>	<b>Minéralisation</b>
[Mn] en ppm	1675 ± 167	1394 ± 68 (n=3)
[Cr] en ppm	718 ± 78	800 ± 56 (n=3)

*Tableau IV. 7 : résultats obtenus pour le premier échantillon de sel neutralisé.*

*b) focalisation du laser*

Nous avons procédé d'une façon différente pour l'analyse des échantillons de sels neutralisés. Le faisceau du laser n'est plus balayé à la surface du solide, mais est focalisé en un point fixe de la surface de l'échantillon. L'analyse est alors effectuée en profondeur par rapport à celle par balayage du laser sur la surface de la pastille. Elle est très rapide (une quarantaine de mesures est suffisante), car le laser défocalise aussitôt. Les signaux obtenus pour la première pastille sont représentés sur les graphes suivants (figures IV. 53 et 54). La forme du signal peut provenir d'une hétérogénéité, en fonction de la profondeur, dans la répartition du manganèse et du chrome.

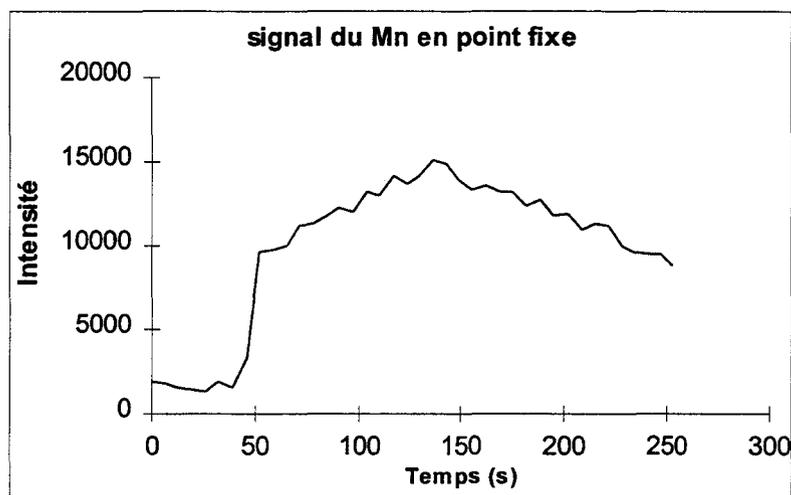


Figure IV. 53 : évolution du signal en ablation laser (point fixe) pour la première pastille de sel neutralisé (Cas du Mn).

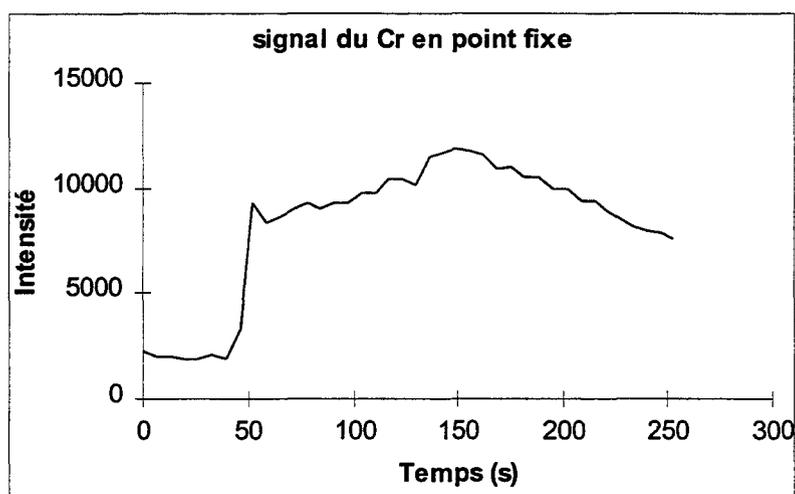


Figure IV. 54 : évolution du signal en ablation laser (point fixe) pour la première pastille de sel neutralisé (Cas du Cr).

La moyenne des intensités a été effectuée entre les temps 100s et 150s pour Mn et pour Cr. On obtient alors pour Mn, une intensité moyenne de 13498 et pour Cr, une intensité moyenne de 10820.

Nous avons ensuite mesuré le signal d'émission de la seconde pastille de sel neutralisé en fonction du temps. Les graphes correspondants sont donnés sur les figures IV. 55 et 56.

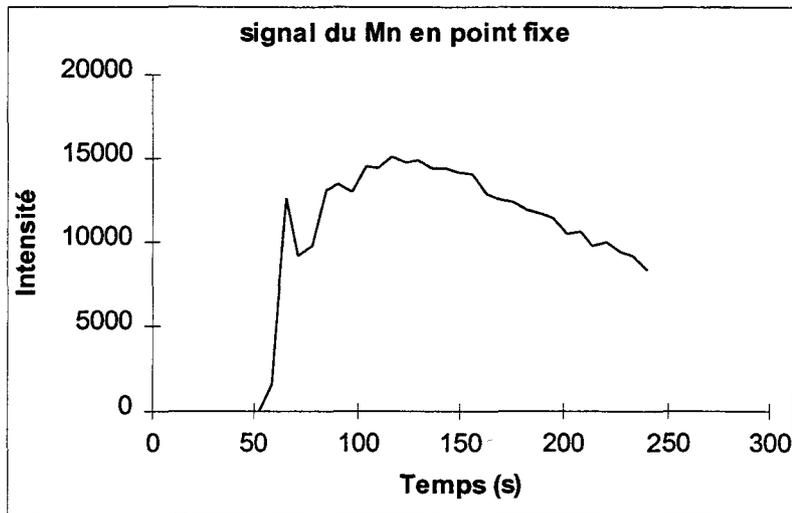


Figure IV. 55 : évolution du signal en ablation laser (point fixe) pour la deuxième pastille de sel neutralisé (Cas du Mn).

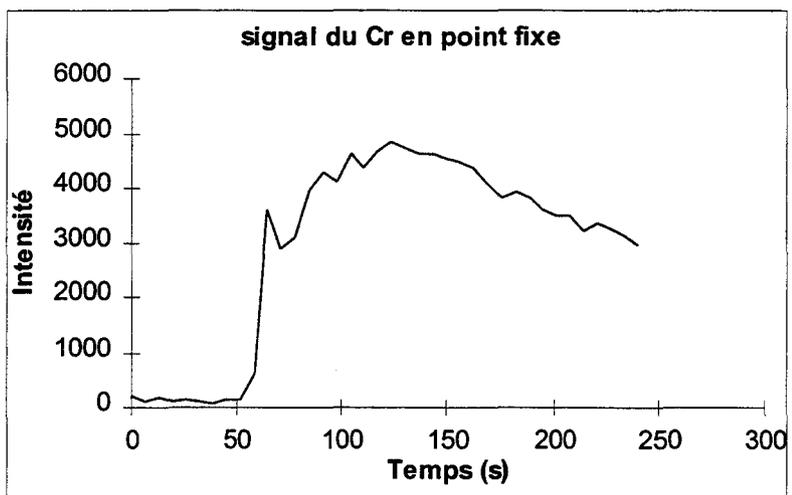


Figure IV. 56 : évolution du signal en ablation laser (point fixe) pour la deuxième pastille de sel neutralisé (Cas du Cr).

Nous avons alors fixé le même temps d'analyse que précédemment pour effectuer la moyenne des intensités du signal d'émission. On obtient pour Mn, une intensité de 14532 et pour Cr, une intensité de 4600. Les concentrations respectives calculées à partir des valeurs obtenues pour le premier échantillon sont données dans le tableau suivant.

	<b>Ablation laser</b>	<b>Minéralisation</b>
[Mn] en ppm	1452 ± 145	1168 ± 108
[Cr] en ppm	340 ± 34	1098 ± 35

*Tableau IV. 8 : résultats obtenus pour le premier échantillon de sel neutralisé.*

Si l'on calcule la concentration des éléments présents dans le premier échantillon à partir des valeurs obtenues pour la deuxième pastille, on obtient :

	<b>Ablation laser</b>	<b>Minéralisation</b>
[Mn] en ppm	1121 ± 112	1394 ± 68
[Cr] en ppm	2582 ± 258	800 ± 56

*Tableau IV. 9 : résultats obtenus pour le deuxième échantillon de sel neutralisé.*

Les concentrations obtenues pour le Cr ne sont pas en accord avec celles données après minéralisation par l'INRA, Tioxide et le laboratoire. Cette technique d'analyse en un point fixe de la surface ne convient pas à ce type d'échantillon car la répartition de l'élément Cr dans le solide ne semble pas homogène.

#### 4. AUTRES RESULTATS

Nous avons procédé de la même façon qu'au paragraphe 3a pour les deux échantillons d'oxydes métalliques et de boues.

Le tableau IV. 10 résume les concentrations en Cr et Mn obtenues par ablation laser et après minéralisation des solides, pour tous les échantillons.

