AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

SIN2 99/69

UFR Sci.F.A. L.S.M.C.L.

THESE

présentée

A l'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Chimie-Physique

par

Frédéric AUBRIET

Etude par spectrométrie de masse de la formation des agrégats ionisés induits par ablation/ionisation laser de composés minéraux. Application à la différenciation des degrés d'oxydation du chrome.

Soutenue le 25 novembre 1999, devant la commission d'examen :

Directeur de thèse	**Jean-François Muller**, Professeur à l'Université de Metz
Rapporteurs	**Henri Edouard Audier**, Directeur de Recherche CNRS à l'école Polytechnique, Palaiseau.
	Patrick Bertrand, Professeur à l'Université Catholique de Louvain. Louvain.
Examinateurs	**Bernard Gillot**, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Bourgogne, Dijon.
	Manuel Ruiz Lopez, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Henri Poincaré, Nancy.
	Jean Lamontanara, Responsable du laboratoire de microscopie électronique au centre de recherche de la société Ugine-Savoie, Ugine
Membre invité	**Laurent Prost**, Responsable de la section analyses chimiques au cen Ugine

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ
022 304916 7

61248 S/M3 99/49

UFR Sci.F.A. L.S.M.C.L.

THESE

présentée

A l'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Chimie-Physique

par

Frédéric AUBRIET

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 1999/435
Cote S/M3 99/49
Loc Magasin

Etude par spectrométrie de masse de la formation des agrégats ionisés induits par ablation/ionisation laser de composés minéraux. Application à la différenciation des degrés d'oxydation du chrome.

Soutenue le 25 novembre 1999, devant la commission d'examen :

Directeur de thèse	**Jean-François Muller**, Professeur à l'Université de Metz
Rapporteurs	**Henri Edouard Audier**, Directeur de Recherche CNRS à l'école Polytechnique, Palaiseau.
	Patrick Bertrand, Professeur à l'Université Catholique de Louvain, Louvain.
Examinateurs	**Bernard Gillot**, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Bourgogne, Dijon.
	Manuel Ruiz Lopez, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Henri Poincaré, Nancy.
	Jean Lamontanara, Responsable du laboratoire de microscopie électronique au centre de recherche de la société Ugine-Savoie, Ugine
Membre invité	**Laurent Prost**, Responsable de la section analyses chimiques au centre de recherche de la société Ugine-Savoie, Ugine

- 1999 -

A mes parents Maryvonne et Jean-Marie,

A mes frères et sœurs Nelly, Patrice et Hugues,

A ma grand-mère Marie-Louise Oquident,

A la mémoire de ceux qui, trop tôt nous ont quittés.

Avant Propos

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'Université de Metz, sous la Direction du Professeur Jean-François Muller.

Je tiens à lui exprimer ici, ma sincère gratitude pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de son laboratoire, pour la confiance qu'il a placée en moi et le dévouement avec lequel il a dirigé mon travail, pour ces encouragements permanents, ses conseils à la fois constructifs et pertinents et pour nos échanges scientifiques lors des nombreuses discussions, toujours productives et intéressantes qui ont jalonné ces trois années de recherche.

Je désirerais remercier la Société Ugine-Savoie pour m'avoir permis de mener à bien ce travail grâce à son soutien financier. Que Messieurs Gérard Blanc, responsable de la section analyses physiques, Jean Lamontanara, responsable du laboratoire de microscopie électronique et Laurent Prost, responsable de la section analyses chimiques du Centre de Recherche d'Ugine soient plus particulièrement remerciés pour l'accueil et l'attention qu'ils ont portés à ce travail et les nombreuses discussions, toujours intéressantes et constructives que nous avons partagées au cours de cette recherche.

Mes remerciements respectueux, s'adressent également à Messieurs Henri Edouard Audier, Directeur de Recherche CNRS à l'Ecole Polytechnique de Palaiseau et Patrick Bertrand, Professeur à l'Université de Louvain pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements et toute ma reconnaissance à Messieurs Bernard Gillot, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Bourgogne de Dijon, Manuel Ruiz-Lopez, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Henri Poincaré de Nancy et Jean Lamontanara, responsable du laboratoire de microscopie électronique au centre de recherche d'Ugine pour avoir accepté de juger ce travail.

Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur Benoît Maunit, Maître de Conférences à l'Université de Metz, qui par ses qualités humaines, sa disponibilité, son enthousiasme et ses compétences a su m'épauler au cours de ces années. Que Monsieur Benoît Courrier avec qui cette recherche a été initiée et avec qui les analyses par TOF-LMMS ont en particulier été menées soit associé à ces remerciements.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Messieurs Gabriel Krier, Ingénieur de Recherches et Lionel Vernex-Loset, Ingénieur d'Etudes pour leur assistance et leur compétence technique de tous les instants et leur disponibilité tout au long de ces années.

Je ne saurai oublier Madame Martine Flerès, Secrétaire au grand cœur, qui par son sourire a toujours su dans la bonne humeur, prêter une oreille attentive et résoudre dans l'heure les tracas notamment administratifs auquel j'ai pu être confrontés au cours de ces années.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Eric Millon et Monsieur Jean-Jacques Gaumet, Maître de Conférences pour l'aide et pour les encouragements qu'ils m'ont apportés.

Je voudrais également remercier toutes les personnes du Centre de Recherche d'Ugine qui ont contribué à ces recherches :

- Mademoiselle Hadija Siffer pour les analyses par microscopie électronique à transmission ;
- Monsieur Philippe Manus pour les analyses par microscopie électronique à balayage ;
- Messieurs Pierre Gallice et Denis Gex pour les analyses par diffraction des rayons X ;
- Messieurs Frédéric Bonifassi et Jean-Marc Herbellin pour les analyses thermogravimètriques.

Que Messieurs Christophe Masselon et Paul-Eric Lafargue soient également remerciés pour m'avoir permis d'apprendre l'utilisation délicate de cet instrument de pointe qu'est la FTICRMS.

Qu'il me soit également permis de remercier mes camarades doctorants qui par leur qualités humaines, leur bonne humeur, leur soutien de tous les instants et les nombreuses discussions partagées ont contribué en grande partie à la réussite de ce travail.
Céline tout d'abord, partenaire de toutes mes excursions nationales ou internationales, et avec qui les nombreuses et longues discussions concernant la FTICRMS, nous ont permis de progresser de concert dans chacun de nos sujets de recherche.
Benoît, qui par son regard critique au début de cette étude, ses nombreuses compétences tant instrumentales qu'informatiques entre dans une large part dans la réussite de ce travail.
Marc, qui par ses nombreuses questions concernant l'utilisation de la FTICRMS nous assure une remise en question permanente.
Enfin, Rachel et David qui par leur enthousiasme débordants et communicatifs ont permis, en particulier, que la rédaction de ce mémoire se fasse dans la bonne humeur.
Que tous soient assurés de ma profonde et indéfectible amitié.

Je voudrais pour finir remercier tous les "anciens" qui par un mot ou un geste depuis mon entrée au laboratoire, il y a cinq ans déjà, m'ont témoigné leur encouragement et leur soutien.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I *Le chrome : importance économique, industrielle et écologique – Risques pour la santé – Méthodes de spéciation.* 6

I-1 Introduction 6

I-2 Le chrome et ses principales utilisations 7
I-2-1 Introduction 7
I-2-2 Utilisation du chrome 9
I-2-3 Importance économique et écologique du chrome 11
I-2-4 Mécanisme d'action du chrome hexavalent en milieu cellulaire 13

I-3 Méthodes de différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome 14
I-3-1 Méthodes d'analyse du chrome total 15
I-3-2 Méthodes de spéciation par voie humide 15
I-3-2-1 Les techniques spectrophotométriques UV-Vis, de fluorescence et de chimiluminescence 15
I-3-2-2 Les méthodes de spectrométrie d'absorption atomique 17
I-3-2-3 Les techniques électrochimiques et électrophorétiques 18
I-3-2-4 Les techniques chromatographiques 20
I-3-3 Les méthodes d'analyse par voie sèche ou méthodes *in situ* 21
I-3-4 Conclusion 23

Références bibliographiques **24**

Chapitre II *Spéciation de composés minéraux par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser–Principe, matériel, méthode et performances.* 27

II-1 Introduction 27

II-2 Différenciation de composés minéraux par spectrométrie de masse 28
II-2-1 Spectrométrie de masse et différenciation de composés minéraux en phase solide 29
II-2-2 Différenciation des degrés d'oxydation du chrome par spectrométrie de masse 33
II-2-2-1 Les techniques par voie solide 33
II-2-2-1-1 La technique SIMS : le modèle de Plog 33
II-2-2-1-2 Les techniques par ablation/ionisation laser 35
II-2-2-2 Les techniques par voie liquide 35
II-2-2-3 Conclusion 37

II-3 La spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser 38
II-3-1 Les lasers [47] 39
II-3-2 L'interaction laser-matière 40
II-3-2-1 Les processus thermiques 40
II-3-2-2 Les processus photochimiques 41
II-3-2-3 Influence de l'irradiance 43
II-3-2-4 Description de la formation d'un plasma par ablation/ionisation laser 45
II-3-2-4-1 La longueur d'onde 46
II-3-2-4-2 Le temps d'interaction 46
II-3-2-4-3 Température et degré d'ionisation du plasma 47
II-3-2-4-4 L'irradiance du faisceau laser 48
II-3-3 Les mécanismes d'ionisation par ablation/ionisation laser 49
II-3-3-1 Ionisation non résonante 49
II-3-3-2 Ionisation résonante 50
II-3-3-2-1 Principe 50
II-3-3-2-2 Les différentes méthodes RIMS 51
II-3-3-2-3 Performances de la technique RIMS 52

II-4 Les microsondes laser couplées à la spectrométrie de masse 55
II-4-1 Introduction 55
II-4-2 Le LAMMA 500 [88] 56
II-4-3 Le spectromètre de masse à transformée de Fourier (FTICRMS) 61
II-4-3-1 Principe de la FTMS 61
II-4-3-2 Mouvement cyclotronique des ions : 62
II-4-3-3 Excitation du mouvement cyclotronique 63
II-4-3-4 Détection du mouvement cyclotronique cohérent 64
II-4-3-5 Descriptif expérimental 67
II-4-3-5-1 Le champ magnétique 67
II-4-3-5-2 La cellule 68
II-4-3-6 Séquence expérimentale 69
II-4-3-7 Le dispositif laser 72
II-4-3-8 Visualisation et déplacement de l'échantillon 72
II-4-3-9 Performances et limitations de la microsonde laser FTMS 73
II-4-3-9-1 Performances de la microsonde FTMS 2000 73
II-4-3-9-2 Limitations de la microsonde FTMS 2000 73

II-5 La spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier couplée à l'ablation/ionisation résonante : RLA-FTICRMS 76
II-5-1 Introduction 76
II-5-2 Couplage laser à colorant–microsonde laser FTICRMS – Etude des performances du laser TDL 90. 77
II-5-2-1 Couplage laser à colorant–microsonde laser FTICRMS 77
II-5-2-2 Performance du laser à colorant TDL 90 79
II-5-3 Premières manipulations RLA FTICRMS - Comparaisons des modes d'ionisation résonant à 357,87 nm et non résonant à 355 nm dans l'analyse du chrome 80
II-5-3-1 Alliage NEMONIC 80
II-5-3-2 Le verre dopé 82
II-5-3-3 Le ciment 84
II-5-3-4 Conclusion 85
II-5-4 Influence de l'irradiance 85
II-5-5 Quantification de l'effet de la résonance sur le signal de l'ion Cr^+ 88
II-5-5-1 Etude d'un verre dopé 88
II-5-5-2 Etude d'un polystyrène dopé en cuivre et en chrome 90
II-5-6 Conclusion 92
***Références bibliographiques* 93**

Chapitre III Choix et caractérisation des composés chromés de référence 99

III-1 Introduction 99

III-2 Les composés de référence 100
III-2-1 Les oxydes trivalent et hexavalent du chrome 100
III-2-2 Les composés du chrome hexavalent 100
III-2-2-1 Les chromates alcalins 100
III-2-2-2 Les chromates alcalino-terreux 101
III-2-2-3 Chromate de plomb et hydroxychromate de zinc 102
III-2-3 Les composés du chrome trivalent anhydre 102
III-2-4 Les composés du chrome trivalent hydratés 102

III-3 Synthèse de certains composés de référence 103
III-3-1 Synthèse du chromate de magnésium pentahydraté 103
III-3-2 Synthèse des chromates de strontium et de barium 104
III-3-3 Synthèse des chromites de fer, de manganèse et de zinc 104
III-3-3-1 Synthèse du TFTA 105
III-3-3-2 Synthèse des chromites 105

III-4 Analyse topologique et contrôle de pureté 106
III-4-1 Les composés du chrome hexavalent 106
III-4-1-1 L'oxyde de chrome hexavalent 106

III-4-1-2 Les chromates alcalins 107
III-4-1-3 Les chromates alcalino-terreux 108
III-4-1-4 Chromate de plomb et hydroxychromate de zinc 109
III-4-2 Les composés du chrome trivalent 110
III-4-2-1 Les composés du chrome trivalent anhydres 110
III-4-2-2 Les composés du chrome trivalent hydratés 111

III-5 Conclusion 112

***Références bibliographiques* 114**

Chapitre IV Caractérisation des composés de référence par spectrométrie de masse 115

IV-1 Introduction 115

IV-2 Analyse des chromates alcalins 116
IV-2-1 Etude en mode de détection positif 116
IV-2-1-1 Etude par microsonde laser à temps de vol (TOF-LMMS) 116
IV-2-1-2 Etude par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS) 118
IV-2-2 Etude en mode de détection négatif 124
IV-2-2-1 Etude par microsonde laser à temps de vol (TOF-LMMS) 124
IV-2-2-2 Etude par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS) 125
IV-2-3 Conclusion 128

IV-3 Analyse des chromates alcalino-terreux 128
IV-3-1 Etude en mode de détection positif 128
IV-3-1-1 Etude par microsonde laser à temps de vol (TOF-LMMS) 128
IV-3-1-2 Etude par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS) 130
IV-3-2 Etude en mode de détection négatif 133
IV-3-2-1 Etude par microsonde laser à temps de vol (TOF-LMMS) 133
IV-3-2-2 Etude par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS) 134
IV-3-3 Conclusion 136

IV-4 Analyse du chromate de plomb et de l'hydroxyde chromate de zinc 137
IV-4-1 Etude du chromate de plomb 137
IV-4-1-1 Etude en mode de détection positif 137
IV-4-1-2 Etude en mode de détection négatif 140
IV-4-1-3 Conclusion 140
IV-4-2 Etude de l'hydroxychromate de zinc : $Zn_2(OH)_2CrO_4$ 141
IV-4-2-1 Etude en mode de détection positif 141
IV-4-2-2 Etude en mode de détection négatif 142
IV-4-2-3 Conclusion 143

IV-5 Analyse des oxydes de chrome trivalent et hexavalent. 144
IV-5-1 Etude en mode de détection positif 144
IV-5-2 Etude en mode de détection négatif 146

IV-6 Analyse des sulfate et nitrate hydratés de chrome 147
IV-6-1 Etude en mode de détection positif 147
IV-6-2 Etude en mode de détection négatif 149
IV-6-3 Discussion 151
IV-6-3-1 Analyses thermiques préliminaires 152
IV-6-3-2 Analyse thermogravimétrique 154
IV-6-3-2-1 Analyse du nitrate de chrome trivalent 154
IV-6-3-2-2 Analyse du sulfate de chrome trivalent 155
IV-6-3-2-3 Analyse du sulfate de chrome noir 155
IV-6-3-2-4 Analyse du sulfate de chrome vert 156
IV-6-4 Conclusion 157

IV-7 Analyse du chlorure hexahydraté de chrome III 158
IV-7-1 Préambule 158
IV-7-2 Etude des chlorures de chrome III 160
IV-7-2-1 Etude du chlorure de chrome III anhydre 161
IV-7-2-1-1 Analyse en mode de détection positif 161
IV-7-2-1-2 Analyse en mode de détection négatif 161
IV-7-2-1-3 Conclusion 164
IV-7-2-2 Etude du chlorure de chrome III hydraté 164
IV-7-2-2-1 Analyse en mode de détection positif 164
IV-7-2-2-2 Analyse en mode de détection négatif 164
IV-7-3 Conclusion 165

IV-8 Analyse des chromites de fer, de manganèse, de nickel et de zinc 165
IV-8-1 Analyse de $FeCr_2O_4$ 165
IV-8-2 Analyse de $MnCr_2O_4$ 167
IV-8-3 Analyse de $NiCr_2O_4$ 167
IV-8-4 Analyse de $ZnCr_2O_4$ 168