Echantillon	[Mn] en ppm		[Cr] en ppm	
	Ablation laser	Minéralisation	Ablation laser	Minéralisation
<b>Sel 1</b>	1675 ± 167	1394 ± 68	718 ± 78	800 ± 56
<b>idem (pt fixe)</b>	1121 ± 112	1394 ± 68	2582 ± 258	800 ± 56
<b>Sel 2</b>	971 ± 97	1168 ± 108	1222 ± 122	1098 ± 35
<b>idem (pt fixe)</b>	1452 ± 145	1168 ± 108	340 ± 34	1098 ± 35
<b>OM 1</b>	4742 ± 474	5224 ± 188	3927 ± 392	3524 ± 130
<b>OM 2</b>	6592 ± 659	5250 ± 176	3007 ± 300	3352 ± 89
<b>Boue 1</b>	3117 ± 311	3014 ± 301	290 ± 29	390 ± 39
<b>Boue 2</b>	2891 ± 289	2991 ± 230	501 ± 50	373 ± 30

*Tableau IV. 10 : comparaison des résultats obtenus par ablation laser et après minéralisation des solides.*

## V. CONCLUSION

Nous avons donc réalisé le dosage par ablation laser couplée à une ICP-AES des éléments Cr et Mn dans deux échantillons de sels neutralisés, d'oxydes métalliques et de boues. Cette technique n'a pu être appliquée à d'autres analytes étant donnée leur faible teneur dans les échantillons et l'impossibilité de choisir des raies sensibles à cause des interférences provoquées par la matrice.

Les quelques résultats obtenus par ablation laser sont encourageants ; les ordres de grandeur des teneurs en analyte sont respectés et sont satisfaisants car il ne faut pas oublier que l'ablation laser demeure une technique semi-quantitative. Ces essais pourront donner suite à d'autres analyses car cette méthode offre l'avantage non négligeable de fournir des informations quant à la répartition spatiale des analytes, information jusque là inaccessible par les autres techniques.

## BIBLIOGRAPHIE

BRENNER I. B., ZANDER A., COLE M. et WISEMAN A., 1997. Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasmas for multi-element analysis : effect of sodium and calcium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** : 897-906.

FERNANDEZ A. C., MURILLO M., CARRION N. et MERMET J., 1994. Influence of the operating conditions on acid effect in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **9** : 217-220.

GUEVREMONT R. et DE SILVA K. N., 1991. Direct introduction of powder samples for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry : effect of particle size on emission intensity. *Spectrochimica Acta*, **46** : 67-74.

HEMMERLIN M., 1997. Etude et développement du couplage ablation laser-spectrométrie plasma (ICP) pour l'analyse élémentaire in situ des additifs dans les matières plastiques. *Thèse de doctorat*. Université Claude Bernard. Lyon I. 196pp.

ISHIZUKA T. et UWAMINO Y., 1983. Inductively coupled plasma emission spectrometry of solid samples by laser ablation. *Spectrochimica Acta*, **38B** : 519-527.

KLOCKE H., 1969. Untersuchungen zum materialabbau durch laserstrahlung. *Spectrochimica Acta*, **24B** : 263-281.

MARICHY M., MERMET M. et MERMET J. M., 1990. Some effects of low acid concentrations in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, **45B** : 1195-1199.

MERMET J. M., 1989. Ionic to atomic line intensity ratio and residence time in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, **44B** : 1109-1113.

PLOEGAERTS G., BAETEN H. et HOENIG M., 1997. Introduction of solid environmental samples as a slurry into inductively coupled plasma-emission spectrometry : an alternative for routine analysis ? *Analisis*, en soumission.

POUSSEL E., 1989. Etude des couplages plasmas-spectrométrie de masse en vue d'applications analytiques : mise en œuvre et espèces observées. *Thèse de doctorat*. Université Claude Bernard. Lyon I.

POUSSEL E., MERMET J. M. et SAMUEL O., 1993. Simple experiments for the control, the evaluation and the diagnosis of inductively coupled plasma sequential systems. *Spectrochimica Acta*, **48B** : 743-746.

ROMERO DE NAVARRO X., 1996. Possibilités et limitations de l'étalonnage interne en spectrométrie d'émission plasma (ICP). *Thèse de doctorat*. Université Claude Bernard. Lyon I. 121pp.

## **CONCLUSION GENERALE**

L'apparition et l'application croissante du concept de qualité dans le milieu industriel, l'élaboration de législations de plus en plus exigeantes quant à la connaissance de la composition de tous les produits engendrés pendant la fabrication, et l'influence de certaines impuretés métalliques sur les propriétés pigmentaires du dioxyde de titane, nécessitent la mise en place de moyen de contrôles chimiques justes et fidèles.

Les outils de l'analyse élémentaire du dioxyde de titane et de ses co-produits, couramment employés à ce jour, restent peu nombreux et présentent en outre certaines limitations importantes, notamment en ce qui concerne les spectrométries d'absorption atomique et d'émission atomique utilisant un plasma à couplage inductif, qui requièrent toutes deux des échantillons sous forme de solutions, l'étape d'analyse devant alors systématiquement être précédée d'une ou de plusieurs mises en solutions souvent complexes et fastidieuses. La fluorescence X et l'activation neutronique sont des techniques répandues permettant l'analyse directe des solides, mais la première souffre d'un défaut de sensibilité dans le domaine de l'analyse des traces et la seconde, nécessite un générateur nucléaire.

C'est dans ce cadre de recherche de nouveaux outils analytiques que s'est inscrit ce travail de développement du couplage entre différentes techniques d'échantillonnage de solides (digestion partielle, slurries et ablation laser) et les spectrométries de fluorescence, d'absorption et d'émission atomiques. Ces méthodes offrent de nouvelles perspectives en terme de rapidité dans la préparation des échantillons.

Ainsi, nous avons pu développer une technique facile de dosage du mercure, présent à l'état de traces dans le dioxyde de titane et ses co-produits, par spectrométrie de fluorescence atomique couplée à une procédure en phase vapeur froide (CVAFS). Nous avons mis en évidence que le mercure n'était pas fortement lié à la matrice des échantillons et que l'on pouvait extraire alors facilement l'analyte par une simple digestion partielle avec de l'acide nitrique concentré des différents solides. Dans le cas des échantillons de dioxyde de titane, l'extraction doit avoir lieu par chauffage à l'aide de micro-ondes comme source d'énergie : la

généralisation de cette technique peut alors largement être envisagée aux autres types d'échantillons car le gain en analyse est de plusieurs heures. Les performances analytiques de cette technique ont été évaluées et ont démontré son extrême sensibilité : la détection limite est de 1 ng. l<sup>-1</sup> dans la solution finale (temps d'accumulation de 1 min ; gain égal à 10), correspondant pour certains échantillons à des concentrations voisines de quelques dizaines de ppt dans le solide.

D'autre part, la détermination du cycle du mercure à travers la production a révélé la présence significative de mercure uniquement dans les échantillons de boue, ce qui prouve que l'analyte, initialement présent dans l'acide sulfurique servant à l'attaque du slag, était piégé dès la première étape de digestion du minerai, et de ce fait ne devait donc pas avoir de conséquence sur la toxicité du produit final.

Dans un second temps, nous avons étudié le couplage entre la technique d'échantillonnage par mise en suspension de particules solides dans un liquide (slurry) et les spectrométries d'absorption et d'émission atomiques. Les éléments fer, cuivre, chrome et manganèse, dont l'influence de leur concentration sur la blancheur du pigment a été démontrée, ont été dosés par absorption électrothermique : cette méthode est plus sensible que celle par ICP-AES et des détections limites de l'ordre de quelques dizaines de ppb dans le solide ont été atteintes. L'étalonnage a été réalisé à partir de solutions standards en analyte et donne une bonne justesse des résultats. Ce couplage slurries - SAAE est en mesure de pouvoir concurrencer l'analyse par voie humide.

L'analyse par ICP-AES présente quant à elle l'avantage de dosages automatiques multiélémentaires avec une très grande gamme de linéarité dynamique. Il a été mis en exergue l'importance de contrôler le transfert d'énergie du plasma vers l'échantillon par le biais du critère de robustesse et de s'assurer de l'efficacité du transport de l'aérosol. Dans ce but, le titane a été choisi comme étalon interne permettant alors de compenser les fluctuations de l'analyse. En ce qui concerne l'étalonnage, pour lequel une calibration avec des solutions standards ne peut être envisagée étant donnée la différence fondamentale des propriétés de transport et de dissociation d'un slurry et d'une solution, nous avons effectué deux approches pour contourner ce problème : d'une part, des ajouts dosés d'aluminium ont été réalisés avec succès par précipitation directe de l'analyte sur les grains de dioxyde de titane : cette technique pourra être généralisée à d'autres éléments ; et d'autre part, la bonne corrélation

obtenue entre les concentrations en analyte et les intensités de différents échantillons nous permet d'utiliser ces derniers comme étalons pour d'autres dosages.