IV-9 Conclusion 169
Références bibliographiques 171

Chapitre V Etude des mécanismes de formation des agrégats ionisés 173

V-1 Introduction 173

V-2 Etude des oxydes hexavalents de chrome, de molybdène et de tungstène 176
V-2-1 Deux voies possibles de formation des ions par ablation/ionisation laser 176
V-2-2 Analyse des oxydes de chrome, de molybdène et de tungstène hexavalent à 355 nm et 193 nm 177
V-2-3 Analyse de MoO_3 par FTICRMS : étude bibliographique 181

V-3 Etude des mécanismes de formation des agrégats ionisés obtenus par ablation/ionisation laser des chromates alcalins et alcalino-terreux 185
V-3-1 Mécanisme de formation des agrégats alcalin-chrome-oxygène 186
V-3-1-1 Influence de l'irradiance sur l'empreinte spectrale des chromates alcalins à 355 nm. 186
V-3-1-2 Influence de la longueur d'onde sur l'empreinte spectrale des chromates alcalins 189
V-3-1-3 Mécanisme de formation de l'ion $M_3CrO_4^+$ 192
V-3-1-3-1 Discussion sur la désorption - cationisation de neutres moléculaires (hypothèse 1). 193
V-3-1-3-2 Discussion des processus agrégatifs (hypothèse 2) 197
V-3-1-3-2-1 Premier processus : $CrO_4^{2-} + 3M^+ \longrightarrow M_3CrO_4^+$ 198
V-3-1-3-2-2 Second processus : $CrO^+ + 3MO \longrightarrow M_3CrO_4^+$ 201
V-3-1-4 Etude d'un chromate de magnésium technique – Stabilité des agrégats ionisés formés par ablation laser 202
V-3-1-4-1 Analyse du chromate de magnésium technique 202
V-3-1-4-2 Etude de la stabilité des ions 204
V-3-2 Mécanisme de formation des agrégats alcalino-terreux–chrome–oxygène 207
V-3-2-1 Influence de la longueur d'onde 207
V-3-2-2 Etude de l'altération du chromate de calcium par irradiation laser à 355 nm 211
V-3-2-3 Influence du degré d'hydratation sur l'empreinte spectrale du chromate de magnésium 214

V-4 Généralisation des processus de formation des agrégats ionisés observés sur les empreintes spectrales des composés de référence du chrome 217
V-4-1 En mode de détection positif 217
V-4-1-1 Processus de formation des ions par ablation ionisation laser de composés du chrome III et VI 217
V-4-1-2 Etude de la formation des ions précurseurs Cr^+, CrO^+ et CrO_2^+ 219
V-4-1-2-1 Introduction 219
V-4-1-2-2 Formation de l'ion Cr^+ 219
V-4-1-2-3 Formation de l'ion CrO^+ 219
V-4-1-2-3-1 Introduction 219

V-4-1-2-3-2 Mise en évidence de la présence de $^1O_2(^1\Delta_g)$ lors de l'ablation laser des oxydes trivalent et hexavalent du chrome 221
V-4-1-2-3-3 Mise en évidence de l'importance de $^1O_2(^1\Delta_g)$ lors de l'ablation laser de l'oxyde de chrome hexavalent 224
V-4-1-2-3-4 Conclusion 227
V-4-1-2-3-5 Production de CrO^+ selon : $Cr^+ + {}^1O_2({}^1\Delta_g) \longrightarrow CrO^+ + \frac{1}{2}O_2$ 228
V-4-1-2-4 Formation des ions $[Cr,O_2]^+$ 229
V-4-2 En mode de détection négatif 231

V-5 Généralisation des processus de formation des ions lors de l'ablation/ionisation laser de composés minéraux 233
V-5-1 Etudes de sels oxygénés du sodium 233
V-5-1-1 Analyse en mode de détection positif 234
V-5-1-1-1 Analyse de métavanadates, de chromates, de molybdates et de permanganates alcalins. 234
V-5-1-1-2 Analyse de nitrates, de phosphates, de sulfates et de perchlorates alcalins 238
V-5-1-1-2-1 Etude du sulfate de sodium 239
V-5-1-1-2-2 Etude du phosphate de sodium et des nitrates de sodium, de potassium et de rubidium 240
V-5-1-1-2-3 Etude des perchlorates de sodium et de potassium 242
V-5-1-1-3 Discussion 245
V-5-1-2 Analyse en mode de détection négatif 252
V-5-2 Etude des oxydes de métaux de la première série de transition 253
V-5-2-1 Composés étudiés 253
V-5-2-2 Etudes des empreintes spectrales en mode de détection positif et négatif 254

V-6 Conclusion 260
***Références bibliographiques* 263**

Chapitre VI Méthodologie de différenciation des composés du chrome III et VI par spectrométrie de masse. 267

VI-1 Introduction 267

VI-2 Recherche d'une méthodologie de différenciation du chrome trivalent et hexavalent par spectrométrie de masse 268
VI-2-1 Choix du mode de détection 268
VI-2-1-1 Mode de détection positif 268
VI-2-1-2 En mode de détection négatif 269
VI-2-2 Influence des paramètres instrumentaux 269
VI-2-2-1 Influence de la longueur d'onde 269
VI-2-2-2 Influence de l'irradiance 271
VI-2-2-3 Paramètres de la séquence FTICRMS influant sur l'analyse 275
VI-2-3 Détermination d'une séquence d'analyse commune aux différents composés de référence étudiés en mode de détection négatif 278
VI-2-4 Stratégie d'étude des empreintes spectrales des composés de référence 279
VI-2-4-1 Les chromates alcalins 280
VI-2-4-2 Les chromates alcalino-terreux, le chromate de plomb et l'hydroxychromate de zinc 281
VI-2-4-3 Les oxydes de chrome trivalent et hexavalent et les sels de chrome trivalent hydratés 282
VI-2-4-4 Analyse des chromites de fer, de manganèse, de nickel et de zinc 284
VI-2-5 Organigramme de différenciation du chrome trivalent et du chrome hexavalent 285
VI-2-6 Conclusion 287

VI-3 Etude de l'influence sur la méthodologie proposée d'espèces susceptibles d'être présentes dans des échantillons complexes. 287
VI-3-1 Caractérisation de trois matrices minérales complexes (poussières polyphasiques) 288
VI-3-1-1 Analyse des poussières par fluorescence X 288
VI-3-1-2 Analyse par diffraction des rayons X 289
VI-3-1-3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) 291
VI-3-1-3-1 Poussière 1 291
VI-3-1-3-2 Poussière 2 292

VI-3-1-3-3 Poussière 3 ____ 293
VI-3-1-3-4 Etude de l'influence de la préparation dans l'analyse MEB. ____ 293
VI-3-1-4 Analyse par microscopie électronique à transmission (MET) ____ 295
VI-3-1-4-1 Méthode dite "de la réplique d'arrachement" ____ 296
VI-3-1-4-1-1 Analyse de microscopie électronique à transmission sur les répliques : Poussière 1 ____ 296
VI-3-1-4-1-2 Analyse de microscopie électronique à transmission sur les répliques : Poussière 3 ____ 298
VI-3-1-4-2 Coupes ultramicrotomes ____ 298
VI-3-1-5 Conclusion ____ 300
VI-3-2 Influence des oxydes de calcium, de silicium de fer trivalent et de zinc sur l'organigramme de différenciation établi ____ 305
VI-3-2-1 Analyse des oxydes purs ____ 305
VI-3-2-1-1 Analyse de l'oxyde de calcium CaO ____ 305
VI-3-2-1-2 Analyse de l'oxyde de silicium SiO_2 ____ 306
VI-3-2-2 Etude des mélanges binaires : oxyde – composé chromé ____ 308
VI-3-2-2-1 Mélanges étudiés ____ 308
VI-3-2-2-2 Résultats et discussion ____ 309
VI-3-2-2-2-1 Analyse des mélanges contenant 25% de composés chromés ____ 311
VI-3-2-2-2-1-1 Effet de SiO2 et de CaO présent à hauteur de 75% ____ 312
VI-3-2-2-2-1-2 Effet de Fe_2O_3 et de ZnO présent à hauteur de 75% ____ 314
VI-3-2-2-2-2 Evolution des empreintes spectrales en fonction du dopage en composé du chrome ____ 317
VI-3-2-2-2-2-1 Analyse des mélanges $FeCr_2O_4$–CaO et $FeCr_2O_4$–SiO_2 ____ 317
VI-3-2-2-2-2-2 Analyse des mélanges $CaCrO_4$ – SiO_2 ____ 318
VI-3-2-2-2-2-3 Conclusion ____ 319
VI-3-2-3 Action conjuguée des oxydes de fer III, de calcium, de silice et de zinc sur les empreintes spectrales du chromate de calcium et de la chromite de fer ____ 320
VI-3-2-3-1 Protocole expérimental ____ 320
VI-3-2-3-2 Analyse des mélanges matrice–$FeCr_2O_4$ et matrice–$CaCrO_4$ ____ 321
VI-3-2-3-3 Analyse des échantillons mélanges d'oxydes–$FeCr_2O_4$–$CaCrO_4$ en proportion variable ____ 323
VI-3-3 Conclusion ____ 325
Références bibliographiques **327**
Conclusion générale 328

Introduction générale

Introduction générale

La spectrométrie de masse a connu depuis l'introduction de l'ablation/ionisation laser un essor important. Jusque là limitée à l'analyse de composés volatils, l'introduction de ce nouveau processus d'ionisation a permis d'étendre les applications de la spectrométrie de masse à un plus grand nombre de composés. Désormais, tout composé, qu'il soit ou non volatil, thermolabile, polaire voire isolant peut être soumis à une analyse par spectrométrie de masse. Ainsi, au côté des applications classiques, en particulier dans le domaine des composés organiques, organométalliques ou polymériques se sont développés un certain nombre d'autres champs d'investigations que l'on peut qualifier d'atypiques, voire "d'exotiques". Parmi ceux-ci, on trouve la spectrométrie de masse de composés inorganiques. En effet, jusqu'au développement de l'ablation/ionisation laser, peu de techniques mis à part la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) et la spectrométrie de masse par cellule de Knudsen, pour les composés minéraux se sublimant facilement étaient disponibles. Cependant, la spectrométrie de masse par ablation/ionisation laser de composés inorganiques n'aurait pas connu un tel développement si de façon concomitante, de nouveaux instruments n'avaient pas vu le jour. C'est sous la double impulsion de l'introduction des processus d'ablation/ionisation laser et de la conception des microsondes laser, d'abord à temps de vol, puis à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier que la spectrométrie de masse de composés minéraux a pu se développer. Cependant, à travers le monde, peu de laboratoires, ont choisi de retenir ce champ d'investigation dans leur thématique de recherche, il suffit, pour s'en convaincre, de regarder le nombre d'articles scientifiques parus chaque année se rapportant à ce domaine dans les principaux journaux de spectrométrie de masse que sont *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, *Journal of Mass Spectrometry*, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, *International Journal of Mass Spectrometry*, *European Journal of Mass Spectrometry* ou encore *Mass Spectrometry Review*. Ce manque d'engouement de la part de la communauté des spectrométristes de masse n'est pas seulement du à l'importance qu'a pris, dans notre domaine l'analyse et l'étude du protéome ou des systèmes biologiques et/ou biochimiques dans leur ensemble, mais également au fait que les dispositifs expérimentaux nécessaires sont d'une part souvent coûteux et que d'autre part, la

démarche utilisée dans ce type d'étude est encore trop souvent purement descriptive et empirique.

La spectrométrie de masse par ablation/ionisation laser de composés inorganiques possède, cependant, de nombreux champs d'applications qui s'étendent du contrôle et de la compréhension des processus de synthèse de films minces par PLD (Pulsed Laser Deposition) à l'identification du degré d'oxydation de métaux dans des matrices biologiques, minérales, industrielles ou géologiques complexes. Ainsi, des études par spectrométrie de masse concernant l'examen des mécanismes de transfert et d'incorporation de l'oxygène dans un film de $PbTiO_3$ lors de sa synthèse PLD ont été menées par le biais d'un traçage par l'isotope 18 de l'oxygène, ces travaux montrent également l'intérêt de la spectrométrie de masse dans la connaissance des processus d'ablation laser. Elle a également été mise à contribution avec succès dans la caractérisation de gel de silice. La méthodologie mise en place, basée sur l'analyse de la distribution relative des agrégats ionisés oxygénés du silicium en ions négatifs, permet en effet rapidement d'avoir accès à deux paramètres importants de ces composés que sont la surface spécifique et la concentration en groupe hydroxyles en surface.
De plus, si les champs d'investigations de la spectrométrie de masse de composés sont vastes, les études réalisées sur la différenciation des degrés d'oxydation de nombreux éléments au sein d'une matrice complexe sont essentiellement descriptives et les méthodologies de spéciation de composés minéraux sont, à de rares exceptions, plus ou moins empiriques. Aucune considération mécanistique n'avait jusqu'à présent été prise en compte dans le choix des différents critères de différenciation. Fort de ces constatations et de l'importante expérience que le laboratoire a acquise depuis une quinzaine d'années dans le domaine de l'ablation/ionisation laser de composés minéraux, nous avons entrepris une étude associant deux objectifs principaux. Dans un premier temps, l'accent a été mis sur une meilleure compréhension des processus qui au cours de l'ablation/ionisation laser conduisent à la formation d'agrégats ionisés observables dans les deux modes de détection positif et négatif. Cela nous a conduit, dans un second temps à proposer une méthodologie de différenciation, robuste et simple, des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome non plus sur des critères empiriques mais qui prennent en considération les principes établis lors de l'étude des processus de formation des ions. Cette méthodologie devra être, *in fine*, applicable à l'analyse de matrices aussi complexes que celles rencontrées dans les milieux biologiques, géologiques ou industriels.

Cette étude a été initiée, dans le cadre d'un projet de collaboration entre le laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser (Université de Metz) et le centre de recherche d'Ugine de la société Ugine Savoie (groupe Usinor) concernant la mise au point d'une méthodologie de différenciation des degrés d'oxydation trois et six du chrome par spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions, sur la base de l'expérience accumulée au laboratoire depuis une dizaine d'années dans la spéciation par microsonde laser à temps de vol (LAMMA 500) des degrés d'oxydation du fer, du plomb et du chrome.

Le mémoire présenté ici s'articulera autour de six chapitres et sera structuré de la façon suivante pour répondre aux différents objectifs fixés :

Après avoir fait une rapide présentation du chrome et de ces nombreux domaines d'utilisation, nous parlerons, dans le **chapitre I,** de son poids économique et de l'importance que revêt l'identification du degré d'oxydation dans lequel il se trouve du point de vue de la santé, en présentant en particulier les mécanismes d'action au niveau cellulaire des composés hexavalent du chrome. Pour finir, ce premier chapitre passera en revue les différentes méthodes physico-chimiques éprouvées en phase liquide pour réaliser la spéciation des degrés d'oxydation du chrome. Si ces techniques sont bien adaptées à l'analyse d'échantillons initialement sous forme liquide, nous montrerons, que l'emploi de méthodes de solubilisation, de préconcentration ou de séparation, requises lorsque l'échantillon à analyser est initialement sous forme solide, ne permet pas de rendre compte, comme le font dans ce cas les techniques d'analyse par voie sèche, de la distribution relative des composés trivalent et hexavalent.

C'est à ce titre que nous présenterons, dans le **chapitre II** de ce mémoire, les performances de l'une d'elle : la spectrométrie d'ablation/ionisation laser. Après avoir discuté des travaux les plus récents relatifs à la spéciation de composés minéraux par spectrométrie de masse, nous recentrerons notre propos sur les quelques tentatives de différenciation des degrés d'oxydation trois et six du chrome par spectrométrie de masse. Après une présentation des phénomènes qui régissent les processus intervenant lors de l'interaction d'un faisceau laser et la surface du matériau irradié, nous présenterons les principes, le fonctionnement et les limitations des microsondes LAMMA 500, de type TOF-LMMS (Time Of Flight Laser Microprobe Mass Spectrometer) et FTMS 2000, de type microsonde laser FTICRMS (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer) qui nous ont permis de mener à bien ce travail de thèse.

Enfin, ce second chapitre présentera la mise en place, les performances et la dépendance vis-à-vis de l'irradiance de la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier par ablation/ionisation résonante (RLA-FTICRMS). Nous montrerons en quoi cette nouvelle méthode permet l'analyse de traces au sein de matrices complexes en particulier en mettant en évidence les importants gains en sélectivité et sensibilité obtenus.

Le **chapitre III** sera consacrée au choix, à la synthèse dans un certain nombre de cas et à la caractérisation des composés de référence du chrome. Devant répondre au double objectif de compréhension des mécanismes de formation des ions par ablation/ionisation laser d'une part et de mise au point d'une technique de spéciation des degrés d'oxydation trois et six du chrome d'autre part, les vingt composés de référence retenus ont été choisis avec grand soin. L'analyse de leur topologie par microscopie électronique à balayage, de leur pureté et de leur structure cristallographique réalisée au centre de recherche d'Ugine Savoie (CRU) sera présentée.

La nature et la structure des composés de référence établies, nous présenterons et discuterons au **chapitre IV**, des caractéristiques de leurs empreintes spectrales obtenues en mode de détection positif et négatif à l'aide des techniques TOF-LMMS et FTICRMS. L'analyse systématique des cinq chromates alcalins et des quatre chromates alcalino-terreux, dans les deux modes de détection et à l'aide des deux techniques de spectrométrie de masse utilisées, nous permettra de dégager un certain nombre d'éléments nécessaires à la compréhension des mécanismes de formation des agrégats ionisés observés sur l'empreinte spectrale de ces composés. D'autre part, l'analyse thermogravimétrique, réalisée au CRU sur l'ensemble des sels hydratés du chrome trivalent nous montrera que l'échauffement local de la surface de l'échantillon lors de l'interaction laser matière est susceptible de conduire à la formation de petites molécules gazeuses favorisant la formation d'édifices ioniques de taille importante.

L'ensemble de ces constatations, ainsi que l'influence d'un certain nombre de paramètres instrumentaux comme la longueur d'onde et l'irradiance sur l'évolution des empreintes spectrales des composés de référence du chrome seront mis à profit dans le **chapitre V** pour établir dans un premier temps, les différents processus qui régissent la formation des agrégats ionisés tant en ions positifs que négatifs lors de l'ablation/ionisation des composés du chrome. L'examen du comportement d'un certain nombre de sels oxygénés du sodium et du potassium et de celui de près de vingt oxydes de métal de transition vis-à-vis de l'ablation/ionisation

laser, nous permettra de définir, dans un second temps, pour l'ensemble des composés inorganiques les processus qui conduisent lors de l'interaction laser matière à la formation des agrégats ionisés positifs et négatifs détectés sur les empreintes spectrales de ces composés.

Le **chapitre VI** sera quant à lui consacré, sur la base des considérations établies au chapitre précédent à la mise au point d'une technique par spectrométrie de masse de différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome. Construite à partir de l'examen de près de vingt composés de référence, nous montrerons que cette nouvelle méthodologie permet grâce au calcul de seulement deux rapports d'intensité d'ions observés sur les empreintes spectrales obtenues en ions négatifs de différencier sans aucune ambiguïté les composés hexavalent, trivalent anhydres et trivalent hydratés du chrome.
Après avoir caractérisé au CRU la nature des principaux constituants de trois matrices minérales complexes, prises comme modèles, à l'aide des techniques de fluorescence X, de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à balayage et en transmission, nous montrerons l'influence de ceux ci vis-à-vis de la méthode proposée.

Chapitre I

Le chrome : importance économique, industrielle et écologique – Risques pour la santé – Méthodes de spéciation.

Chapitre I Le chrome : importance économique, industrielle et écologique – Risques pour la santé – Méthodes de spéciation.

I-1 Introduction

Comme nous l'avons déjà signalé dans la partie introductive de ce mémoire, ce travail de thèse possède un double objectif. Le premier consiste à démontrer toutes les potentialités de la spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser dans le délicat problème de la spéciation de composés minéraux en phase solide et le second à mieux comprendre les processus qui, au cours de l'interaction laser matière, conduisent à la formation et à la détection d'agrégats ionisés. Ces deux objectifs bien qu'apparemment fort éloignés, sont en fait complémentaires et intimement liés si l'on veut éviter de faire reposer, comme c'est trop souvent le cas dans ce type d'étude, notre méthodologie de différenciation sur des critères de spéciation empiriques. La compréhension des mécanismes de formation des agrégats ionisés nous conduira en effet, à choisir avec la plus grande précision les critères sur lesquels devra être bâtie notre technique de spéciation.

Ces considérations établies, il était nécessaire afin de généraliser notre propos de choisir un élément test. A ce titre, les composés du chrome trivalent et hexavalent ont retenu notre attention pour plusieurs raisons.

L'importance économique du chrome et de ses dérivés [1] constitue la première d'entre elles. En effet, les nombreuses propriétés de ce métal et de ses composés sont mises à profit dans l'industrie des pigments, des peintures ou des colles, en tannerie ou dans l'industrie textile, dans les industries des réfractaires et des aciers inoxydables. Le pouvoir oxydant des dérivés hexavalent du chrome est également utilisé dans l'industrie chimique. Enfin, le chromage constitue un excellent moyen de lutte contre la corrosion.

La production et/ou l'utilisation dans ces diverses industries de composés trivalent et hexavalent du chrome a conduit, dans le cadre de l'hygiène du travail, au développement de nombreuses techniques de spéciation. Celui-ci a été motivé par la mise en évidence des effets toxiques d'un certain nombre de composés du chrome et la découverte par Schwarz *et al.* de ses effets physiologiques [2].

La possibilité d'obtenir de façon relativement aisée, sans requérir de façon systématique à leur synthèse, un nombre important de composés du chrome tant hexavalent que trivalent constitue une seconde raison à notre choix. Outre la possibilité de mettre en place une méthodologie parfaitement fiable à l'aide d'un panel de vingt composés de référence (chapitre VI), "l'abondance" de ces derniers sera également mise à profit pour dégager un certain nombre d'éléments sur le comportement des ions (chapitre IV), propres à nous permettre de mieux comprendre les divers processus de formation de ces derniers lors du processus d'ablation/ionisation laser (chapitre V).

Ainsi, avant de démontrer, toutes les potentialités de la spectrométrie de masse par ablation/ionisation laser dans la spéciation des composés du chrome, il convient de préciser, au préalable, dans quels domaines d'activités industrielles cette méthodologie de spéciation pourrait être appliquée en précisant les différentes utilisations du métal chrome et de ces composés.

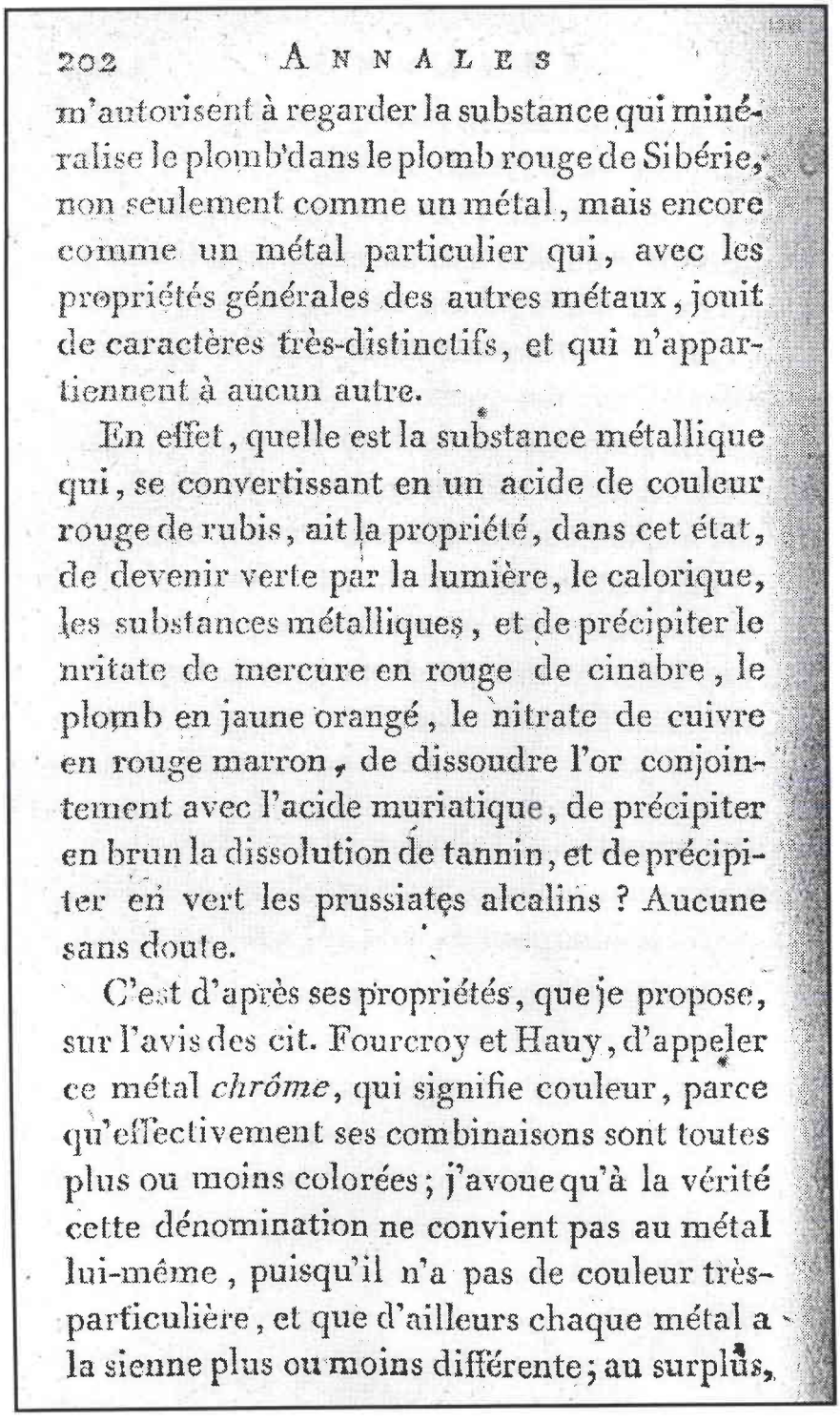
Nous montrerons ensuite, quels sont les risques toxicologiques encourus par les personnes exposées en particulier, aux différents composés du chrome hexavalent. Pour finir, nous détaillerons les principales méthodes tant par voie liquide que solide utilisées couramment dans la différenciation des degrés d'oxydation III et VI du chrome.

I-2 Le chrome et ses principales utilisations

I-2-1 Introduction

Découvert par le français Nicolas-Louis Vauquelin en 1797 dans le plomb rouge de Sibérie (figure I-1), le chrome fut isolé par ce dernier, sous forme d'une poudre gris pâle en chauffant à une température très élevée "*pendant une demi-heure à feu de forge*" dans un creuset en graphite un mélange de charbon et d'acide du plomb rouge (oxyde de chrome hexavalent) [3]. Si Vauquelin pressent très tôt les différents usages d'un bon nombre des dérivés du chrome

qu'il synthétise en un peu plus de dix ans [4] dans le domaine des pigments et de la coloration des émaux en fournissant "*de très-belles et de très-solides couleurs à l'art de la peinture et de l'émail*", à l'inverse il considère que "*la fragilité et l'infusibilité de ce métal*" n'en promettent "*guère d'usage bien nombreux ni bien utiles*".



202 ANNALES

m'autorisent à regarder la substance qui minéralise le plomb dans le plomb rouge de Sibérie, non seulement comme un métal, mais encore comme un métal particulier qui, avec les propriétés générales des autres métaux, jouit de caractères très-distinctifs, et qui n'appartiennent à aucun autre.

En effet, quelle est la substance métallique qui, se convertissant en un acide de couleur rouge de rubis, ait la propriété, dans cet état, de devenir verte par la lumière, le calorique, les substances métalliques, et de précipiter le nritate de mercure en rouge de cinabre, le plomb en jaune orangé, le nitrate de cuivre en rouge marron, de dissoudre l'or conjointement avec l'acide muriatique, de précipiter en brun la dissolution de tannin, et de précipiter en vert les prussiates alcalins ? Aucune sans doute.

C'est d'après ses propriétés, que je propose, sur l'avis des cit. Fourcroy et Hauy, d'appeler ce métal *chrôme*, qui signifie couleur, parce qu'effectivement ses combinaisons sont toutes plus ou moins colorées ; j'avoue qu'à la vérité cette dénomination ne convient pas au métal lui-même, puisqu'il n'a pas de couleur très-particulière, et que d'ailleurs chaque métal a la sienne plus ou moins différente ; au surplus,

Figure I-1 : Extrait du mémoire :"*Sur le métal contenu dans le plomb rouge de Sibérie*" [3].

D'abord limitée à l'utilisation des composés trivalent et hexavalent (mordants dans l'industrie textile (1820) ; pigments (1822) ; tannage du cuir (1858), réfractaire (1879)), l'industrie métallurgique du chrome et des ferrochromes par réduction alumino-thermique ou au four électrique se développe dès 1910 et celle du chromage, qu'il soit électrolytique ou à haute température dès 1926 [1, 5].

L'industrie chimique fait également la part belle aux différents composés du chrome, ils sont en effet utilisés en catalyse, pour protéger le bois, comme fongicides dans l'héliogravure ou encore comme inhibiteur de corrosion.

I-2-2 Utilisation du chrome

Dans l'industrie textile

Un certain nombre de composés du chrome tant trivalent qu'hexavalent sont utilisés pour effectuer le mordançage des tissus. Cette étape assure, lors de la teinte du tissu, une meilleure adhésion des colorants employés. Les chromates et bichromates de sodium, de potassium et d'ammonium ne sont employés que lorsqu'une oxydation est requise conjointement au mordançage.

Comme pigment

De part la nature plus ou moins colorée de ces combinaisons (figure I-1), les composés du chrome utilisés seuls ou en mélange avec d'autres composés minéraux permettent d'obtenir un grand nombre de couleurs et de nuances. Vertes pour celles réalisées à partir de composés trivalents, les couleurs obtenues varient entre le jaune et l'orange foncé pour les dérivés hexavalents, qui sont principalement les chromates de plomb, de zinc et de sodium.

Dans l'industrie du cuir

Le tannage du cuir au chrome est réalisé à l'aide du sulfate basique de chrome trivalent obtenu par réduction du bichromate de sodium par l'anhydride sulfureux. La faculté du chrome trivalent à former des complexes est mise à profit pour conduire à la formation d'anions complexes caractérisés par des ponts entre les groupements aminés de la peau et les

atomes de chrome. Ceci aurait pour effet de renforcer la qualité et la résistance du cuir après tannage.

Dans l'industrie des réfractaires

La faculté des chromites à résister à des chaleurs élevées (de l'ordre de 2000°C) a été très tôt mise à profit pour garnir l'intérieur des fours métallurgiques d'un revêtement basique. Utilisées seules ou en mélange avec l'alumine fondue ou la magnésinite, les briques réfractaires ainsi constituées sont également employées pour recouvrir les parois des fours tournants dans l'étape de clinkérisation à 1450°C dans l'industrie cimentière.

En sidérurgie et en métallurgie

Le chromite de fer $FeCr_2O_4$ constitue la principale source de chrome exploitée à l'heure actuelle, les mineraux riches contenant 48 à 55 % de Cr_2O_3 et possédant un rapport Cr/Fe>3 sont destinés à la fabrication de ferrochrome. Les minerais pauvres (40% de Cr_2O_3 et possédant un rapport Cr/Fe de l'ordre de 1,6 sont, depuis l'introduction du procédé AOD* dans l'élaboration des aciers inoxydables, utilisés dans la fabrication de ferrochrome à basse teneur en chrome.
Ces ferrochromes sont employés dans la sidérurgie pour fabriquer des aciers spéciaux et en particulier des aciers inoxydables.

Le chromage

Le chromage effectué par électrolyse peut être de deux types :

- *Chrome décor* : purement esthétique, la couche d'une épaisseur de quelques dixièmes de micromètres évite le ternissement des surfaces et assure un beau rendu ;
- *Chrome dur* : le dépôt de chrome est effectué sous une forte épaisseur de plusieurs microns à quelques dixièmes de millimètres et apporte à la pièce, ainsi recouverte,

* AOD : Argon Oxygen Decarburation

un revêtement qui lui confère une excellente résistance à l'usure, aux frottements, à la corrosion, une grande dureté de surface et des propriétés antiadhérentes.

I-2-3 Importance économique et écologique du chrome

La production mondiale de chromite était en 1992 de 11,2 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont à l'heure actuelle, le Kazakhstan, l'Afrique du sud, l'Inde, la Turquie, le Zimbabwe et la Finlande. A eux seuls, ces six pays produisaient en 1992 près de 90% de la production mondiale [6]. Cette production est destinée essentiellement comme nous l'avons déjà signalé à trois grands secteurs, tableau I-1.

Tableau I-1 : Utilisation du chromite dans le monde et en France en 1990 [6].

Utilisation	Monde	France
Sidérurgie, Métallurgie	75%	71%
Réfractaires	20%	15%
Chimie[a]	5%	14%

[a] *Regroupe les secteurs de la chimie proprement dite, de l'industrie du chromage, des pigments, du tannage et des textiles.*

De part son utilisation dans de nombreux domaines et la forte plus value résultant de sa transformation (aciers spéciaux et inoxydables) ou de son utilisation (pigments, catalyse, industrie du cuir et du textile), le chrome constitue à l'heure actuelle l'un des métaux les plus usités dans notre vie quotidienne.