Enfin, quelques essais sur les échantillons de co-produits, qui n'ont pu être analysés par la méthode des slurries du fait de leur granulométrie inadaptée à leur mise en suspension, ont été réalisés par ablation laser couplée à une ICP-AES. Cette étude a été l'occasion de montrer le potentiel de ce couplage en matière d'analyse quantitative. Cette technique peut être utilisée avantageusement en complément des autres techniques analytiques, puisqu'elle offre la possibilité de fournir des informations précieuses quant à la distribution spatiale des impuretés dans les échantillons, information restant inaccessible pour la grande majorité des techniques d'analyse couramment employées. L'utilisation de ce couplage présente un intérêt majeur dans le domaine du contrôle de production, permettant une multiplication des analyses tout au long du processus de fabrication, et il serait donc intéressant de progresser dans la connaissance et maîtrise de cette méthode de dosage.

La multiplicité des méthodes d'analyse directe de solides sont le signe d'un développement engagé et d'un avenir prometteur de ce type de techniques. Ceci reflète également l'existence d'une demande industrielle importante en matière de développement de nouveaux outils analytiques performants, pouvant apporter des informations nouvelles ou complémentaires des méthodes actuellement les plus répandues dans les laboratoires.

# ANNEXES

**ANNEXE**  
**CHAPITRE II**

## DOSAGE DU MERCURE PAR CVAFS

### DIAGRAMME SCHEMATIQUE DE DETERMINATION DU MERCURE

Les séquences du diagramme schématique du système automatique de détermination du mercure sont présentées sur la figure AII. 1 ; elles ont été détaillées par COSSA et al (1995).

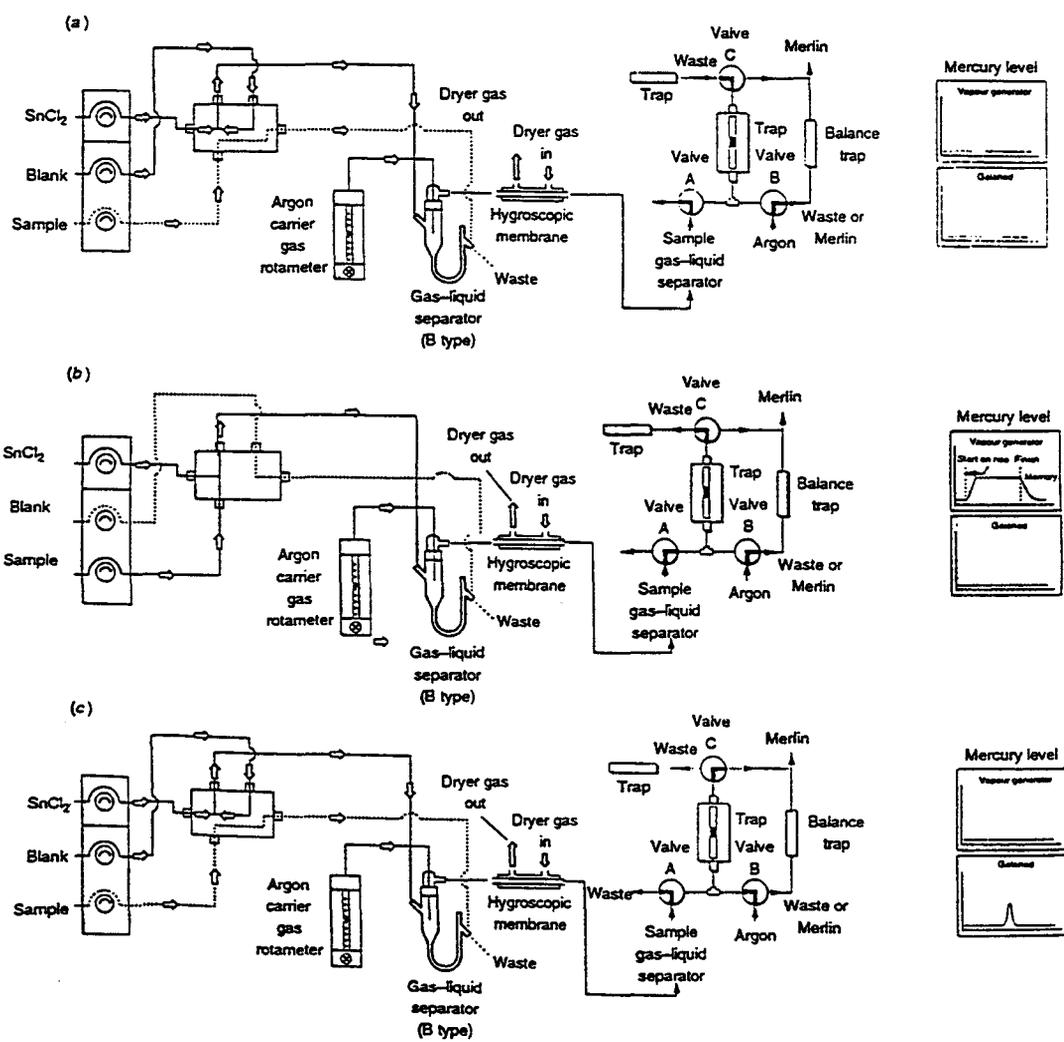


Figure AII. 1 : diagramme schématique du système automatique de détermination du mercure

a) piège inactif

b) étape de préconcentration sur le piège

c) mesure

## REACTIFS

### 1. SOLUTION REDUCTRICE : $\text{SnCl}_2$

La solution réductrice (5 %  $\text{SnCl}_2$  dans 10 %  $\text{HCl}$ ) est préparée en solubilisant 50 g de chlorure stanneux (Rectapur, Prolabo) dans 100 ml d'acide chlorhydrique concentré (p. a., Merck). Il est parfois nécessaire de chauffer la solution pour dissoudre totalement le chlorure stanneux. La solution est ensuite complétée avec de l'eau Milli-Q (Millipore) jusqu'à 1 litre.

Le mercure est éliminé en faisant barboter la solution pendant toute une nuit par un flux d'air ou d'azote.

### 2. SOLUTION "PORTEUSE"

C'est une solution d'acide nitrique (p. a., Merck) à 5 % en volume.

### 3. GAZ VECTEUR

Le gaz qui transporte le mercure en phase vapeur de la solution vers le piège, puis vers le détecteur est de l'Argon de qualité C.

## CONDITIONS ANALYTIQUES

### 1. GENERATEUR DE VAPEUR

- flux de la solution réductrice :  $0,9 \text{ ml. min}^{-1}$
- flux de la solution "porteuse" :  $7 \text{ ml. min}^{-1}$
- délai : 20 s
- rinçage : 5 s
- temps d'analyse : 1 à 3 min
- temps de mémoire : 10 s
- flux d'Argon de purge :  $50 \text{ ml. min}^{-1}$

## 2. AMALGAMEUR

- nettoyage : 60 s
- chauffage : 20 s
- refroidissement : 90 s
- flux d'argon vecteur : 200 ml. min<sup>-1</sup>

## 3. DETECTEUR

- gain : 10
- temps d'accumulation : 1 min
- flux d'Argon "sheath" : 500 ml. min<sup>-1</sup>

**ANNEXES**  
**CHAPITRE III**

# LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTROTHERMIQUE

## PRINCIPE ET FONCTIONNEMENT

### 1. PRINCIPE

Un atome à l'état fondamental, soumis à un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$ , peut absorber cette lumière incidente et passer à un état excité. La quantité de lumière absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes présents dans le nuage. La mesure de l'absorbance permet de déterminer quantitativement l'élément étudié. L'absorbance  $A$  et la concentration  $c$  sont reliés par une fonction linéaire telle que  $A=f(c)$ , et la méthode est comparative : la concentration de l'élément analysé est déduite de la droite, reliant l'absorbance et la concentration, réalisée à partir de plusieurs solutions étalons.

### 2. INSTRUMENTATION ET FONCTIONNEMENT

Le spectromètre est composé d'une source primaire traversant l'atomiseur où se forme un nuage d'atomes libres. La lumière non absorbée est détectée par un photomultiplicateur, amplifiée et mesurée. Un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde caractéristique de l'élément dosé.

Les sources primaires les plus utilisées sont des lampes à cathodes creuses (classiques ou à décharge survoltée) et les lampes à décharge sans électrodes pour les éléments volatils.

Le rôle du monochromateur est d'isoler la raie étudiée dont l'intensité est transformée en un signal électrique par le détecteur. C'est ensuite le rapport de l'intensité atténuée sur l'intensité de la source primaire, qui détermine la concentration de l'analyte dans l'échantillon, conformément aux résultats obtenus pour un standard (solution de concentration connue en élément dosé).

L'atomiseur a pour fonction principale d'amener les atomes de l'analyte à l'état fondamental. La formation du nuage atomique est assurée par effet Joule obtenu lors du chauffage électrique du tube, usiné en graphite, et dont le point élevé de sublimation permet de supporter des températures voisines de 3000 °C. Comparée à celle d'autres matériaux, la résistance mécanique du graphite augmente jusqu'à 2500 °C et, en outre, de brusques variations de température n'entraînent pas sa déformation.