Cependant, l'industrie du chrome ou utilisant des composés du chrome conduit, comme beaucoup d'autres à des rejets dans l'environnement, Ciešlak-Golonka *et al.* estimaient en 1995, ces rejets annuels, au niveau mondial, à près de 65.000 tonnes à travers le monde [7]. Dans le milieu naturel, les différents composés du chrome sont soumis à des processus d'oxydation ou de réduction et donc à une interconversion des composés trivalents et hexavalents (figure I-2). En fonction de la nature du milieu, de son acidité, de sa salinité et de la température, on peut en effet assister à l'oxydation du chrome trivalent ou inversement à la réduction des composés hexavalents, notamment par les composés organiques, les sulfures ou encore par le fer bivalent.

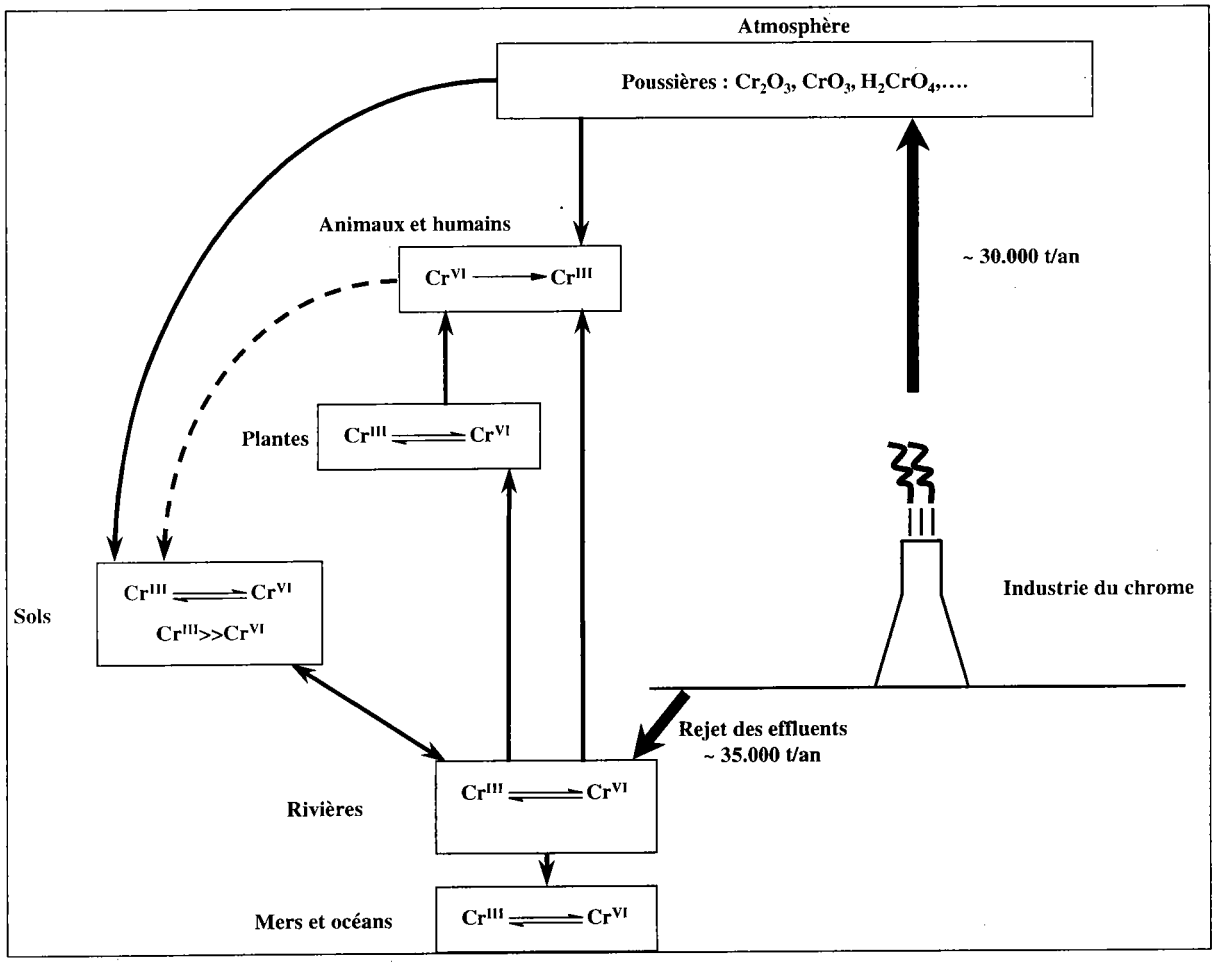


Figure I-2 : Cycle du chrome dans l'environnement. Adaptation d'après [7].

Il apparaît clairement à la vue de la figure I-2, que d'une part, dans le milieu naturel les composés trivalents et hexavalents du chrome coexistent et que d'autre part, la nature du degré d'oxydation du chrome dans le milieu naturel n'a que peu de relation avec celui des composés du chrome rejetés dans l'environnement puisqu'il est alors soumis à de nombreuses interactions. Cependant, la spéciation du chrome dans les eaux de rejets ou dans les poussières émises sur les sites de production est nécessaire dans le cadre de l'hygiène du travail.

Il est en effet depuis longtemps établi que la toxicité des composés du chrome est étroitement liée à la valence de ce métal. Si un certain nombre d'études montrent nettement les effets dommageables du chrome hexavalent sur les organismes vivants [2, 7-8], aucune à l'heure actuelle ne considère les composés du chrome trivalent comme toxiques. Il est donc important de pouvoir les distinguer tant en solution qu'à l'état solide.

Mais avant d'aller plus loin sur les différentes techniques tant par voie liquide que solide qui sont à même d'effectuer cette spéciation, intéressons nous tout d'abord aux différentes voies d'action des composés du chrome au niveau cellulaire.

I-2-4 Mécanisme d'action du chrome hexavalent en milieu cellulaire

Comme nous l'avons déjà signalé, la toxicité d'un composé chromé est étroitement dépendante de la valence du chrome. Si le chrome trivalent est considéré comme non toxique (sauf à très forte concentration [9]) et essentiel au bon fonctionnement des organismes vivants (50 à 200 µg étant quotidiennement nécessaire), le chrome hexavalent est connu pour avoir des effets néfastes sur les systèmes biologiques [7]. Il peut en particulier être la cause de réactions allergiques, d'asthme, de cancers ou bien encore, d'altérations de l'ADN [8]. Cependant le chrome hexavalent n'est pas à proprement parler toxique, ce sont en fait ces propriétés d'oxydoréduction qui conduisent en milieu biologique à la production d'espèces potentiellement toxiques [7].

Pour décrire les mécanismes d'action du chrome hexavalent en milieu cellulaire et subcellulaire, un certain nombre de modèles ont été proposés. Nous ne présenterons ici que celui, qui à l'heure actuelle, rassemble autour de lui la plus large adhésion : l'"uptake-reduction model" ou modèle de la réduction cellulaire [7-8, 10-11]. Ce modèle postule que les composés du chrome hexavalent dans des conditions physiologiques, en particulier à un pH de 7,4 entre facilement dans la cellule grâce au système de transport des anions sulfates et phosphates. En effet, la structure tétraédrique de l'anion chromate ou pseudotétraédrique de l'hydroxychromate présente une importante similarité avec les anions SO_4^{2-} et PO_4^{3-}. En milieu cellulaire, les composés du chrome hexavalent induisent des effets selon deux voies d'actions différentes qui sont néanmoins liées.

La première voie, qui est souvent qualifiée d'indirecte débute par la réduction du chrome hexavalent au sein de la cellule pour conduire aux espèces plus stables du chrome trivalent. Ce processus conduit d'une part à la formation d'intermédiaires réactifs pentavalent et tétravalent du chrome et d'autre part à la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), en particulier H_2O_2, $HO^{\bullet}$, $^1O_2$, $O_2^{\bullet -}$, $ROO^{\bullet}$ ainsi qu'à celle d'autres radicaux.
La réduction du chrome hexavalent par le glutathion conduit par exemple à la production de chrome pentavalent et du radical glutathione-thiyl d'une part et celle de complexes glutathione-Cr-ADN d'autre part. A l'inverse, la réaction du chrome hexavalent et de H_2O_2 génère des anions superoxyde et/ou des radicaux hydroxylés. Ces espèces réactives de l'oxygène vont alors conduire à des ruptures sur les simples brins d'ADN et à la formation de 8-oxo-2'deoxyguanosine.

La seconde voie d'action correspond à la formation de liaisons entre le chrome trivalent (résultant de la réduction du chrome hexavalent) et l'ADN d'une part et/ou les protéines du noyau d'autre part. Ces complexes conduisent ensuite à des "cross links" ADN-ADN et ADN-protéine, voire, mais dans une moindre mesure, à des ruptures des simples brins d'ADN.

Pour finir, deux études réalisées au sein du plus gros centre européen d'extraction et de transformation de minerai de chrome en ferrochrome, le Outokumpu Oy, ont permis à Huvinen *et al.* de considérer que l'accumulation de poussière dans les poumons des travailleurs d'une unité moderne de production d'acier inoxydable ou de ferrochrome était faible [12a]. Des tests pulmonaires et radiologiques réalisés chez ces mêmes travailleurs ont démontré qu'une exposition moyenne de 18 ans aux poussières contenant en faibles quantités des composés du chrome trivalent et hexavalent n'induisait aucunes altérations détectables des fonctions respiratoires. Chez les personnes travaillant à l'extraction du chromite de fer, celles ci pouvaient être réduites de façon significative, de plus un plus grand nombre d'opacité pulmonaire est détecté chez ces personnes. Cette différence est selon ces auteurs d'une part due à une exposition antérieure plus importante, mais surtout d'autre part, à la présence temporaire entre 1987 et 1989 de particules fibreuses silicatées contenant de l'amiante de type chrysolite sur différents sites d'extraction [12b].

I-3 Méthodes de différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome

L'ensemble des travaux publiés à l'heure actuelle concernant l'analyse du chrome par des moyens physico-chimiques classiques peut être divisé en deux grandes classes.
La première, regroupe les techniques et les travaux qui ne conduisent qu'à la détermination de la quantité de chrome total. La seconde réunit les dispositifs expérimentaux et les modes d'échantillonnage permettant d'effectuer en fonction de leur degré d'oxydation, la spéciation des composés du chrome.
Il existe diverses techniques permettant la spéciation des espèces du chrome tant par voie humide que par voie sèche. Utilisées directement lorsqu'il s'agit d'effluent, d'eau potable ou d'eau de mer, les méthodes par voie humide nécessitent une mise en solution lorsqu'elles sont appliquées à l'analyse d'échantillons solides.

De plus, les faibles quantités mises en jeu impliquent dans la plupart des cas, divers prétraitements : préconcentration ou extraction, coprécipitation. Pour limiter le nombre de traitements et pallier aux difficultés relatives au passage en solution, les méthodes par voie sèche ou méthodes « in situ » ont été développées.

I-3-1 Méthodes d'analyse du chrome total

Il s'agit essentiellement de la spectrométrie absorption atomique dans la flamme [13-15] ou à four de graphite [16-20] et de l'ICP-AES [21-22]. L'introduction de nouveaux modes de préparation [14, 17-18] ou de dispositifs expérimentaux originaux [20] sont les seuls développement récents de ces techniques.

I-3-2 Méthodes de spéciation par voie humide

On peut séparer les méthodes de spéciation du chrome par voie humide en deux catégories :

- Les méthodes indirectes nécessitant plusieurs mesures pour obtenir la quantité de chaque espèce chromée en solution (détermination de la teneur en chrome trivalent ou hexavalent, puis après traitement adéquat (oxydant ou réducteur), mesure de la teneur en chrome total) ;
- Les méthodes dites directes permettent de spécifier les deux espèces du chrome au cours d'une même manipulation.

I-3-2-1 Les techniques spectrophotométriques UV-Vis, de fluorescence et de chimiluminescence

Les techniques spectrophotométriques UV-Vis et de fluorescence, par leur simplicité et leur faible coût d'utilisation, sont très employées. Une étape préalable de complexation est généralement requise. Les flavones sont connues pour leur caractère complexant. L'action, par exemple, de la quercetine sur le chrome hexavalent en milieu micellaire neutre conduit à la formation d'un complexe dont l'absorbance maximum se situe à 430 nm. Gonzales *et al.* [23] utilisent la formation d'un tel complexe pour déterminer la teneur en chrome VI de certains milieux biologiques. L'utilisation du milieu micellaire permet, outre une meilleure

solubilisation du complexe, une augmentation de l'absorption donc une baisse de la limite de détection qui est portée à 15 ppb.

Manzoori *et al.* [24] utilisent la complexation, plus classique, en milieu acide du chrome hexavalent par le diphénylcarbazine pour la détermination de la concentration en chrome III et VI dans des eaux de consommation courante. Le complexe chrome-diphénylcarbazone étant adsorbé sur de l'alumine recouverte de sodium de dodecyl-sulfate, puis élué par un mélange approprié de solvant, on obtient un facteur de préconcentration de l'ordre de 100. La mesure de l'absorbance du complexe se faisant à 540 nm, la spéciation est réalisée par la détermination de la concentration en chrome total après oxydation du chrome trivalent par le permanganate de potassium. Cette méthode très sensible, permet de détecter jusqu'à des teneurs en chrome III et VI, respectivement égales à 0,033 et 0,04 ppb. Cette technique photométrique est cependant, sujette à de nombreux interférents, les plus importants étant les sulfates.

L'utilisation de la spectrophotométrie en phase solide (S.P.S.) permet de s'affranchir de ceux-ci. L'adsorption des chromates sur des grains de résine échangeuse d'anions suivi d'un traitement par la diphénylcarbazine développe une coloration variant du jaune au rouge. La mesure de la réflectance à 550 nm, longueur d'onde d'absorption de l'ensemble (complexe et résine), puis à 780 nm, longueur d'onde d'absorption de la résine seule, permet la détermination de la teneur en chrome hexavalent dans des échantillons d'eaux de consommation courante [25]. La mesure de la teneur en chrome total réalisée par GFAAS (absorption atomique dans un four graphite), permet d'atteindre la valeur de la concentration en chrome III. Une détection du chrome VI de l'ordre du ppb n'est pas altérée par la présence des sulfates à des concentrations allant jusqu'à 200 ppm.

Développant une méthode voisine de la précédente [26], Wang *et al.* proposent une méthode simple, rapide, sensible, sélective et peu onéreuse pour mesurer la quantité de chrome hexavalent dans des particules environnementales ou industrielles. Cette méthode comporte cinq étapes :

- Extraction du chrome hexavalent à l'aide d'un tampon basique ammoniacal ;
- Séparation des composés du chrome trivalent et hexavalent par extraction en phase solide à l'aide de cartouche fortement échangeuse d'anions ;
- Elution des composés hexavalent par un tampon sulfate d'ammonium/hydroxyde d'ammonium ;

- Complexation du chrome hexavalent par le 1,5 diphenylcarbazine ;
- Détermination spectrophotomètrique de l'absorbance du complexe.

Une limite de détection de l'ordre de 0,08 mg de chrome hexavalent par échantillon est ainsi atteinte, aucune précision quant à la quantité de particules traitées n'étant par ailleurs indiquée.

Kabasakalis a, pour sa part, mis à profit la formation d'une paire d'ion qui, excitée à la longueur d'onde UV de 256 nm, fluoresce à la longueur d'onde de 521 nm [27]. Cette paire d'ions est obtenue par mise en présence de crystal violet et du complexe anionique iodochromate. Ce dernier est formé à partir de solutions de composés du chrome hexavalent en milieu iodure. Appliquée à l'analyse d'eaux de consommation ou d'eau de mer cette méthode permet d'atteindre des limites de détection inférieures au ppm.

La technique de chimiluminescence proposée par Escobar *et al.* [28] pour la détermination de la teneur en chrome hexavalent et trivalent dans des effluents aqueux est basée sur la mesure de la lumière émise lors de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène du luminol catalysé par le chrome trivalent. La réponse obtenue est linéaire pour des quantités de chrome trivalent comprise entre 0,01 et 6 ppm et permet après réduction du chrome hexavalent la quantification de ce dernier.

I-3-2-2 Les méthodes de spectrométrie d'absorption atomique

Les techniques de spectrométrie d'absorption atomique utilisées pour réaliser la spéciation de composés trivalent et hexavalent du chrome sont de deux types. Les premières correspondent à des dispositifs expérimentaux pour lesquels le spectromètre d'absorption atomique n'est qu'un détecteur, la séparation étant réalisée par un dispositif de chromatographie à paire d'ions [29].

Le second groupe de techniques couple à l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique un dispositif de préconcentration, généralement en ligne.