L'atomiseur électrothermique, placé dans l'axe optique du spectromètre, est balayé par un gaz inerte, l'argon en général, afin d'éviter les oxydations par l'oxygène atmosphérique qui le détérioreraient rapidement. L'atomiseur suit un programme électrothermique qui se déroule en trois étapes principales :

- le séchage ou évaporation du solvant
- la décomposition ou pyrolyse (évacuation de la matrice)
- l'atomisation (volatilisation et dissociation en atomes libres).

#### *a) le séchage*

Pour les solutions aqueuses, cette opération se situe aux environs de 100 °C pendant une durée approximative de 2 secondes par microlitre de solution. Le séchage doit être lent et complet pour éviter les pertes par projection dues à l'augmentation brusque de la température au cours de l'étape suivante. A la fin de l'étape de séchage, l'échantillon se trouve sous la forme d'un solide contenant l'analyte et la matrice.

#### *b) la décomposition ou pyrolyse de la matrice*

Cette étape permet de simplifier la matrice de l'échantillon, d'éliminer les fumées, les vapeurs moléculaires et autres constituants formés lors de la minéralisation des substances organiques. Durant cette étape, des réactions chimiques telles que la formation d'oxydes ou de carbures, ont également lieu. Elle représente par conséquent l'un des paramètres les plus critiques du programme thermique.

#### *c) l'atomisation*

Elle permet de dissocier la matrice résiduelle et d'atomiser le plus sélectivement possible l'élément dosé. Les atomes libres sont produits par dissociation des composés moléculaires de l'analyte (souvent par réduction de l'oxyde par le carbone du tube). La température appliquée

et la durée de l'étape doivent être suffisantes pour entraîner l'atomisation complète de l'analyte en évitant les effets de mémoire pouvant apparaître ultérieurement.

C'est pendant l'étape d'atomisation que sont effectuées les mesures d'absorbance. Habituellement, le flux de gaz inerte est interrompu afin d'augmenter la sensibilité, en prolongeant le temps de résidence des atomes dans le trajet optique. Néanmoins, lors d'analyse d'éléments majeurs (comme par exemple, l'aluminium dans les sédiments), le flux de gaz peut être maintenu afin de réduire le signal d'atomisation (HOENIG et al, 1991).

Dans certains cas, deux étapes supplémentaires peuvent être ajoutées au programme électrothermique de base :

- une étape de nettoyage : menée à une température plus élevée que celle de l'atomisation, elle permet d'évacuer les constituants résiduels de l'échantillon. Elle est utilisée principalement lors de la détermination d'éléments volatils, dont la température d'atomisation est relativement basse.
- une étape finale de refroidissement : utilisée notamment avec une instrumentation automatique, elle permet à l'atomiseur d'atteindre la température à laquelle l'échantillon suivant doit être introduit par le dispositif automatique.

### 3. PERTURBATIONS

On appelle perturbation (ou interférence, ou interaction, ou effet de matrice), l'influence d'un ou de plusieurs constituants du milieu analysé sur le dosage d'un élément.

Les perturbations sont classées en deux catégories principales, spectrales ou chimiques, et sont la conséquence du fait que l'analyte et la matrice qui l'accompagne, sont vaporisés simultanément. Ces effets peuvent exalter ou diminuer le signal d'absorption de l'élément dosé et entraîner ainsi des erreurs importantes de justesse de la concentration déterminée.

#### *a) perturbations spectrales*

Les perturbations spectrales, dues aux phénomènes ayant leur siège dans la source d'atomisation, consistent en une isolation incomplète du signal d'absorption d'une autre

radiation détectée par le système. Elles se traduisent pratiquement toujours par une translation de la droite d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple.

En spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, les perturbations spectrales sont les plus importantes, ou du moins responsables de causes d'erreurs fréquentes.

### b) correction des perturbations spectrales

La correction des perturbations spectrales peut être envisagée de deux façons différentes et complémentaires : la correction simultanée du fond spectral (correcteurs avec source continue ou à effet Zeeman), et l'adaptation des programmes électrothermiques (étape de pyrolyse ; modificateurs chimiques adéquates).

Seul le cas de la correction par effet Zeeman est décrit ci-dessous, car c'est ce mode de correction qui a été utilisé lors de l'analyse par SAAE de nos échantillons. Les modificateurs chimiques seront traités au paragraphe d.

#### l'effet Zeeman :

Lorsqu'une vapeur atomique est soumise à un champ magnétique de quelques kilogauss, les énergies des niveaux électroniques des atomes se divisent en plusieurs composantes. Ce phénomène est appelé effet Zeeman et est général à tous les spectres atomiques. Le nombre de composantes dépend du type de transition électronique intervenant au cours du processus d'absorption. L'effet Zeeman est qualifié de *normal* lorsque la raie spectrale est divisée en trois composantes : une composante centrale  $\pi$ , à la même longueur d'onde que la raie atomique originale et deux composantes latérales  $\sigma$ , symétriques et distantes d'environ 0,01 nm, de part et d'autre de la composante  $\pi$ . La composante centrale a une absorbance deux fois plus importante que les composantes latérales, et la somme des trois absorbances est égale à celle de la raie atomique originale. Lorsque le nombre de composantes est plus élevé, l'effet Zeeman est dit *anormal*, bien que ce soit le cas le plus fréquent.

L'application de l'effet Zeeman à la spectrométrie d'absorption atomique est basé sur la différence de réponse des deux types de composantes lors de l'absorption d'une lumière polarisée : la composante  $\pi$  ne peut absorber qu'une radiation dont le plan de polarisation est parallèle au champ magnétique et les composantes  $\sigma$  ne peuvent absorber que la lumière polarisée dans un plan perpendiculaire au champ. Dans les systèmes commerciaux les plus

courants, la lumière de la lampe à cathode creuse est polarisée alternativement dans ces deux plans avant de traverser l'atomiseur, seule la lumière du plan parallèle au champ peut être absorbée par les atomes : la composante  $\pi$  subira donc l'absorption totale (atomique et non spécifique) tandis que les composantes  $\sigma$  ne subissent que l'absorption non spécifique.

En pratique, diverses configurations sont possibles mais la plus utilisée est celle où l'aimant est situé au niveau de l'atomiseur et le champ perpendiculaire à celui-ci : effet Zeeman inverse. Cette configuration offre une correction de fond spectral d'une meilleure précision qu'un correcteur au deutérium car elle permet, en pratique, des corrections de signaux supérieures à une unité d'absorbance. D'autre part, comme toutes les mesures ont lieu exactement à la longueur d'onde de l'analyte, la correction est efficace aussi bien avec un fond spectral continu que structuré.

### *c) perturbations non spectrales*

Les perturbations non spectrales (ou chimiques) sont de deux types, mais, en pratique, elles ne peuvent être que très difficilement distinguées. Ce sont :

- les perturbations en phase condensée qui affectent l'analyte pendant les étapes de séchage et de décomposition. Elles sont responsables de pertes lors de l'étape de décomposition, de volatilisations incomplètes ou de modifications de la vitesse d'apparition de la vapeur atomique de l'analyte lors de l'atomisation. Ces phénomènes sont dus à des ralentissements de l'atomisation en raison de la formation de composés difficilement dissociables, ou à des phénomènes d'occlusion de l'analyte dans la matrice.

- les perturbations en phase vapeur qui affectent l'analyte à partir du moment où il quitte la surface d'atomisation. Il s'agit principalement de déplacements d'équilibres de dissociation, dus aux réactions de l'analyte avec les produits de décomposition de la matrice. Une partie de ce dernier présent sous forme moléculaire échappe à la mesure car elle contribue au fond spectral.

Les perturbations non spectrales entraînent un changement de pente de la droite d'étalonnage, donc une variation de sensibilité en raison de l'altération du nombre d'atomes de l'analyte.

#### d) correction des perturbations non spectrales

Les perturbations non spectrales peuvent être efficacement corrigées en atomisant l'analyte à partir d'une plate-forme ou en utilisant des modificateurs chimiques appropriés :

- la plate-forme : elle est usinée en graphite pyrolytique massif et est positionnée à l'intérieur de l'atomiseur. Les contacts entre le tube et la plate-forme sont suffisamment faibles pour qu'elle ne soit chauffée que par rayonnement et par l'intermédiaire de la phase gazeuse. La plate-forme a donc un retard de température par rapport au tube et à la phase gazeuse. Lorsque l'analyte est volatilisé à partir de la plate-forme, sa vapeur atomique se trouve dans un environnement plus chaud que le support, ce qui facilite la dissociation des molécules d'analyte et évite les phénomènes de recondensation. D'autre part, la température plus élevée de la phase vapeur permet d'augmenter le degré de dissociation des espèces moléculaires de la matrice et de réduire les niveaux de fond spectral qui en résultent.

- le modificateur chimique : c'est un agent ajouté en large excès aux solutions analysées dans le but d'amener l'analyte vers une forme thermiquement plus stable (modificateur d'analyte) ou d'augmenter la volatilité des éléments de la matrice (modificateur de matrice).

## DOSAGE DU CUIVRE PAR LA METHODE DES SLURRIES

### REACTIFS

L'eau utilisée pour la préparation des différentes solutions (standards, dilutions, slurries) est de très grande pureté, déionisée deux fois.