Il peut s'agir à ce niveau d'adsorption sur colonne échangeuse d'ions généralement, en alumine activée [30, 32] ou constituée de polystyrène réticulé fonctionnalisé par des groupements HSO_3 [31] suivi de leur élution successive par des solutions ou des tampons appropriés. Sperling *et al.* [30] utilisent, en particulier, une microcolonne en alumine activée suivi de l'élution du chrome trivalent et du chrome hexavalent par des solutions d'acide

nitrique et d'ammoniaque respectivement. Ce type de technique permet d'accéder à des limites de détection de l'ordre du ppm, qu'il s'agisse des composés trivalent ou hexavalent.
La préconcentration peut également être réalisée à l'aide de la technique par coprécipitation. La coprécipitation sélective en ligne du chrome III par l'hydroxyde de lanthane suivi de sa redissolution par l'acide chlorhydrique dilué, permet en particulier, de déterminer de faibles quantités d'analyte. La réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent par le chlorhydrate d'hydroxylamine (NH_2OH-HCl) assure, après mesure de la concentration totale en chrome, la détermination de la teneur en chrome VI. L'application de cette méthode à la quantification du chrome contenu dans des cheveux humains ou dans des eaux usées permet à Zou *et al.* [33] d'accéder à des teneurs en chrome de l'ordre du ppb. Des travaux plus récents utilisant la coprécipitation à l'aide de l'hydroxyde d'hafnium et un four à graphite n'ont pas permis d'améliorer notablement cette méthode [34].

I-3-2-3 Les techniques électrochimiques et électrophorétiques

Les méthodes électrochimiques et électrophorétiques nous offrent également la possibilité de spécifier les degrés d'oxydation du chrome.
Magalhaes de Souza *et al.* proposent en particulier une méthodologie de spéciation des composés trivalent et hexavalent du chrome par une méthode voltamétrique d'adsorption-redissolution catalytique dans les eaux riches en substances organiques, de la baie de Guanabara près de Rio de Janeiro au Brésil [35]. Ces auteurs utilisent un signal carré pour réduire le temps d'analyse et augmenter la sensibilité. La réaction entre le chrome trivalent résultant de la réduction électrochimique du chrome hexavalent et l'acide diethylènetriaminepentaacétique sur goutte de mercure statique de grande dimension leur permet d'atteindre une limite de détection de l'ordre de 30 ppb. La mesure en chrome total après oxydation du chrome trivalent, permet par différence, d'obtenir la quantité de Cr^{III} présent en solution. Cette méthode est selon ces auteurs peu sensible aux interférences.
Une autre technique électrochimique, employée par Hassan *et al.* consiste en l'utilisation d'une membrane en polychlorure de vinyle comme capteur potentiométrique des ions du chrome hexavalent [36]. La membrane est préparée à partir de poudre de polymère et d'un complexe du chrome VI, l'hydrogéno-chromate de nickel II-tris(1,10-bathophénanthroline). Ce capteur, couplé à une électrode de référence (Ag/AgCl), permet la détection de 0,4 ppm de chrome VI. Les solutions étudiées sont préparées selon divers protocoles : dissolution

d'alliages métalliques par le mélange HNO_3-$HClO_4$; fusion de briques réfractaires en présence de peroxyde de sodium et de bisulfate de potassium ou encore analyse directe d'eaux usées industrielles. Dans ce dernier cas, la détermination du chrome trivalent se fait comme précédemment par oxydation en chrome VI puis mesure du chrome total.

Le type d'électrode utilisé par Hassan *et al.* demeure limité par la présence du film polymérique qui perturbe les phénomènes de diffusion. Pour s'en affranchir, Turyan *et al.* [37] proposent l'emploi de la technique SAMS (Self Assembled MonolayerS). Pour permettre la spéciation du chrome, on utilise une électrode en or recouverte d'une monocouche de 4-mercapto-n-alkylpyridinium. Plongée dans la solution à analyser, un complexe chrome VI-pyridinium se forme en surface de l'électrode. L'emploi d'une méthode voltamétrique par redissolution cathodique permet d'atteindre des teneurs en chrome VI de l'ordre du ppt.

Pretty *et al.* [38] utilisent, quant à eux, une méthode similaire, qui repose sur la redissolution anodique (et non plus cathodique) de composés du chrome hexavalent préalablement adsorbés sur une électrode en carbone. La quantification est réalisée par ICP-MS. L'étape "electrochimique" ne constitue dans ce cas précis qu'un moyen de purifier l'échantillon et de limiter les interférences isobariques lors de l'analyse ICP-MS entre les ions $^{52}Cr^+$ et $^{40}Ar^{12}C^+$. Une limite de détection de l'ordre du dixième de ppm dans des échantillons d'urine ou d'eau contenant près de 10 g/L de carbone est atteinte.

L'électrophorèse capillaire constitue une méthode sensible et rapide permettant la spéciation simultanée des degrés d'oxydation III et VI du chrome. Un protocole mis au point par Timerbaev *et al.* [39] permet par complexation du chrome trivalent par le CDTA (Acide Trans-1,2 Cyclohexane Diamine TétraAcétique) l'attribution d'une charge négative aux composés trivalents. Une détection spécifique des ions du chrome hexavalent et trivalent contenus dans des effluents ou des produits pharmaceutiques est ainsi permise. La détection du complexe et des ions chromates est effectuée à 214 nm, la limite de détection de la méthode est de 10 ppb pour le chrome VI et de 50 ppb pour le chrome III. L'utilisation en ligne de l'ICP-MS comme détecteur et d'une méthode de préparation légèrement différente, n'incluant pas une complexation des composés du chrome III a permis à Olesik *et al.* d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppb, qu'il s'agisse des composés trivalent et hexavalent [40].

I-3-2-4 Les techniques chromatographiques

La chromatographie ionique couplée à un détecteur sélectif très sensible comme l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) permet à Pantsar-Kallio *et al.* [41] d'atteindre, dans des eaux usées, des seuils de détection 100 fois inférieurs à ceux obtenus par Timerbaev *et al.*. La spéciation de chrome dans les déchets s'obtient à l'aide d'un couplage en ligne de deux colonnes : l'une pour les anions (Cr VI) et l'autre pour les cations (Cr III). Un gradient de concentration d'éluent (HNO_3) permet de séparer les espèces trivalentes et hexavalentes.

La chromatographie liquide haute performance permet également, à l'aide de dispositifs de détection adéquats et sélectifs : l'ICP-MS [42-43], la GF-AAS [43] ou la spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme du rayonnement émis par une diode laser [44], de réaliser la différenciation des degrés d'oxydation III et VI du chrome en particulier dans différents échantillons d'eau, qu'il s'agisse d'eau de source ou d'effluents industriels. Typiquement, la colonne utilisée contient une résine échangeuse d'ions qui permet d'adsorber les différentes espèces du chrome, qui peuvent, selon les différents protocoles expérimentaux proposés être ou ne pas être complexées. L'étape suivante consiste en l'élution des différentes espèces du chrome à l'aide de solvant approprié suivi de leur détection par les différentes techniques proposées. Une alternative à cette technique [43, 44] consiste à remplacer l'étape d'absorption – élution par une séparation classique de chromatographie ionique. Utilisant ce type de technique, Zybin *et al.* ont obtenu, en utilisant comme solvant vecteur un mélange eau/méthanol (60:40, v/v) des limites de détection de l'ordre du ppt [44].

L'emploi de complexes di(trifluoroethyl)dithiocarbamates–métal de transition permet de part leur forte volatilité, l'analyse de composés organométalliques par chromatographie en phase gazeuse [45]. Dans le cas du chrome, la formation de tels complexes en solution est étroitement liée à la valence du métal, seuls les composés hexavalents peuvent se complexer avec le di(triofluoroethyl)dithiocarbamate. Mettant à profit cette propriété, Schaller *et al.* [45] et plus récemment Aggarwal *et al.* [46] ont proposé une méthode de spéciation des composés du chrome par chromatographie en phase gazeuse. Cette méthodologie a permis à Schaller *et al.* [45] de déterminer la concentration en chrome hexavalent dans les eaux du Rhin. L'utilisation d'un dispositif GC/MS alliée à la dissolution isotopique a égalemnt permis à Aggarwal *et al.* avec une limite de détection de l'ordre du dixième de ppb de quantifier le chrome dans les urines [46].

En conclusion de cette revue non exhaustive des différentes techniques dites par voie humide, nous voyons qu'elles permettent le dosage des degrés d'oxydation III et VI du chrome sur des échantillons divers : eaux de consommation ou eaux usées, urines, alliages métalliques. Toutefois la préparation des échantillons (préconcentration, extraction, coprécipitation) peut induire une modification des degrés d'oxydation ou provoquer des effets de matrice. De plus, si les méthodes par voie humide permettent l'identification et la quantification des états d'oxydation III et VI du chrome lorsqu'ils sont en solution, cela est moins vrai lorsque l'élément à doser est solide et qu'il se trouve, de plus, au sein d'une matrice complexe [47]. Kingston *et al.* [48] ont en particulier, clairement mis en évidence à la l'aide de technique de spectrométrie de masse par dilution isotopique spécifique (SIDMS), les possibles modifications (oxydation ou réduction) des différentes espèces du chrome en solution en fonction de pH et de la présence de manganèse VII en solution. A une solution contenant 10 mg/L de chrome trivalent et 10 mg/L de chrome hexavalent à un pH de 3, on ajoute des solutions de chrome trivalent marqué en ^{50}Cr à une concentration de 10 mg/mL, de chrome hexavalent marqué en ^{53}Cr à une concentration de 10 mg/mL et de permanganate de potassium. La solution obtenue titre donc 69,67 ; 68,63 ; 71,44 ; 77,50 et 100 µg/L respectivement en ^{nat}Cr (III), ^{nat}Cr (VI), ^{50}Cr (III), ^{53}Cr (VI) et en permanganate. Après un jour, les conversions Cr(III) – Cr(VI) et Cr(IV) – Cr(III) mesurées par SIDMS sont respectivement égales à 4,9% et à 3,6%. Si cette étude montre nettement les possibles interconversions chrome trivalent – chrome hexavalent en solution, elle apporte également une solution à ce problème en permettant par le biais de dilution isotopique de suivre ces modifications et donc d'apporter aux résultats finaux un terme correctif assurant par la même une amélioration quant à la qualité et à la justesse des résultats obtenus. Cependant, l'utilisation de composés trivalents et hexavalents isotopiquement marqués font de cette méthode une technique très onéreuse.

I-3-3 Les méthodes d'analyse par voie sèche ou méthodes *in situ*

Les méthodes d'analyse par voie sèche représentent un autre moyen de s'affranchir des possibles modifications du rapport chrome trivalent – chrome hexavalent. Ne nécessitant aucun prétraitement, elles sont rapides mais demandent l'emploi d'appareillage particulier, souvent coûteux et lourd en manipulation qui n'apportent souvent qu'une information qualitative, tout au mieux semi-quantitative. Elles sont néanmoins d'un apport sans égal, car

elles reflètent la réelle distribution des degrés d'oxydation III et VI du chrome dans les échantillons complexes.

L'utilisation de la diffraction des rayons X pour spécifier les composés du chrome est une technique d'analyse intéressante. Un cliché de diffraction X correspond pour un composé donné à une véritable carte d'identité. Cependant, cette technique reste limitée par la teneur en chrome mais surtout par le fait que les espèces chromées doivent se trouver sous leur forme cristalline, les composés amorphes ne peuvant être détectés par la diffraction des rayons X. C'est une méthode rapide mais qui demeure peu sensible.

La spectroscopie Raman offre la possibilité de déterminer les longueurs des liaisons Cr-O par mesure des fréquences d'élongation. La distance inter-atomique étant liée de façon empirique à la valence de l'élément [49], Weckyusen *et al.* [50] ont mis au point une méthode permettant la spéciation des degrés d'oxydation du chrome sur des catalyseurs d'oxydes de chrome supportés en utilisant un laser d'excitation à 514,5 nm. Appliquée à l'analyse de poussières sidérurgiques par Hachimi *et al.*, cette technique leur a permis de mettre en évidence la présence de chromate de calcium dans ce type de matrice complexe [51].

Les techniques XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) [52-54] et XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) [55-57] constituent également des techniques de choix dans la spéciation des composés du chrome trivalent et hexavalent en phase solide. L'environnement tétraédrique oxygéné de l'atome de chrome pour les composés hexavalents conduit à une importante hybridation des orbitales p et d [55], ce qui se traduit sur le spectre XANES par une augmentation importante du pic 1s→3d se situant avant l'arête d'absorption, figure I-3.

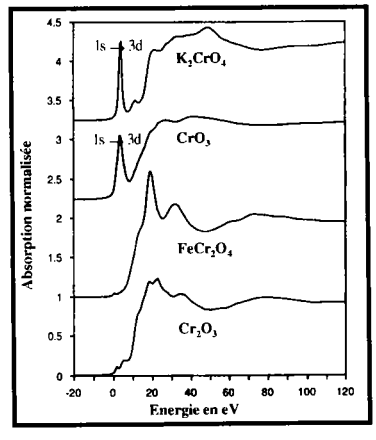


Figure I-3 : Spectres XANES de quatre composés de référence d'après [55].

Mettant à profit cette propriété, Badj *et al.* [52] ont proposé une méthodologie de spéciation des espèces trivalentes et hexavalentes du chrome. L'intensité du pré-pic, avant l'arête d'absorption Kα du chrome, est en effet, directement proportionnelle au rapport

$[Cr^{VI}]/[Cr^{total}]$. La spéciation, effectuée sur des échantillons de verres silicatés et de ciments d'inertion de produits radioactifs, est permise pour des quantités en chrome total supérieur à 10 ppm avec une précision de ± 5 %. Cette technique a également été mise à profit, avec succès, par Arcon *et al.* [53] pour déterminer la valence du chrome dans les structures sous stœchiométriques suivantes du chromate de calcium : $Ca_3Cr_2O_8$, $Ca_{10}Cr_6O_{25}$ et $Ca_5Cr_3O_{12}$. Nakai *et al.* utilisent, quant à eux, la technique micro-XANES, avec un diamètre de faisceau de rayon X de l'ordre de la dizaine de microns pour faire de l'imagerie sur des échantillons géologiques et météoritiques et identifier les composés du chrome en présence [54]. L'application plus générale de la technique XAFS a été effectuée par Huggins *et al.* [55-57] à la spéciation et à la quantification du chrome notamment dans le cadre de l'analyse de charbon pour des concentrations de l'ordre de 10 à 100 ppm [55, 57].

I-3-4 Conclusion

A la vue de ce panel de méthodes de spéciation des composés du chrome trivalent et hexavalent, il apparaît clairement que les techniques par voie liquide sont très bien adaptées à l'analyse directe d'échantillons comme les eaux de source, de rivière, les eaux de mer ou encore les effluents industriels. Cependant, l'introduction dans le protocole expérimental d'étapes de préconcentration, ou d'un délai entre le prélèvement et l'analyse de l'échantillon peut induire une modification difficile à quantifier de la distribution relative des composés du chrome III et du chrome VI [47]. Dans le cadre de l'analyse d'échantillons solides par des méthodes dites par voie liquide, s'ajoutent à ces difficultés la possibilité d'observer des artefacts de solubilisation [48]. A l'inverse, dans ce dernier cas, les techniques par voie solide et en particulier les techniques XANES[†] et XAFS, par l'absence de prétraitements, permettent une meilleure vision de la distribution relative des composés trivalents et hexavalents du chrome au sein de matrices complexes. Cependant, la nécessité d'employer une source synchrotron ne permet pas d'utiliser cette méthodologie en routine, le coût de l'analyse étant en outre très élevé. C'est la raison pour laquelle nous nous proposons dans le cadre de ce travail d'établir, à l'aide de la spectrométrie de masse par ablation/ionisation laser un protocole de différenciation des degrés d'oxydation III et VI du chrome.