Les solutions standards de cuivre sont préparées à partir d'une solution commerciale (1000 mg. l<sup>-1</sup>; Tritisol, Merck), diluée de façon adéquate et acidifiée à 0,2 % (v/v) avec de l'acide nitrique.

La solution de titane est une solution commerciale (1000 mg. l<sup>-1</sup>; Tritisol, Merck), acidifiée à 30 % (v/v) avec de l'acide chlorhydrique.

### TEMPERATURES OPTIMALES DE PYROLYSE ET D'ATOMISATION

Le volume d'échantillon injecté est de 20 µl.

La température d'atomisation est fixée à 2500 °C et nous suivons l'évolution de l'absorbance (mesurée en aire de pic) du cuivre à la concentration de 20 µg. l<sup>-1</sup> dans la matrice de titane, en fonction de la température de pyrolyse (figure AIII. 1). La courbe s'infléchit à partir de 800 °C, en raison d'une perte de l'analyte ; nous déterminons alors la température optimale de pyrolyse qui est de 700 °C.

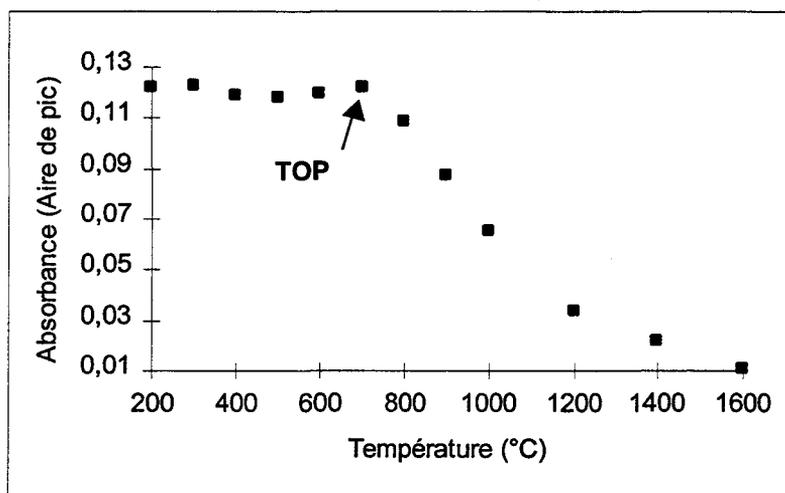


Figure AIII. 1 : évolution de l'absorbance d'un standard de cuivre ( $20 \mu\text{g. l}^{-1}$  ;  $v = 20 \mu\text{l}$ ) dans une matrice de titane en fonction de la température de pyrolyse.

La température de pyrolyse est maintenue à 700 °C et nous suivons l'évolution du même standard de cuivre en fonction de la température d'atomisation (figure AIII. 2). Nous observons un palier entre 2300 °C et 2600 °C. Nous avons donc choisi une température optimale d'atomisation de 2300 °C.

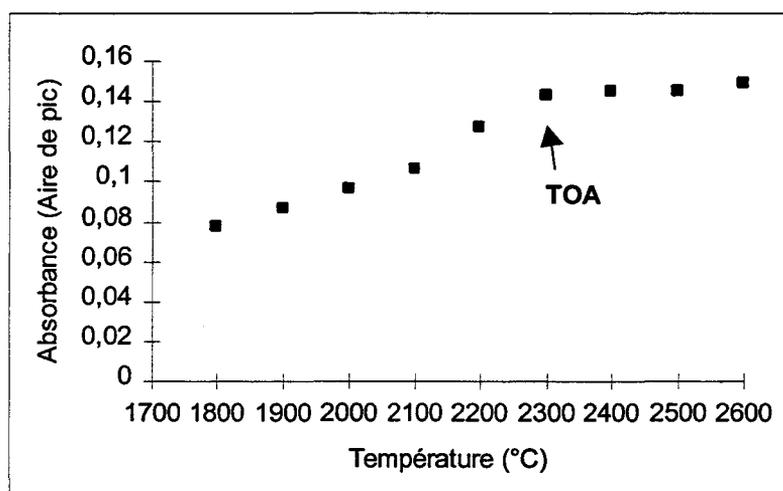


Figure AIII. 2 : évolution de l'absorbance d'un standard de cuivre ( $20 \mu\text{g. l}^{-1}$  ;  $v = 20 \mu\text{l}$ ) dans une matrice de titane en fonction de la température d'atomisation.

Les différentes rampes et paliers des températures de séchage, de pyrolyse et d'atomisation ont été optimisés. Le programme électrothermique proposé pour le dosage du cuivre est donné dans le chapitre III, paragraphe D 2. Nous obtenons alors une absorbance moyenne, mesurée

en aire de pic, de 0,137 u. a. (10 mesures ;  $\sigma = 0,008$ ). La répétabilité est de 5,8 % pour une masse en cuivre analysée de 400 pg. La sensibilité exprimée par la masse caractéristique (définie comme la quantité d'analyte produisant un signal d'absorbance de 0,0044 u. a. ) est de 12,8 pg ( $\sigma = 0,7$ ).

## DOSAGE DU MANGANESE PAR LA METHODE DES SLURRIES

### PARAMETRES INSTRUMENTAUX ET ANALYTIQUES

- longueur d'onde : 279,5 nm
- largeur de fente : 0,2 nm
- courant de lampe : 15 mA
- température d'injection : 20 °C
- volume d'injection : 20  $\mu$ l
- vitesse d'injection : 2  $\mu$ l. s<sup>-1</sup>

L'eau utilisée pour la préparation des différentes solutions (standards, dilutions, slurries) est de très grande pureté, déionisée deux fois.

Les solutions standards de manganèse sont préparées à partir d'une solution commerciale (1000 mg. l<sup>-1</sup>; Tritisol, Merck), diluée de façon adéquate et acidifiée à 0,2 % (v/v) avec de l'acide nitrique.

La solution de titane est une solution commerciale (1000 mg. l<sup>-1</sup>; Tritisol, Merck), acidifiée à 30 % (v/v) avec de l'acide chlorhydrique.

### TEMPERATURES OPTIMALES DE PYROLYSE ET D'ATOMISATION

Le volume d'échantillon injecté est de 20  $\mu$ l.

La température d'atomisation est fixée à 2500 °C et nous suivons l'évolution de l'absorbance (mesurée en aire de pic) du manganèse à la concentration de 10  $\mu$ g. l<sup>-1</sup> dans la matrice de titane, en fonction de la température de pyrolyse (figure AIII. 3). La courbe s'infléchit à partir de 1200 °C, en raison d'une perte de l'analyte ; nous déterminons alors la température optimale de pyrolyse qui est de 1100 °C.

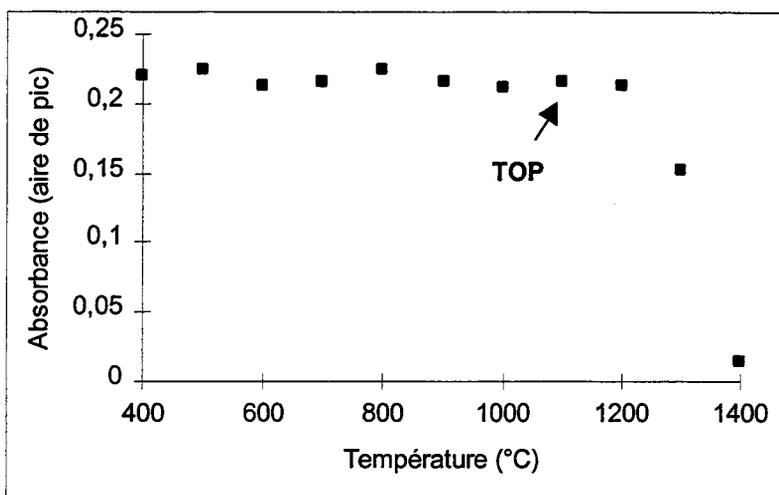


Figure AIII. 3 : évolution de l'absorbance d'un standard de manganèse ( $10 \mu\text{g. l}^{-1}$  ;  $v = 20 \mu\text{l}$ ) dans une matrice de titane en fonction de la température de pyrolyse.

La température de pyrolyse est maintenue à  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  et nous suivons l'évolution du même standard de manganèse en fonction de la température d'atomisation (figure AIII. 4). Nous observons un palier à partir de  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nous avons donc choisi cette température comme température optimale d'atomisation.

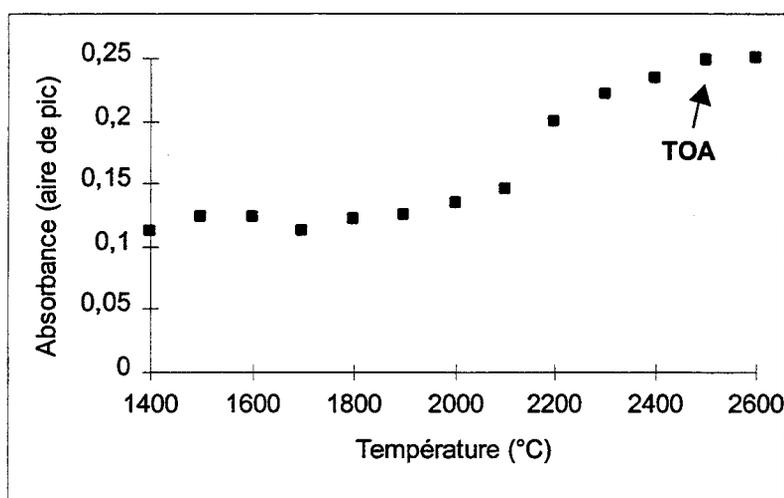


Figure AIII. 4 : évolution de l'absorbance d'un standard de manganèse ( $10 \mu\text{g. l}^{-1}$  ;  $v = 20 \mu\text{l}$ ) dans une matrice de titane en fonction de la température d'atomisation.

Les différentes rampes et paliers des températures de séchage, de pyrolyse et d'atomisation ont été optimisés. Le programme électrothermique que nous proposons pour le dosage du manganèse est donné dans le tableau AIII. 1.

Étape	Température (°C)	Temps de montée (s)	Palier (s)	Flux d'argon (ml. min <sup>-1</sup> )	Lecture
1	110	10	30	250	non
2	130	15	30	250	non
3	1100	10	20	250	non
4	2500	0	3	0	oui
5	2550	1	3	250	non

*Tableau AIII. 1 : programme électrothermique pour le dosage du manganèse.*

Nous obtenons alors une absorbance moyenne, mesurée en aire de pic, de 0,126 u. a. (10 mesures ;  $\sigma = 0,008$ ). La répétabilité est de 6,3 % pour une masse en manganèse analysée de 200 pg. La sensibilité exprimée par la masse caractéristique (définie comme la quantité d'analyte produisant un signal d'absorbance de 0,0044 u. a. ) est de 7,0 pg ( $\sigma = 0,4$ ).

## **DOSAGE DU CHROME PAR LA METHODE DES SLURRIES**

### PARAMETRES INSTRUMENTAUX ET ANALYTIQUES

- longueur d'onde : 357,9 nm
- largeur de fente : 0,7 nm
- courant de lampe : 15 mA
- température d'injection : 20 °C
- volume d'injection : 20  $\mu$ l
- vitesse d'injection : 2  $\mu$ l. s<sup>-1</sup>

### TEMPERATURES OPTIMALES DE PYROLYSE ET D'ATOMISATION

Le volume d'échantillon injecté est de 20  $\mu$ l.

Le nitrate de magnésium est utilisé comme modificateur chimique : sa concentration est de 10 g. l<sup>-1</sup> ; le volume d'injection est de 5  $\mu$ l.

La température d'atomisation est fixée à 2500 °C et nous suivons l'évolution de l'absorbance (mesurée en aire de pic) du chrome à la concentration de 10  $\mu$ g. l<sup>-1</sup> dans la matrice de titane, en fonction de la température de pyrolyse (figure AIII. 5). La courbe s'infléchit à partir de 1400 °C, en raison d'une perte de l'analyte ; nous déterminons alors la température optimale de pyrolyse qui est de 1300 °C.

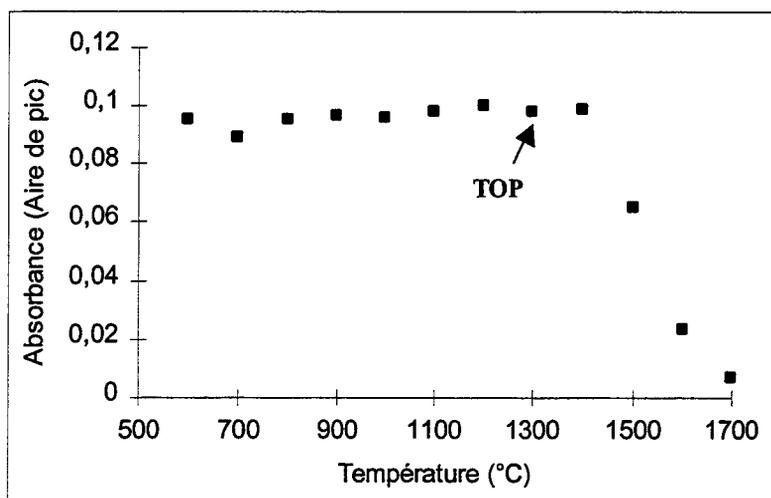


Figure AIII. 5 : évolution de l'absorbance d'un standard de chrome ( $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  ;  $v = 20 \mu\text{l}$ ) dans une matrice de titane en fonction de la température de pyrolyse.

La température de pyrolyse est maintenue à 1300 °C et nous suivons l'évolution du même standard de chrome en fonction de la température d'atomisation (figure AIII. 6). Nous observons un palier à partir de 2300 °C. Nous avons donc choisi cette température comme température optimale d'atomisation.

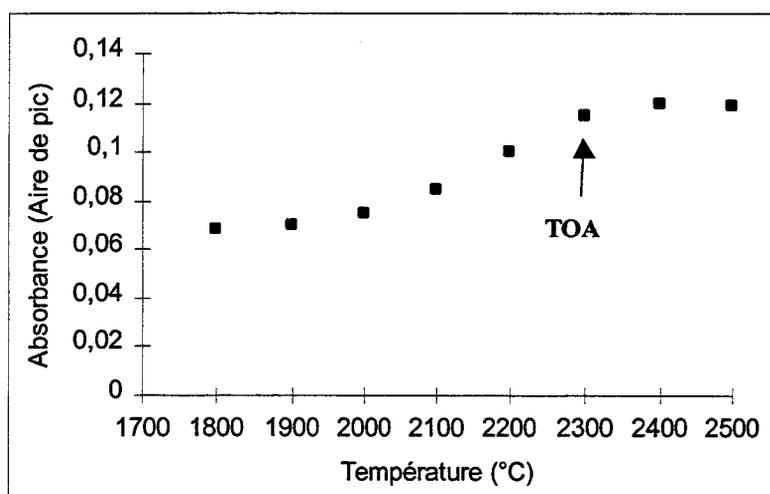


Figure AIII. 6 : évolution de l'absorbance d'un standard de chrome ( $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  ;  $v = 20 \mu\text{l}$ ) dans une matrice de titane en fonction de la température d'atomisation.

Les différentes rampes et paliers des températures de séchage, de pyrolyse et d'atomisation ont été optimisés. Le programme électrothermique que nous proposons pour le dosage du chrome est donné dans le tableau AIII. 2.

Etape	Température (°C)	Temps de montée (s)	Palier (s)	Flux d'argon (ml. min <sup>-1</sup> )	Lecture
1	110	10	20	250	non
2	130	5	20	250	non
3	1300	15	30	250	non
4	100	7	1	250	non
5	2300	0	4	0	oui
6	2550	1	5	250	non

*Tableau AIII. 2 : programme électrothermique pour le dosage du chrome.*

## **MINERALISATION DES ECHANTILLONS (SPF 1370, SPF 1408 ET CLDD 1167)**

Les conditions analytiques pour les éléments fer, cuivre, manganèse et chrome lors du dosage par Spectrométrie d’Absorption Atomique Electrothermique, après minéralisation du solide, sont présentées dans les quatre pages suivantes.

Les concentrations obtenues pour les différents analytes, lors de dix attaques de chaque échantillon et après trois mesures successives par SAAE, sont présentées dans les tableaux suivants.

---

## Identification

Method Name: TiO2-Fe

Element: Fe

Technique: Furnace

Instrument Model: 4110 ZL

Method Desc: Dosage du Fer dans les pigments

Remarks:

---

## Instrument

Wavelength (nm): 248.3

Read Time (sec): 5.0

Slit Width: 0.2

Read Delay (sec): 0.0

BOC Time (sec): 2

Signal Type: AA-BG

Signal Measurement: Peak Area

Modified Spectrometer Settings: No

Lamp Current: Value in Align lamps

---

## Calibration

### Equations, Units, and Replicates:

Element Calibration Equation

Calibration

Units

Sample

Units

Max

Decimal

Places

Max

Significant

Figures

Fe Linear, Zero Intercept

mg/L

mg/L

3

3

Replicates: Fixed

### Sample

Sample Volume (µL): 20

Diluent Volume (µL): 0

Diluent Location: 0

### Matrix Modifiers:

Modifier 1

Modifier 2

Volume (µL):

0

0

Location:

0

0

Add to blank and standards:

No

No

Add to reagent blank and samples:

No

No

---

	ID	Conc. (	mg/L)	A/S Loc	Stock (µL)	Diluent (µL)
Calib. Blank	Calib Blank	-----		1	20	0
Calib.Std. 1	STD1		0.125	2	5	15
Calib.Std. 2	STD2		0.250	2	10	10
Calib.Std. 3	STD3		0.500	2	20	0

---

## Furnace Conditions

Step #	Temp (°C)	Ramp Time	Hold Time	Internal Flow	Gas Type	Read Step
1	110	20	20	250	Normal	
2	130	10	10	250	Normal	
3	1700	10	20	250	Normal	
4	2300	0	5	50	Normal	X
5	2600	1	3	250	Normal	