[†] La technique XANES est généralement considérée comme une extension de la technique XAFS

Références bibliographiques

[1] F. Baruthio, Biol. Trace Elem. Res., 32 (1992) 145

[2] K. Schwarz, W. Mertz, Arch. Biochem. Biophys., 72 (1957) 515

[3] Vauquelin, Ann. Chim., 25 (1798) 194

[4] Vauquelin, Ann. Chim., 70 (1809) 70

[5] P. Pascal, Nouveau traité de Chimie minérale, Tome XIV, Masson éditeur, (1959)

[6] Annales des Mines, février (1992)

[7] M. Ciešlak-Golonka, Polyhedron, 15(21) (1995) 3667

[8] K. E. Wetterhahn, E. J. Dudek, New J. Chem., 20 (1996) 199

[9] U. Alkan, G.K. Anderson, O. Ince, Wat. Res., 30(3) (1996) 731

[10] K. W. Jennette, Biol. Trace Element Res., 1 (1979) 55

[11] V. Bianchi, A.G. Levis, Toxicol. Environ. Chem., 9 (1984) 1

[12] a. M. Huvinen, L. Oksanen, K. Kalliomäki, P.L. Kalliomäki, M. Moilanen, Sci. Total Environ., 199 (1997) 133
b. M. Huvinen, J. Uitti, A. Zitting, P. Roto, K. Virkola, P. Kuikka, P. Laippala, A. Aitio, Occup. Environ. Med., 53 (1996) 741

[13] M. A. Mostafa, Analusis, 19 (1991) 263

[14] J. Sánchez, R. García, E. Millán, Analusis, 22 (1994) 222

[15] C. Neal, C. J. Smith, H. A. Jeffery, M. Harrow, M. Neal, Sci. Total Environ., 188 (1996) 127

[16] M. Ozcan, S. Akman, C. Erbil, S. Saraç, Fresenius J. Anal. Chem., 355 (1996) 665

[17] M. Hoenig, O. Dheere, Analusis, 22 (1994) 135

[18] V. A. Granaadillo, L. Parra de Machado, R. A. Romero, Anal. Chem., 66 (1994) 3624

[19] K. C. Friese, V. Krivan, Anal. Chem., 67 (1995) 354

[20] V. S. Burakov, P. Ya Misakov, S. N. Raikov, Fresenius Z Anal. Chem. 355 (1996) 361

[21] K. Answar, S.F. Hussain, D. Mohammad, Analusis, 22 (1994) 230

[22] M. A. Munilla, I. Gomez-Pinilla, S. Rodenas, M. T. Larrea, Analusis, 23(1995) 463

[23] M. J. Gonzalez-Alvarez, M. E. Draz-Garcia, A. Sanz-Miedel., Talanta, 36(9) (1989) 919

[24] J. L. Manzoori, M. H. Sorouraddin, F. Shemiran, Anal. Lett., 29(11) (1996) 2007

[25] V. Osokov, B. Kebbekus, D. Chesbro, Anal. Lett., 29(10) (1996) 1829

[26] J. Wang, K. Ashley, D. Marlow, E.C. England, G. Carlton, Anal. Chem., 71 (1999) 1027

[27] V. Kabasakalis, Anal. Lett., 26 (1993) 2269

[28] R. Escobar, Q. Lin, A. Guiraúm, F.F. De La Rosa, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 61 (1995) 169

[29] J. Posta, H. Berndt, S. K. Luo, G Schaldach, Anal. Chem., 65 (1993) 2590

[30] M. Sperling, S. Xu, B. Welz, Anal. Chem., 64 (1992) 3101

[31] M. S. Jiménez, L. Martín, J. M. Mir, J. R. Castillo, At. Spectrosc., 17 (1996) 201

[32] C. G. Bruhn, L. Villablanca, V. H. Campos, S. Basualto, J. Tapia, Bol. Soc. Chil. Quím., 42 (1997) 83

[33] H. Zou, S. Xu, Z. Fang, At. Spectrosc., 17(3) (1996) 112

[34] J. Ueda, H. Satoh, S. Kagaya, Anal. Sci., 13 (1997) 613

[35] E. Magalhaes de Souza, A. de Luca R. Wagener, P. Farias, Croat. Chem. Acta, 70 (1997) 259

[36] S. M. Hassan, M. N. Abbas, G. A. Moustafa, Talanta, 43 (1996) 797

[37] I. Turyan, D. Mandler, Anal. Chem., 69(5) (1997) 894

[38] J. R. Pretty, E. A. Blubaugh, J. A. Caruso, T. M. Davidson, Anal. Chem., 66 (1994) 1540

[39] A. R. Timerbaev, O. P. Semenova, G.K. Bonn, Fresenius Z. Anal. Chem., 354 (1996) 414

[40] J. W. Olesik, J. A. Kinzer, S. V. Olesik, Anal. Chem., 67 (1995) 1

[41] M. Pantsar-Kallio, P. K. G Manninen, J. Chromatogr., 750 (1996) 89

[42] M. J. Powell, D. W. Boomer, D. R. Wiederin, Anal. Chem., 67 (1995) 2474

[43] C. M. Andrle, N. Jakubowski, J. A. C. Broeckaert, Spectrochimica Acta, B52 (1997) 189

[44] A. Zybin, G. Schaldach, H. Berndt, K. Niemax, Anal. Chem., 70 (1998) 5093

[45] H. Schaller, R. Neeb, Fresenius Z. Anal. Chem., 327 (1987) 170

[46] S. K. Aggarwal, M. Kinter, M. R. Willis, J. Savory, D. A. Herold, Anal. Chem., 62 (1990) 111

[47] H.M. Kingston, D. Huo, Y. Lu, S. Chalk, Spectrochimica Acta, B53 (1998) 299

[48] M.J. Marqués, A. Salvador, A.E. Morales-Rubio, M. de la Guardia, Fresenius J. Anal. Chem., 362 (1998) 239

[49] I. D. Brown, K. K. Wu, Acta Crystallogr., 32 (1976) 1957

[50] B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 92(11) (1996) 1969

[51] A. Hachimi, E. Poitevin, G. Krier, J. F. Muller, J. Pironon, F. Klein, Analusis, 21 (1993) 77

[52] S. Bajt, S. B. Clark, S. R. Sutton, Anal. Chem., 65 (1993) 1800

[53] I. Arcon, B. Mirtic, A. Kodre, J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998) 222

[54] I. Nakai, C. Numako, S. Hayakawa, A. Tsuchiyama, J. Trace and Microprobe Techniques, 16 (1998) 87

[55] Huffman, F. E. Huggins, N. Shah, J. Zhao, Fuel Proc. Technol., 39 (1994) 47

[56] F. E. Huggins, G.P. Huffman, Min. Spectrosc., 5 (1996) 133

[57] F. E. Huggins, M. Najih, G. P. Huffman, Fuel, 78 (1999) 233

Chapitre II

Spéciation de composés minéraux par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser – Principe, matériel, méthode et performances.

Chapitre II Spéciation de composés minéraux par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser – Principe, matériel, méthode et performances.

II-1 Introduction

Parmi les méthodes de différenciation des degrés d'oxydation en phase solide décrites dans le chapitre précédent, on trouve la spectrométrie de masse, et en particulier la spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser. Ce second chapitre après avoir exposé les performances de cette technique, sera consacré à la description des phénomènes physiques ayant trait au processus d'ablation laser. Ce processus peu de façon simple, à l'aide des différents modèles proposés se décomposer en trois étapes : le couplage de l'énergie du faisceau laser avec le matériau cible, la formation, puis l'expansion du plasma dans la direction normale à la surface de la cible. L'irradiance, c'est à dire l'énergie déposée à la surface de l'échantillon par unité de temps et de surface, permet de distinguer trois régimes d'interaction laser/matière [1] :

- A faible irradiance, ($< 10^6$ W/cm^2), l'énergie déposée concoure essentiellement à activer des processus chimiques à la surface de l'échantillon ;
- A irradiance modérée, jusqu'à 5.10^8 W/cm^2, les processus de vaporisation sont plus importants, cependant le nuage gazeux induit par ces processus, essentiellement composé d'espèces neutres, demeure transparent ;
- A forte irradiance, ($>5.10^8$ W/cm^2), l'interaction laser/matière conduit à la fusion et à la vaporisation rapide et importante de l'échantillon, de plus la densité électronique augmente. Ces deux processus entraînent la formation d'un plasma dense qui devient opaque et absorbe les photons résiduels aux derniers instants de l'impulsion (effet d'écran).

Ces considérations établies, les processus d'ionisation laser en mode résonant et non résonant seront exposés. On s'attardera à ce niveau à développer de façon plus précise les potentialités et les différences de la spectrométrie de masse par ionisation résonante (RIMS) et de la spectrométrie de masse par ablation/ionisation laser résonante (RLA-MS), notamment dans l'analyse de traces.

Nous exposerons pour finir, les principes généraux de la spectrométrie de masse par microsondes laser à temps de vol (TOF-LMMS) et à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS). Après avoir détaillé les appareils et les conditions expérimentales utilisés au cours des travaux présentés dans ce mémoire, nous présenterons les performances et les limitations de ces deux techniques. Pour finir, nous présenterons le couplage d'un laser accordable en fréquence avec la microsonde FTICRMS, dispositif qui nous a permis de réaliser les premières manipulations RLA-FTICRMS.

II-2 Différenciation de composés minéraux par spectrométrie de masse

Nous présenterons dans cette première partie, les principaux travaux publiés à ce jour dans la littérature assurant la différenciation de composés minéraux par spectrométrie de masse. Nous détaillerons ensuite, plus précisément et de façon non exhaustive, les travaux réalisés sur la différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome.

L'utilisation de la spectrométrie de masse dans la différenciation des degrés d'oxydation et plus généralement la spéciation des composés minéraux est relativement récente. Les techniques les plus souvent utilisées sont le sSIMS*, la LA-MS† et l'ESI-MS‡.
Plog, en établissant en 1977 [2], une relation entre la distribution des ions positifs et négatifs obtenus par sSIMS et la valence du composé étudié a permis d'obtenir une information précise sur le degré d'oxydation de tel ou tel élément. Cette méthode est connue sous le nom de modèle de Plog et sera détaillée, à l'aide de l'exemple des composés du chrome, dans le paragraphe II-2-2. La transposition de ce modèle à la spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser a été, en particulier, réalisée avec succès pour l'analyse d'oxydes

* sSIMS : static Secondary Ion Mass Spectrometry
† LA-MS : Laser Ablation Mass Spectrometry
‡ ESI-MS : ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry

métalliques par Michiels et Gijbels [3,4] au début des années 80 en utilisant une microsonde LAMMA 500 du type TOF-LMMS[§]. Cependant, cette méthodologie n'a pu être appliquée à la différenciation des sulfate, sulfite et thiosulfate de sodium [5], la présence d'ions spécifiques à chacun des ces trois composés se révélant un critère de différenciation plus pertinent. L'emploi, après solubilisation, de la spectrométrie de masse par ionisation electrospray est plus récent dans l'analyse de composés minéraux [6] et a conduit depuis à de très nombreux travaux. On peut en particulier cité ceux de Agnes, Stewart et Horlick [7]. Cette technique est également très intéressante dans la spéciation d'espèces minérales présentes en phase liquide. On peut à ce titre évoquer le travail de Moulin *et al.* concernant la spéciation en fonction du pH des espèces hydroxylées de l'uranium hexavalent [8].

Après avoir exposé les différents travaux relatifs à la caractérisation de composés minéraux par spectrométrie de masse en phase solide (LA-MS et SIMS), nous recentrerons notre propos sur la différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome.

II-2-1 Spectrométrie de masse et différenciation de composés minéraux en phase solide

Nous consacrerons ce paragraphe aux techniques en phase solide, c'est à dire aux techniques sSIMS et LA-MS.

L'essentiel des travaux réalisés à l'aide de ces deux techniques, assure la distinction d'oxydes ou de sels de métaux de transition ou de post transition. La différenciation de tel ou tel composé est effectuée à l'aide de ces techniques en ayant recours :

- A la méthodologie établie par Plog ;
- A des calculs de rapports d'intensité ;
- A la présence d'ion(s) spécifique(s) caractéristique(s) de l'un et/ou de l'autre des composés étudiés.

Ces techniques sont généralement mises en œuvre, pour des raisons environnementales (la toxicité d'un élément minéral est en effet dans de nombreux cas dépendant de sa valence) [9,10], du suivi de la synthèse de films minces [11,12] ou de processus de corrosion [13], ou encore pour étudier les modifications d'un catalyseur [14] mais également pour suivre le

[§] TOF-LMMS : Time Of Flight Laser Microprobe Mass Spectrometer

devenir de composés minéraux en milieu cellulaire [15-18]. Enfin, on peut également mentionner à ce niveau le travail de I. G. Dance *et al.* qui sont parvenus à distinguer, à l'aide de leur empreinte spectrale en ions négatifs [19], deux sulfures de manganèse bivalent de couleur rose pour l'un, vert pour l'autre, préparés selon des protocoles expérimentaux différents.

De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine, notamment dans le soucis d'établir la présence de tel ou tel composé.

Transposant le modèle de Plog à l'analyse des oxydes de valence +II, +III et +IV du titane par microsonde TOF-LMMS, Michiels *et al.* [3] ont proposé une méthodologie de discrimination de ces trois oxydes tant en mode de détection des ions positifs que négatifs. Ils ont également établit la forte influence sur les empreintes spectrales obtenues de l'irradiance déposée sur l'échantillon d'une part et du potentiel de la lentille d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol d'autre part. Une étude similaire a permis à Lobstein *et al.* [11] de corroborer ces résultats et de contrôler la stoechiométrie du dépôt d'anatase (TiO_2) réalisé par PLD[**] sur le polyéthylène téréphtalate.

Cassady *et al.* [20] sont parvenu à différencier les oxydes MoO_2 et MoO_3 par spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser à l'aide de la distribution relative des ions $Mo_4O_{6-12}^+$. L'oxyde hexavalent de molybdène conduit à une production plus importante d'agrégats ionisés fortement oxygénés (y = 10-12).

Maunit *et al.* proposent quant à eux [21, 22], une méthodologie de différenciation des oxydes de fer $Fe_{1-x}O$, Fe_2O_3 et Fe_3O_4 basée sur la distribution relative des ions $Fe_2O_{0-2}^+$, que l'analyse soit effectuée en mode d'ionisation résonant aux longueurs d'onde de 278,8 et 293,7 nm ou non résonante à 266 nm. Comme dans le cadre de l'analyse des oxydes de molybdène [20], les oxydes de faible stœchiométrie conduisent à une détection plus importante d'agrégats ionisés faiblement oxygénés et en particulier, de l'ion Fe_2^+. Ce comportement est d'autre part plus accentué lorsqu'une raie résonante du fer est utilisée dans le processus d'ablation/ionisation. Des résultats récents de Thierry de Ville d'Avray *et al.* [23], obtenus à une longueur d'onde non résonante de 308 nm confirme la possibilité de différencier les oxydes de fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser et ceci dans les deux modes de détection positif et négatif.

[**] Pulsed Laser Deposition

La transposition de la méthodologie de différenciation des oxydes de fer en ionisation laser résonante et non résonante de Maunit *et al.* [21] aux oxydes de plomb PbO et PbO_2 a permis à Chaoui *et al.* [9], de mettre en évidence la présence d'oxyde de plomb bivalent PbO au sein de poussières émises dans les ateliers de finition de cristallerie.

Allen *et al.* [10] ont publié une étude concernant la différenciation des oxydes trivalent et hexavalent d'arsenic par TOF-LMMS à une longueur d'onde de 266 nm. La détection d'ions spécifiques à l'un et à l'autre de ces deux oxydes dans les deux modes de détection en assure une distinction sans équivoque, la présence d'agrégats fortement oxygénés étant favorisée là encore pour le composé de plus forte valence. La distribution des ions $As_3O_x^-$ est en particulier utilisée pour réaliser des mesures semi-quantitatives de répartition des degrés d'oxydation III et V de l'arsenic dans des mélanges binaires, puis dans un échantillon complexe. Ce dernier correspond à des particules collectées à l'aide d'un filtre se trouvant à la sortie d'un incinérateur destiné à la destruction d'acide cacodylique $(CH_3)_2As(O)OH$. Ces particules contiennent, selon ces auteurs, un mélange d'oxyde trivalent et pentavalent d'arsenic dans les proportions molaires 85/15.

Pour finir, De Smet *et al.* [14] proposent une méthodologie de différenciation d'oxydes mixtes ou de mélange d'oxydes de praséodyme et de molybdène par TOF-sSIMS en utilisant les ions Ga^+ comme ions primaires. La distribution et la présence d'ions spécifiques, principalement en ions négatifs a permis à ces auteurs de suivre les modifications de surface du catalyseur Pr_6O_{11}-MoO_3, utilisé dans l'oxydation de l'isobutène en méthyl acrolèine à 673K. Après utilisation, le composé présent en surface du catalyseur a été identifié, il s'agit de l'oxyde mixte $Pr_2Mo_3O_{12}$.

Loin de se limiter au simple aspect de la différenciation, la spectrométrie de masse d'oxydes par ionisation laser permet également d'effectuer un "diagnostic laser" dans le cadre de la synthèse de films minces par PLD [24-26] ou encore d'obtenir des informations structurales lorsqu'elle est appliquée à l'analyse de gels de silice [27-29].