Extraction System: Yes

Injection Temp. (°C): 20

Furnace Clean-out ? Yes

## Identification

Method Name: TiO2-Cu

Element: Cu

Technique: Furnace

Instrument Model: 4110 ZL

Method Desc: Dosage du Cuivre dans les pigments

Remarks:

## Instrument

Wavelength (nm): 324.8

Read Time (sec): 5.0

Slit Width: 0.7

Read Delay (sec): 0.0

BOC Time (sec): 2

Signal Type: AA-BG

Signal Measurement: Peak Area

Modified Spectrometer Settings: No

Lamp Current: Value in Align lamps

## Calibration

### Equations, Units, and Replicates:

Element Calibration Equation

Calibration

Units

Sample

Units

Max

Decimal

Max

Significant

Places

Figures

Cu Linear, Zero Intercept

mg/L

mg/L

3

3

Replicates: Fixed

### Sample

Sample Volume (µL): 20

Diluent Volume (µL): 0

Diluent Location: 0

### Matrix Modifiers:

Modifier 1

Modifier 2

Volume (µL):

0

0

Location:

0

0

Add to blank and standards:

No

No

Add to reagent blank and samples:

No

No

	ID	Conc. (	mg/L)	A/S Loc	Stock (µL)	Diluent (µL)
Calib. Blank	Calib Blank	-----		1	20	0
Calib.Std. 1	STD 1		0.010	2	5	15
Calib.Std. 2	STD 2		0.020	2	10	10
Calib.Std. 3	STD 3		0.040	2	20	0

## Furnace Conditions

Step #	Temp (°C)	Ramp Time	Hold Time	Internal Flow	Gas Type	Read Step
1	110	20	20	250	Normal	
2	550	10	20	250	Normal	
3	1050	20	30	250	Normal	
4	2200	0	5	50	Normal	X
5	2500	1	3	250	Normal	

Extraction System: Yes

Injection Temp. (°C): 20

Furnace Clean-out ? Yes

## Identification

Method Name: TiO2-Mn  
Technique: Furnace  
Method Desc: TiO2-Mn

Element: Mn  
Instrument Model: 4110 ZL

Remarks:

## Instrument

Wavelength (nm): 279.5  
Slit Width: 0.2

Read Time (sec): 5.0  
Read Delay (sec): 0.0  
BOC Time (sec): 2

Signal Type: AA-BG  
Signal Measurement: Peak Height  
Smoothing (pts): None

Modified Spectrometer Settings: No

Lamp Current: Value in Align lamps

## Calibration

### Equations, Units, and Replicates:

Element Calibration Equation

Calibration

Units

Sample

Units

Max  
Decimal  
Places

Max  
Significant  
Figures

Mn Linear, Zero Intercept

mg/L

mg/L

3

3

Replicates: Fixed

### Sample

Sample Volume (µL): 20

Diluent Volume (µL): 0

Diluent Location: 0

### Matrix Modifiers:

Modifier 1

Modifier 2

Volume (µL):

0

0

Location:

0

0

Add to blank and standards:

No

No

Add to reagent blank and samples:

No

No

	ID	Conc. (	mg/L)	A/S Loc	Stock (µL)	Diluent (µL)
Calib. Blank	Calib Blank	-----		1	20	0
Calib.Std. 1	STD1		0.0025	2	5	15
Calib.Std. 2	STD2		0.0050	2	10	10
Calib.Std. 3	STD3		0.0100	2	20	0

## Furnace Conditions

Step #	Temp (°C)	Ramp Time	Hold Time	Internal Flow	Gas Type	Read Step
1	110	10	20	250	Normal	
2	130	5	30	250	Normal	
3	900	10	20	250	Normal	
4	1300	10	5	250	Normal	
5	2200	0	4	0	Normal	X
6	2450	1	3	250	Normal	

Extraction System: Yes

Injection Temp. (°C): 20

Furnace Clean-out ? Yes

**Identification**

Method Name: TiO2-Cr\* Element: Cr  
Technique: Furnace Instrument Model: 4110 ZL  
Method Desc: Dosage du Chrome dans les Pigments

Remarks:  
Mg(NO3)2 \_ 10g/l en Position 36

**Instrument**

Wavelength (nm): 357.9 Read Time (sec): 5.0  
Slit Width: 0.7 Read Delay (sec): 0.0  
BOC Time (sec): 2

Signal Type: AA-BG  
Signal Measurement: Peak Area

Modified Spectrometer Settings: No Lamp Current: Value in Align lamps

**Calibration**

Equations, Units, and Replicates:	Calibration	Sample	Max	Max
Element Calibration Equation	Units	Units	Decimal	Significant
			Places	Figures
Cr Linear, Zero Intercept	mg/L	mg/L	3	3

Replicates: Fixed

Sample  
Sample Volume (µL): 20 Diluent Volume (µL): 0 Diluent Location: 0

Matrix Modifiers:	Modifier 1	Modifier 2
Volume (µL):	5	0
Location:	36	0
Add to blank and standards:	Yes	No
Add to reagent blank and samples:	Yes	No

	ID	Conc. ( mg/L)	A/S Loc	Stock (µL)	Diluent (µL)
Calib. Blank	Calib Blank	-----	1	20	0
Calib.Std. 1	STD 1	0.010	2	5	15
Calib.Std. 2	STD 2	0.020	2	10	10
Calib.Std. 3	STD 3	0.040	2	20	0

**Furnace Conditions**

Step #	Temp (°C)	Ramp Time	Hold Time	Internal Flow	Gas Type	Read Step
1	110	10	20	250	Normal	
2	130	5	20	250	Normal	
3	1000	10	20	250	Normal	
4	1400	10	20	250	Normal	
5	250	15	10	250	Normal	
6	2300	0	4	0	Normal	X
7	2500	1	3	250	Normal	

Extraction System: Yes Injection Temp. (°C): 20

Furnace Clean-out ? No

## Concentrations en fer

SPF 1370						SPF 1408						CLDD 1167					
ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.	ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.	ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.
1	9.5	9.4	9.7	9.5	0.17	1	33.5	33.9	34.2	33.9	0.35	1	45.6	45.4	44.8	45.3	0.42
2	11.9	11.3	12.5	11.9	0.60	2	38.0	37.9	37.2	37.7	0.44	2	45.3	45.9	46.2	45.8	0.46
3	12.0	12.0	11.5	11.9	0.29	3	37.3	37.5	38.3	37.7	0.53	3	45.6	45.5	42.8	44.6	1.59
4	15.7	16.9	17.0	16.5	0.72	4	38.2	39.0	37.8	38.3	0.61	4	45.5	51.2	47.7	48.1	2.87
5	11.7	11.4	11.0	11.3	0.35	5	35.2	37.7	35.3	36.1	1.42	5	45.8	41.6	41.7	43.0	2.40
6	19.0	18.9	19.3	19.1	0.21	6	37.0	36.6	36.0	36.5	0.50	6	41.3	41.2	41.6	41.4	0.21
7	10.6	10.0	10.1	10.2	0.32	7	33.6	33.5	33.6	33.6	0.06	7	42.0	41.5	41.4	41.6	0.32
8	13.2	13.0	13.4	13.2	0.20	8	34.1	34.0	32.9	33.7	0.67	8	42.7	43.1	43.4	43.1	0.35
9	10.3	10.4	10.7	10.5	0.21	9	32.6	33.1	32.7	32.8	0.26	9	42.8	42.0	43.0	42.6	0.53
10	12.5	12.6	13.1	12.7	0.32	10	35.0	34.9	34.1	34.7	0.49	10	44.5	43.7	45.9	44.7	1.11
<i>MOYENNE</i>				<b>12.7</b>		<i>MOYENNE</i>				<b>35.5</b>		<i>MOYENNE</i>				<b>44.0</b>	
<i>Ecart type</i>			2.84			<i>Ecart type</i>			1.99			<i>Ecart type</i>			2.27		
<i>Intervalle 95%</i>			<b>1.17</b>			<i>Intervalle 95%</i>			<b>0.82</b>			<i>Intervalle 95%</i>			<b>0.94</b>		