Quelques groupes de recherche dans un but de spéciation ont mené au coté de l'analyse des oxydes, des investigations concernant l'étude de systèmes plus complexes, en particulier ceux que représentent les sels alcalins et alcalino-terreux. Outre les travaux de notre laboratoire et ceux de Dennemont et de Landry [30], il s'agit de travaux menés à l'université d'Ansvers par

Bruynels, Van Grieken, Van Vaeck *et al.* [31-36]. Conduits d'abord à l'aide d'une microsonde TOF-LMMS [31-33], puis plus récemment, à l'aide d'une microsonde laser FTICRMS [34-36], ces travaux montrent toutes les potentialités de la spectrométrie de masse dans la caractérisation de composés inorganiques. Des méthodologies de différenciation des sulfite, sulfate, thiosulfate [31, 34, 36] d'une part et des nitrite et nitrate [32, 35] de sodium d'autre part, sont en particulier proposées.
D'autre part, une étude comparative des résultats TOF-LMMS, FTICRMS et sSIMS dans l'analyse de l'oxyde hexavalent de molybdène et du sulfate de sodium est proposée [36] et a conduit ces auteurs à considérer ces trois techniques comme complémentaires.

Musselman *et al.* [37] proposent quant à eux, dans la différenciation de composés du nickel (Ni métal, NiO, NiS et $NiSO_4,7H_2O$), d'appliquer aux résultats obtenus par TOF-LMMS une analyse en composantes principales (ACP). Etablie à l'aide de l'analyse des quatre composés standards, cette méthodologie a ensuite été appliquée avec succès à l'analyse de particules. Il a ainsi été possible à ces auteurs de distinguer et d'identifier les particules ne contenant qu'un composé du nickel et les particules constituées d'un mélange d'entre eux.

Pour conclure cette revue non exhaustive de l'analyse de composés inorganiques par spectrométrie de masse et avant de s'attacher plus particulièrement à la différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome, il convient de mettre l'accent sur une donnée essentielle d'une expérience de spectrométrie de masse par ablation/ionisation laser : la longueur d'onde du laser utilisé. Oliveira *et al.* [38] ont récemment publié une étude FTICRMS concernant la formation d'agrégats ionisés négatifs obtenus par ablation/ionisation laser d'oxydes de métaux de transition à la longueur d'onde de 1064 nm. A cette longueur d'onde, l'analyse comparée des empreintes spectrale en ion négatifs des oxydes MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4 et MnO_2 d'une part et Fe_2O_3 et Fe_3O_4 d'autre part ne permet pas de les distinguer, contrairement aux résultats obtenus lorsqu'une longueur d'onde plus courte est utilisée [35 et 21-23 respectivement].

A la vue de ces résultats, il apparaît donc clairement qu'il est nécessaire d'utiliser des longueurs d'onde se trouvant dans le domaine de l'ultra violet pour s'assurer d'une différence significative des empreintes spectrales d'oxydes de stœchiométrie différente.

II-2-2 Différenciation des degrés d'oxydation du chrome par spectrométrie de masse

Deux types de techniques par spectrométrie de masse ont été employés pour effectuer la différenciation des degrés d'oxydation du chrome par spectrométrie de masse. Les premières correspondent à une analyse directe du composé en phase solide, il s'agit principalement des techniques sSIMS et par ablation/ionisation laser. Les secondes, plus récentes, requièrent la mise en solution préalable de l'échantillon. il s'agit à ce niveau des techniques ESI-MS et RSMS[††].

II-2-2-1 Les techniques par voie solide

Les méthodologies mises en place à l'aide de ces techniques découlent du modèle de Plog [2].

II-2-2-1-1 La technique SIMS : le modèle de Plog

A l'aide des données issues de l'analyse par sSIMS de 15 surfaces de métaux oxydées, Plog *et al.* [2] ont établi une formule permettant de calculer la production S d'ions secondaires $MO_n^{+/-}$. Cette formule (équation II-1) contient un certain nombre de paramètres empiriques. Les plus importants G^0 et α sont directement reliés à la valence du métal dans le composé étudié.

$$S = S_0 M(m,q) \exp\left(\frac{(-G^0 - K - \alpha q)^2}{2\gamma^2}\right)$$ ***Équation II-1***

- $S_0 = 2{,}4\ 10^{-2}$ (en unité arbitraire)
- $q = +/- 1$
- $M(m,-1) = 1$ et $M(m,1) = (m/m_0)^{-n}$ où :
  - ✓ m correspond à la masse du métal M
  - ✓ $m_0 = 235$
  - ✓ $n = 2{,}4$
- $\gamma = 0{,}98$

[††] Rapid Single-particule Mass Spectrometry

K correspond à la valence du métal pour l'ion $MO_n^{+/-}$ et se calcule à l'aide de l'équation II-2, en attribuant une valence –2 à l'oxygène.

$$K = q + 2n \qquad \textit{Équation II-2}$$

Les paramètres G^0 et α sont propres à la valence du métal et sont déterminés expérimentalement en reportant en fonction de la valence du métal M dans l'agrégat ionisé $MO_n^{+/-}$ son intensité absolue tant en mode de détection positif que négatif figure II-1.

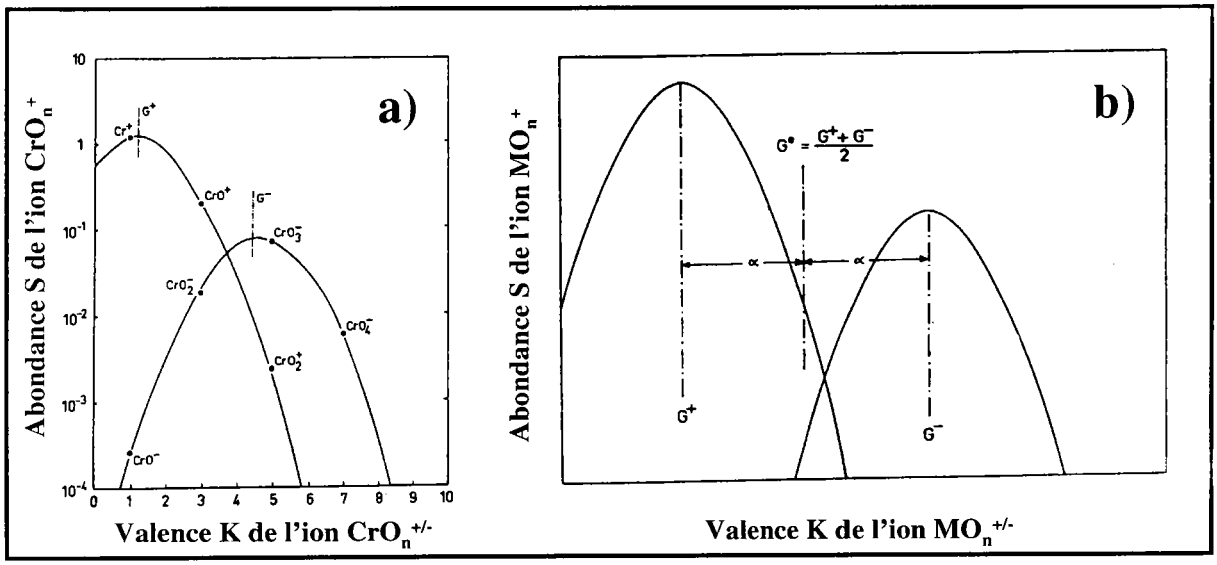


Figure II-1 : (a) Production des ions $CrO_n^{+/-}$ en fonction de leur valence, (b), calcul des paramètres G^0 et α dans la cas général d'après [2].

La relation entre le logarithme à base 10 de l'intensité des ions $CrO_n^{+/-}$ et la valence du chrome en leur sein est du type parabolique. Les valeurs G^+ et G^- correspondent aux valeurs K des maxima de ces deux paraboles respectivement pour les ions positifs et négatifs. G^0 appelé valence du réseau (lattice valence) correspond, figure II-1-b à la moyenne de ces deux valeurs. La valeur α correspond quant à elle à la différence entre G^+ et G^0 (ou entre G^0 et G^-).

La dépendance entre la production des ions et la valence du métal au sein des ions $CrO_n^{+/-}$ est en outre, étroitement liée à la valence de l'oxyde étudié [2].

II-2-2-1-2 Les techniques par ablation/ionisation laser

En ce basant sur la distribution d'agrégats ionisés observés sur les empreintes spectrales de composés de référence en mode de détection négatif obtenues à la longueur d'onde de 266 nm, Poitevin, Hachimi *et al.* ont proposé une méthodologie de différenciation des composés trivalent, trivalent hydraté et hexavalent du chrome à l'aide de la microsonde à temps de vol LAMMA 500. L'organigramme de différentiation proposé est représenté sur la figure II-2 suivante.

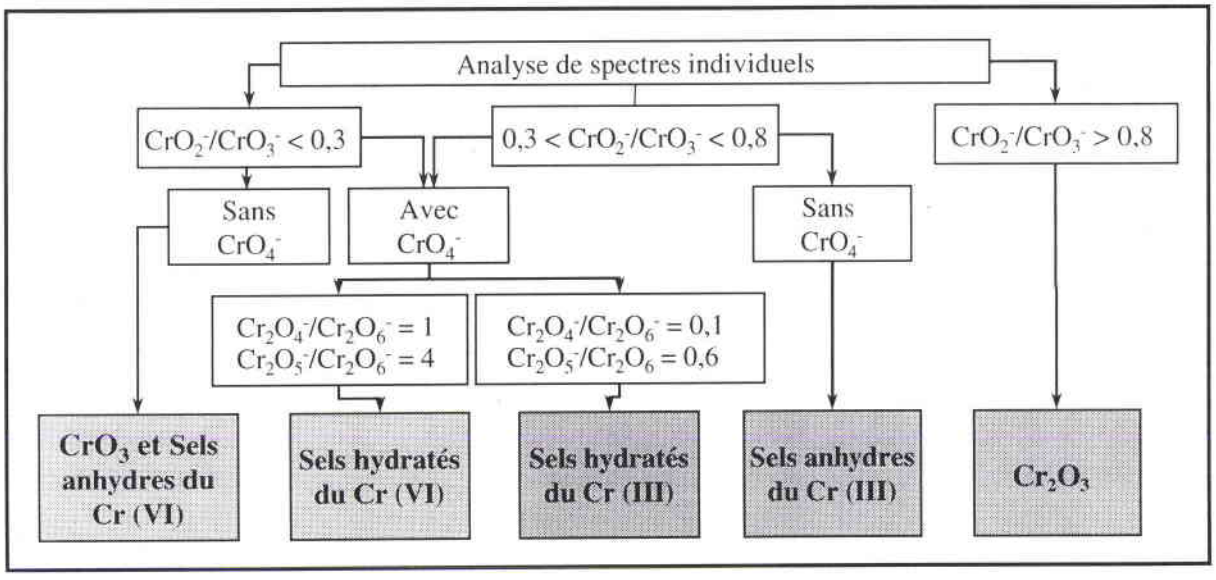


Figure II-2 : Organigramme de différenciation des composés trivalent, trivalent hydratés et hexavalent par microsonde TOF-LMMS d'après [39,40].

Bien adaptée à l'analyse particule par particule, cette méthodologie, appliquée à l'analyse de poussières industrielles complexes ou à des matrices biologiques, a permis de caractériser le degré d'oxydation du chrome présent en leur sein [15, 41, 42].

Se basant sur les résultats obtenus par Poitevin, Hachimi *et al* [39-42], Poels *et al.* [34] ont proposé une méthode équivalente pour distinguer les oxydes de chrome trivalent et hexavalent par microsonde FTICRMS à la longueur d'onde de 266 nm.

II-2-2-2 Les techniques par voie liquide

L'emploi de ces techniques pour répondre au problème de la différenciation des degrés d'oxydation de métaux est plus récent. On distingue à ce niveau deux techniques : la RSMS

ou spectrométrie de masse de particule simple rapide, selon la traduction littérale et la seconde, la spectrométrie de masse par ionisation electrospray.

La RSMS se rapproche fortement de la spectrométrie de masse par ablation/ionisation laser. Seul le mode d'échantillonnage est différent. Alors que dans le cadre d'une analyse TOF-LMMS par exemple, l'échantillon se trouve typiquement sous la forme de particules déposées sur une grille de microscopie électronique, l'échantillonnage est différent lorsque l'on utilise la RSMS. Un dispositif particulier permet en effet par un pompage différentiel d'envoyer directement des particules dans la région source du spectromètre à temps de vol, détectées par un dispositif optique qui commande le déclenchement du laser excimère KrF utilisé pour réaliser l'ablation/ionisation. Elles sont alors, littéralement "ablatées au vol".
Un générateur d'aérosol classique assure la formation de gouttelettes à partir d'une solution eau/ethanol (50:50 ; v/v) contenant les espèces à analyser. Ces gouttelettes sont ensuite dirigées vers un tube chauffé, ce qui assure l'évaporation des solvants et la formation des particules. Appliquant cette méthodologie à la spéciation du chrome, Neubauer *et al.* [43] obtiennent en mode de détection négatif des critères de différenciation des composés du chrome trivalent et hexavalent comparables à ceux de Poitevin, Hachimi *et al.* [39-42]. Une analyse quadratique discriminante leur permet également d'analyser et de classer avec succès les résultats qu'ils obtiennent dans l'analyse de mélange de composés trivalent et hexavalent.

En ce qui concerne la spéciation de composé du chrome par spectrométrie de masse electrospray, deux travaux ont à ce jour, été publiés. Stewart *et al.* [7] proposent une étude reposant sur l'examen en ions positif des empreintes spectrales de chlorure et perchlorate de chrome trivalent dissous dans le méthanol ou l'acétonitrile et, en ions négatifs sur celle de chromate et bichromate de sodium dissout dans le méthanol ou l'acétonitrile en présence d'acide nitrique. S'il ne s'agit pas à proprement parler de différenciation des composés trivalent et hexavalent du chrome, un certain nombre d'autre paramètres influant la répartition des espèces en solution est décrite. L'influence de l'âge de la solution pour les composés trivalent et du pH pour les composés hexavalent est en particulier exposée.
Les travaux de Gwizdala *et al.* [44] constituent quant à eux une véritable méthodologie de différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome par ESMS. Les composés trivalent et hexavalent sont solubilisés dans une mélange méthanol/eau (50:50 v/v) contenant 1% d'acide chlorhydrique, ce dernier à pour objet de favoriser la formation d'espèces oxochlorées du chrome. Réalisées en mode de détection négatif, cette étude permet la

différenciation des composés du chrome à l'aide d'anions spécifiques aux composés du chrome trivalent (CrO_2Cl^- et $CrOCl_2^-$) et aux composés du chrome hexavalent (CrO_3^- et CrO_3Cl^-). Le rapport des intensités des ions $^{52}CrO^{35,35}Cl_2^-$ et $^{37}Cl^-$ assure la quantification du chrome trivalent alors qu'il s'agit du rapport $^{52}CrO_3^-/^{37}Cl^-$ pour celle des composés hexavalent. Des limites de détection de 100 et 60 ppb sont respectivement obtenues pour les composés trivalent et hexavalent du chrome.

II-2-2-3 Conclusion

Si la méthode de Gwizdala *et al.* [44] paraît séduisante de par sa simplicité de mise en œuvre et les faibles limites de détection obtenues, elle possède les mêmes inconvénients que les méthodes utilisées typiquement en phase liquide. La mise en solution préalable d'échantillons solides peut entraîner la production d'artefacts. La répartition des composés trivalents et hexavalents du chrome peut en effet se trouver modifiée dans cette étape de solubilisation préalable par des réactions d'oxydoréduction ou de solubilisation incomplète [45], un certain nombre de chromates étant, en particulier, très peu solubles.

Les méthodes par voie solide sont comme nous l'avons déjà signalé plus à même de rendre compte de la répartition des espèces du chrome au sein de l'échantillon, même si l'obtention d'informations quantitatives, ou tout au moins semi quantitatives est plus délicate. A ce titre, la méthode développée au laboratoire par Poitevin et Hachimi *et al.* [39-42], semble une méthode de choix, cependant de part sa nature même : analyse particule par particule, cette méthode ne peut conduire à l'obtention d'informations globales sans une multiplication importante du nombre de spectres analysés, ce qui conduit à augmenter le temps d'analyse. D'autre part cette méthodologie a été établie à l'aide de peu de composés de référence : oxydes de chrome trivalent et hexavalent, chromates de sodium, potassium et calcium, nitrate et sulfate de chrome trivalent hydratés. Si ceci constitue une amélioration notable –la plupart des méthodes de spéciation par spectrométrie de masse ne repose que sur l'analyse des oxydes– elle peut cependant sembler limitée. D'autre part, l'organigramme de différenciation est relativement complexe (figure II-2) et peut entraîner dans certains cas, une difficulté dans le diagnostic final.

Pour améliorer cette méthodologie, nous allons conduire nos investigations à l'aide de la technique LA-FTICRMS[‡‡]. En triplant le nombre de composés de référence, nous avons tenté d'établir un organigramme de spéciation moins complexe et plus robuste. D'autre part, l'utilisation de la microsonde FTICRMS dont nous disposons au laboratoire permet à l'aide d'un télescope de focalisation de faire varier le diamètre d'impact laser de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres, ce qui assure l'obtention d'informations plus globales. A une irradiance de 5.10^7 W/cm^2, le diamètre d'impact laser est ainsi de 400 µm ce qui correspond à une surface analysée de 0,125 mm^2.