## Concentrations en chrome

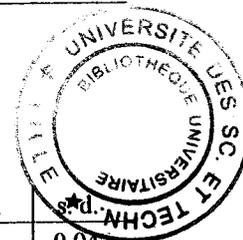
SPF 1370						SPF 1408						CLDD 1167					
ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.	ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.	ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.
1	1.3	1.2	1.2	1.2	0.05	1	2.9	3.1	3.2	3.1	0.15	1	1.7	1.6	1.5	1.6	0.11
2	1.2	1.1	1.1	1.1	0.07	2	2.9	3.1	3.1	3.0	0.15	2	1.7	1.6	1.6	1.6	0.10
3	1.2	1.2	1.1	1.2	0.05	3	2.9	3.1	3.2	3.1	0.14	3	1.7	1.5	1.5	1.6	0.10
4	1.4	1.5	1.4	1.4	0.02	4	3.4	3.2	3.2	3.2	0.10	4	1.8	1.6	1.5	1.6	0.13
5	1.3	1.2	1.2	1.2	0.06	5	3.2	3.3	3.4	3.3	0.10	5	1.8	1.7	1.7	1.7	0.07
6	1.2	1.1	1.1	1.1	0.05	6	3.4	3.1	3.1	3.2	0.14	6	1.7	1.6	1.6	1.6	0.07
7						7	3.1	3.2	3.2	3.2	0.08	7	1.8	1.6	1.5	1.6	0.16
8						8	3.1	3.2	3.3	3.2	0.08	8					
9						9	3.3	3.3	3.3	3.3	0.01	9					
<i>MOYENNE</i>				<b>1.2</b>		<i>MOYENNE</i>				<b>3.2</b>		<i>MOYENNE</i>				<b>1.6</b>	
<i>Ecart type</i>			0.11			<i>Ecart type</i>			0.13			<i>Ecart type</i>			0.10		
<i>Intervalle 95%</i>			<b>0.06</b>			<i>Intervalle 95%</i>			<b>0.06</b>			<i>Intervalle 95%</i>			<b>0.06</b>		

## Concentrations en manganèse

SPF 1370						SPF 1408						CLDD 1167					
ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.	ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.	ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.
1	0.13	0.12	0.12	0.12	0.006	1	0.33	0.34	0.34	0.34	0.002	1	0.52	0.52	0.51	0.52	0.009
2	0.13	0.12	0.12	0.12	0.007	2	0.33	0.31	0.32	0.32	0.007	2	0.48	0.48	0.47	0.47	0.004
3	0.09	0.10	0.09	0.09	0.005	3	0.32	0.31	0.31	0.31	0.004	3	0.45	0.44	0.45	0.44	0.004
4	0.14	0.11	0.13	0.13	0.016	4	0.37	0.37	0.38	0.37	0.004	4	0.52	0.52	0.54	0.52	0.010
5	0.13	0.10	0.11	0.11	0.014	5	0.37	0.36	0.35	0.36	0.008	5	0.52	0.51	0.52	0.52	0.008
6	0.09	0.08	0.09	0.09	0.006	6	0.33	0.33	0.32	0.33	0.007	6	0.49	0.49	0.49	0.49	0.002
7	0.09	0.09	0.10	0.09	0.005	7	0.33	0.32	0.32	0.32	0.007	7	0.50	0.51	0.49	0.50	0.006
8	0.09	0.10	0.10	0.10	0.008	8	0.32	0.33	0.32	0.32	0.005	8	0.48	0.48	0.44	0.47	0.023
9	0.06	0.07	0.06	0.07	0.006	9	0.30	0.32	0.32	0.31	0.010	9	0.44	0.44	0.44	0.44	0.003
10	0.09	0.09	0.08	0.08	0.007	10	0.29	0.30	0.30	0.30	0.002	10	0.44	0.44	0.44	0.44	0.002
<i>MOYENNE</i>				<b>0.10</b>		<i>MOYENNE</i>				<b>0.33</b>		<i>MOYENNE</i>				<b>0.48</b>	
<i>Ecart type</i>			0.020	0.011		<i>Ecart type</i>			0.022	0.013		<i>Ecart type</i>			0.032	0.018	
<i>Intervalle 95%</i>				<b>0.008</b>		<i>Intervalle 95%</i>				<b>0.009</b>		<i>Intervalle 95%</i>				<b>0.013</b>	

## Concentrations en cuivre

SPF 1370						SPF 1408						CLDD 1167					
ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.	ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.	ATTAQUE	mesures			Moy.	s. d.
1	0.9	0.9	0.9	0.9	0.02	1	1.5	1.6	1.6	1.6	0.04	1	2.0	2.0	2.1	2.1	0.04
2	0.9	0.9	0.9	0.9	0.01	2	1.6	1.6	1.6	1.6	0.01	2	2.0	2.0	2.0	2.0	0.02
3	0.9	0.9	0.9	0.9	0.02	3	1.6	1.6	1.6	1.6	0.02	3	2.0	2.1	2.0	2.0	0.03
4	0.8	0.9	0.8	0.9	0.06	4	1.5	1.5	1.5	1.5	0.02	4	2.0	2.0	2.0	2.0	0.02
5	0.8	0.9	0.8	0.8	0.02	5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.03	5	2.0	2.0	2.0	2.0	0.03
6	0.9	0.9	0.9	0.9	0.02	6	1.5	1.5	1.5	1.5	0.01	6	2.0	2.0	2.0	2.0	0.00
7	0.9	0.9	0.9	0.9	0.005	7	1.4	1.4	1.4	1.4	0.01	7	2.0	2.0	2.0	2.0	0.01
8	0.8	0.9	0.8	0.9	0.01	8	1.4	1.4	1.4	1.4	0.01	8	2.0	2.0	2.0	2.0	0.01
9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.02	9	1.4	1.4	1.4	1.4	0.01	9	2.1	2.0	2.0	2.0	0.02
10	0.8	0.8	0.8	0.8	0.02	10	1.5	1.5	1.4	1.5	0.02	10	2.0	2.0	2.0	2.0	0.02
<i>MOYENNE</i>				<b>0.9</b>		<i>MOYENNE</i>				<b>1.5</b>		<i>MOYENNE</i>				<b>2.0</b>	
<i>Ecart type</i>			0.04	0.02		<i>Ecart type</i>			0.06	0.03		<i>Ecart type</i>			0.03	0.02	
<i>Intervalle 95%</i>				<b>0.02</b>		<i>Intervalle 95%</i>				<b>0.02</b>		<i>Intervalle 95%</i>				<b>0.01</b>	



## ABSTRACT

For the determination of traces metals impurities in titanium dioxide and its co-products, mostly methods require complex and time consuming decomposition of the sample. The aim of this work is to study the coupling between direct solid sampling technique and atomic spectrometries. First, mercury traces were detected by cold vapour atomic fluorescence spectrometry (CVAFS) after analyte's extraction by microwave digestion with nitric acid. For most of the analysed samples, mercury level was extremely low (few ng per gramme of solid) and shows that total mercury is trapped since the first step of ore's digestion. Subsequently, slurry sampling technique which consisted in suspended particles of solid in liquid medium was studied coupled with atomic absorption and emission spectroscopies. The first technique was applied to the determination of iron, copper, chromium and manganese in  $\text{TiO}_2$ ; concentrations were in agreement with those obtained after sample decomposition. Limits of detection were found to be a few  $\mu\text{g. kg}^{-1}$  in solid. ICP-AES technique is less sensible, but present the advantage of automated multielements analysis. Titanium was used as internal standard to compensate particles transport's fluctuations. Finally, several tests by laser ablation-ICP-AES were made on co-products in order to note the potential of this technique which could offer informations about impurities spatial distribution.

### Keywords :

- titanium oxyde
- co-products
- mercury
- slurries
- laser ablation
- atomic fluorescence spectrometry
- atomic absorption spectrometry
- atomic emission spectrometry

## RESUME

L'analyse des métaux-traces dans le dioxyde de titane et ses co-produits présentent certaines limitations puisqu'elle nécessite une ou plusieurs mises en solution souvent complexes et fastidieuses. L'objectif de ce travail réside dans le développement du couplage entre différentes techniques d'échantillonnage directe de solides et les spectrométries atomiques. Le mercure a été analysé par fluorescence après digestion partielle, à l'aide de micro-ondes, des échantillons avec de l'acide nitrique. Les teneurs mesurées dans  $TiO_2$  et ses co-produits (quelques ng d'analyte par gramme de solide) ont permis d'établir le cycle du mercure à travers la production. Nous avons pu alors montrer que la totalité de l'analyte était piégé dès la première étape de digestion du minerai et ne constituait donc pas un danger pour le produit final. Dans un second temps, nous avons étudié le couplage entre la technique des slurries (particules mises en suspension dans un liquide) et les spectrométries d'absorption et d'émission atomiques. Les éléments fer, cuivre, chrome et manganèse présents dans le dioxyde de titane ont été dosés par absorption atomique et les concentrations déterminées sont en accord avec celles obtenues après minéralisation des échantillons. Des détections limites de quelques  $\mu g. kg^{-1}$  dans le solide ont été atteintes. L'analyse par ICP-AES est beaucoup moins sensible mais présente l'avantage d'un dosage automatique multi-élémentaire ; pour compenser les fluctuations du transport des particules solides, le titane a été utilisé comme étalon interne. Finalement, quelques essais sur les co-produits ont été réalisés par ablation laser associée à une ICP-AES. Cette étude nous a permis de montrer le potentiel de ce couplage qui pourrait fournir des informations précieuses quant à la distribution spatiale des impuretés dans le solide, informations restant inaccessibles pour la plupart des techniques d'analyse couramment employées.

### Mots clés :

- dioxyde de titane
- co-produits
- mercure
- slurries
- ablation laser
- spectrométrie de fluorescence atomique
- spectrométrie d'absorption atomique
- spectrométrie d'émission atomique