Cependant avant d'aller plus avant dans l'exposé de cette méthodologie, il est nécessaire de décrire les implications sous-jacentes aux techniques de spectrométrie de masse couplées à l'ablation/ionisation laser en s'intéressant en particulier aux processus d'interaction laser matière, de formation des ions en mode résonant et non résonant et à la description des microsondes TOF-LMMS et FTICRMS, utilisés au cours de ce travail de thèse.

II-3 La spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser

La désorption/ionisation laser a, depuis son introduction au début des années 1970 [46], suscité un intérêt croissant chez les spectrométristes de masse. Ceci s'explique par les potentialités extraordinaires de cette technique. Elle offre en effet, à la différence des méthodes classiques d'ionisation (impact électronique, ionisation chimique, thermoionisation,...), la possibilité d'analyser des échantillons non volatils, thermolabiles voire isolants. D'autre part, les possibilités de focalisation offertes par le rayonnement laser offrent l'accès à la microanalyse. Enfin, de part la diversité des sources laser (du laser CO_2 à 10600 nm au laser excimère ArF à 193 nm), elle permet un grand choix dans les paramètres expérimentaux.

En fonction des caractéristiques du faisceau laser (longueur d'onde, fluence, temps d'impulsion) et des caractéristiques du matériau, principalement de son absorbance, de sa conductivité thermique et pour les composés cristallisés de son énergie de réseau, les processus de photoablation sont complexes. C'est pourquoi, encore à l'heure actuelle, aucune description générale des caractéristiques de ces processus n'a pu être clairement énoncée.

[‡‡] Laser Ablation Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry

II-3-1 Les lasers [47]

Prenant pour base, les travaux fondamentaux de Einstein, Brossel et Kastler ont mis au point en 1950, un dispositif de pompage optique, élément nécessaire à l'obtention de l'inversion de population, condition *sine qua none* à l'émission d'un rayonnement laser. Les progrès réalisés sur les lasers de puissance ainsi que la multiplication des longueurs d'onde accessibles ont favorisé l'emploi de ces nouveaux équipements dans de nombreuses techniques.
Qu'il s'agisse des domaines de la médecine ou de la chimie physique, l'utilisation du rayonnement laser conduit à une augmentation de la sensibilité et de la sélectivité de la technique. L'importance qu'a désormais le rayonnement laser en recherche, en médecine ou dans l'industrie est liée a ces propriétés et en particulier à :

- Sa cohérence : les propriétés de l'émission stimulée et la présence d'une cavité résonante ont pour conséquence l'identité de phase et de longueur d'onde des photons émis. On parle ainsi de cohérence spatiale et temporelle.

- Sa directivité : une propriété fondamentale du rayonnement laser et sa faible divergence permettant en particulier l'utilisation de fibres optiques. Sa directivité n'est limitée que par la diffraction due à la taille du faisceau. Pour un laser de longueur d'onde 500 nm possédant une surface de sortie de 5 mm^2, elle n'est que de l'ordre de 0,1 mrad, ce qui correspond grossièrement à une augmentation du diamètre du faisceau laser de 20 µm par mètre.

- Sa monochromacité : les lasers sont capables de donner des couleurs très pures, ce qui leur confèrent une importante sélectivité.

- Sa puissance : les lasers peuvent être classer en deux catégories selon qu'ils fonctionnent en régime continu ou impulsionnel. Si les premiers ne délivrent que des puissances de l'ordre du milliwatt (laser He-Ne, diodes semi-conductrices) voire de la dizaine de kilowatts pour les lasers industriels à CO_2, les seconds peuvent délivrer des puissances supérieures au gigawatt.

- Son accordabilité en fréquence : l'introduction de lasers à colorant et plus récemment de lasers solides accordables en fréquence permet désormais de balayer

l'ensemble du domaine spectral compris entre l'ultraviolet et le rayonnement infrarouge, ce qui permet d'accroître de façon importante la sélectivité de ces sources, en particulier dans le cadre de l'ionisation résonante.

II-3-2 L'interaction laser-matière

Deux types de processus sont distingués pour décrire l'interaction d'un faisceau laser avec un matériau : les processus thermiques d'une part et les processus photochimiques [48] d'autre part. Dépendant de la longueur d'onde du faisceau laser, les mécanismes d'ablation peuvent se révéler différents. Il est couramment admis que les processus thermiques sont favorisés dans le domaine infrarouge alors que les processus photochimiques rendraient mieux compte des effets de l'ablation laser dans le domaine ultraviolet des courtes longueurs d'onde.

II-3-2-1 Les processus thermiques

L'énergie apportée par le rayonnement laser est dissipée dans le matériau par conduction thermique. La chaleur générée par l'absorption des photons provoque la fusion puis la vaporisation du matériau. Ce phénomène est prépondérant lors de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un métal. Les électrons libres du métal absorbent l'énergie du rayonnement qu'ils retransmettent au réseau par couplage électron – phonon sous forme de chaleur redistribuée dans le réseau.

D'autre part, l'absorption du rayonnement par le matériau peut se déduire classiquement à l'aide de la loi de Berr–Lambert, équation II-3 :

$$I_Z = I_0 e^{-\alpha(\lambda)Z} \qquad \textit{Équation II-3}$$

Avec : I_z l'intensité du rayonnement à la profondeur Z, I_0 l'intensité du rayonnement incident et $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde λ. Celui-ci est lié par la relation II-4 à la longueur efficace d'absorption δ.

$$\alpha(\lambda) = 1/\delta$$ ***Équation II-4***

La profondeur L_{th} du matériau affectée par ces processus est quant à elle donnée par la relation II–5 suivante :

$$L_{th} = 2\sqrt{k\tau}$$ ***Équation II-5***

où, τ est la durée de l'impulsion laser et k la diffusivité thermique du matériau. Celle-ci peut être reliée à la conductivité thermique K, à la masse volumique ρ et à la capacité calorique c du matériau par la relation II-6.

$$k = K/\rho c$$ ***Équation II-6***

A titre d'exemple, avec une longueur d'onde de 1064 nm et un temps d'interaction de 10 ns, L_{th} vaut 0,5 µm pour le titane et 2 µm pour l'aluminium alors que δ ne vaut que quelques dizaines de nanomètres [49], les profondeurs affectées thermiquement d'une part et par l'interaction laser matière d'autre part sont donc du même ordre de grandeur.

A l'inverse, pour des matériaux diélectriques (polymères, céramiques,...) pour lesquels la diffusivité thermique est très faible et qui sont par contre relativement transparent, le front thermique n'aura pratiquement pas le temps de se propager pendant la durée du l'impulsion laser. A ce titre, les processus thermiques ne peuvent rendre compte de l'ablation de ce type de composés. Les processus intervenant alors sont mieux décrits par les processus photochimiques, si néanmoins l'irradiance n'est pas trop élevée.

II-3-2-2 Les processus photochimiques

Ce mécanisme se distingue de celui précédemment décrit par le fait que le mode initial d'interaction ne consiste plus en un transfert direct de l'énergie du laser aux électrons de conduction suivi d'une redistribution quasi immédiate au réseau [50], mais procède lorsque l'énergie des photons du faisceau laser et du même ordre que les énergies de liaison dans le

matériau en trois étapes :

- Absorption des photons UV par le matériau ;
- Rupture des liaisons les plus faibles ;
- Ablation du matériau.

L'absorption de photons UV par le matériau conduit à des transitions entre les états électroniques de la molécule. On considère que la décomposition du matériau est ablative. Trois mécanismes pouvent conduire à cette décomposition :

- Tout d'abord, l'absorption de photons UV conduit les molécules cibles à des niveaux d'énergie supérieurs jusqu'à leur limite de dissociation. Cette étape purement photochimique est extrêmement courte (inférieure à la femtoseconde) ; elle conduit directement à l'ablation du substrat.

- Les molécules excitées mais non ablatées se relaxent par redistribution de l'excès d'énergie sous forme de mouvements rotationnels et vibrationnels aux molécules voisines. Ces phénomènes se caractérisent par un échauffement brutal et localisé de l'échantillon. L'absorption de plusieurs photons successifs dans une même zone permet d'obtenir des températures suffisantes pour permettre la décomposition thermique des molécules au niveau de leurs liaisons les plus faibles (liaisons hydrogènes, interactions ioniques...).

- L'absorption des premiers photons UV provoque un échauffement de la surface au point d'impact conduisant au peuplement des états vibrationnels excités de la molécule. Si la durée de vie de cet état vibrationnel est suffisamment longue pour qu'il y ait réabsorption d'un second (voire d'un troisième) photon provenant de la même impulsion laser, on peut alors constater une dissociation photochimique des molécules.

Si le nombre de liaisons brisées par l'ensemble de ces processus est suffisant, on assiste à une augmentation brutale de la pression locale conduisant à une éjection de matière, qui peut être explosive lorsque l'irradiance déposée sur l'échantillon est suffisante. L'excès d'énergie apporté par le faisceau laser se dissipe en énergie de translation.

II-3-2-3 Influence de l'irradiance

La plupart des ions (négatifs ou positifs) donnant des informations sur la nature du matériau analysé sont formés lors de la phase d'expansion du nuage gazeux induit par l'impact laser. La nature de ce nuage gazeux est différente selon l'irradiance laser. De plus, il apparaît que le rapport ions/neutres formés lors de l'interaction laser matière dépend directement de l'irradiance laser. En effet, pour des irradiances très supérieures à 10^9 W/cm^2, il peut atteindre des valeurs comprises entre 10^{-1} et 10^{-2}, alors qu'il ne serait plus que de 10^{-5} pour des irradiances inférieures à 10^8 W/cm^2 [51].

On peut distinguer trois processus d'ablation/ionisation en fonction de l'irradiance sur l'échantillon :

- à irradiance supérieure à 10^{10}W/cm^2 : le plasma formé possède une température très élevée et les ions élémentaires sont majoritaires.

- à irradiance moyenne comprise entre 10^8 et $10^{9\text{-}10}$W/cm^2 : l'interaction laser-matière s'accompagne de toute une succession de phénomènes complexes dont il n'est pas aisé de séparer les effets respectifs durant le temps d'impulsion. En premier lieu, il y a absorption du rayonnement laser photonique à la surface du solide durant un intervalle de temps très court (10^{-12} à 10^{-13}s). Au cours de cette étape, une variation très brutale de la température électronique et de la réflectivité de l'interface a lieu [52]. Les paramètres optiques de la surface solide comme les coefficients de réflexion et de transmission sont également modifiés. Le changement de la réflectivité provoque une diminution de l'énergie laser transmise à la surface de l'échantillon (effet d'écran).

  Cette première phase de l'interaction aboutit à la création d'un plasmon constitué de paires "électron-trou". Celui-ci peut être soit un plasmon de surface localisé à l'extrême surface ou encore sur une épaisseur de une à deux couches atomiques, soit un plasmon de volume localisé dans des couches plus profondes de l'échantillon. Cette création de plasmon de volume correspond à une interaction photon-électron et se traduit par le saut d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On assiste alors à la création de paires "électron-trou" de grande énergie. Suivant les propriétés du matériau utilisé, le type de plasmon généré diffère : pour les isolants,

seule l'induction d'un plasmon de surface est à envisager, tandis que pour les échantillons métalliques, les deux types de plasmon doivent être considérés [47].

Après leur création, les paires "électron-trou" constituant les différents plasmons échangent de l'énergie avec le réseau en induisant l'émission de particules et de photons par expansion du plasma. A partir de ce moment, plusieurs espèces peuvent être émises à partir de la surface :

- des électrons ;
- des photons U.V. et visibles (en général, les photons sont émis par le plasma si celui-ci est suffisamment chaud) : phénomène d'ignition ;
- des atomes neutres, excités ou ionisés ;
- des agrégats ionisés.

- à faible irradiance (10^{6-7} W/cm^2), les processus dits de "désorption laser" prédominent. Ils permettent en général, la caractérisation des molécules organiques adsorbées en surface et ce, par détection de pics caractéristiques. Un des modèles développés récemment est la désorption laser assistée par matrice [53] : la matrice absorbe le rayonnement laser (UV ou IR) et transfert son énergie à la molécule cible M qui est alors désorbée intacte. Il y a formation d'ions quasi-moléculaires détectés sous forme d'ions de protonation $(M+H)^+$ ou de déprotonation $(M-H)^-$, ou encore d'ions cationisés $(M+K)^+$, $(M+Na)^+$. Cette technique permet la désorption/ionisation de molécules fragiles, de haut poids moléculaire ou de complexes à liaisons faibles.

Finalement, les processus de désorption/ionisation laser des matériaux, quelque soit leur type, sont fort complexes et très difficiles à modéliser car, entre le moment où les premiers photons de l'impulsion laser sont absorbés par la surface et l'instant où les derniers ions détectables se sont formés, un très grand nombre de phénomènes ultra-rapides se sont succédés :

a) $t < 0,01$ ns	Absorption non linéaire des photons	Emission de photoélectrons
b) $t < 0,1$ ns	Formation d'excitons Emission thermo-ionique	Apparition de charges en surface
c) $t < 1$ ns	Ionisation de la surface	Emission d'ions secondaires
d) $t = 2$ ns	Formation du plasma	Emission d'ions, de radicaux, d'atomes et de molécules neutres, émission de photons
e) $t = 5$ ns > 100 µs	Expansion du nuage gazeux ou du plasma s'il y a ignition	Réactions ion molécule

Malgré cette complexité apparente, la plupart des ions positifs ou négatifs donnant le maximum d'informations sur la nature du matériau analysé sont, en général, formés dans la phase qui correspond à l'expansion du nuage gazeux dans le vide.

II-3-2-4 Description de la formation d'un plasma par ablation/ionisation laser

Les caractéristiques physico-chimiques des deux régions correspondant d'une part à l'interaction du faisceau laser avec la surface du matériau et d'autre part, à la région située au dessus de la surface où apparaît le plasma, sont susceptibles d'évoluer très rapidement durant l'interaction laser/matière.

Il est donc important de comprendre les mécanismes d'absorption de rayonnement laser par le matériau en étudiant successivement l'influence des paramètres suivants :

- la longueur d'onde du faisceau laser ;
- le temps d'interaction (durée d'impulsion et durée totale d'exposition) ;
- la température du plasma ;
- l'énergie photonique (ou irradiance).

II-3-2-4-1 La longueur d'onde

Le rôle de la longueur d'onde du faisceau laser, s'il est prépondérant dans tous les processus de photo-ionisation en phase gazeuse, l'est beaucoup moins en phase solide. En effet, l'absorption multiphotonique par le matériau étant la première étape et l'expansion du plasma la dernière, l'influence de la longueur d'onde (absorption sélective du rayonnement laser) est très souvent masquée par les caractéristiques du plasma lui-même (réactions ion molécule) [54].

Aussi, pourrait-on penser que le type de laser importe peu pour aboutir à l'ionisation des solides. De nombreuses études ont montré l'intérêt d'utiliser une source laser bien définie par sa longueur d'onde, tant sur le plan de la spécificité que sur celui des seuils de détection qui, peuvent ainsi s'en trouver améliorés [42, 55].
La longueur d'onde joue cependant un rôle important lorsque l'irradiance laser est de l'ordre de 10^6 W/cm^2. En effet, les mécanismes d'ionisation laser sont gouvernés par la nature, les niveaux d'énergie et la durée de vie des états électroniques mis en jeu, et donc, par les sections efficaces des transitions d'absorption ou d'émission, ainsi que par celles des autres processus de relaxation.
A irradiance très élevée, le rôle de la longueur d'onde est moindre puisque dans ce cas, l'absorption va dépendre essentiellement de la densité électronique du plasma formé et par conséquent, de sa température.

II-3-2-4-2 Le temps d'interaction

Il est déterminé essentiellement par la durée de l'impulsion laser, dans notre cas de 4,3 à quelques dizaines de ns. Le temps d'interaction est également fonction de la géométrie du point d'impact (diamètre, profondeur) et du temps de transformation qui, pour sa part, est lié aux caractéristiques physiques du matériau analysé : énergie de réseau, conductibilité,

coefficient d'absorption molaire ou de la nature des changements de phase durant l'irradiation (importance de paramètres thermodynamiques tels que les chaleurs latentes de fusion ou de vaporisation).

II-3-2-4-3 Température et degré d'ionisation du plasma

Le temps d'interaction étant inférieur à la microseconde, la situation au point d'impact correspond, dans un plasma chaud, à celle d'un Equilibre Thermodynamique Local (L.T.E. Local Thermodynamic Equilibrium) [56]. Théoriquement, dans une enceinte en équilibre thermodynamique, il existe une seule température qui fixe toutes les fonctions de distribution (Maxwell, Boltzmann, Planck, Saha). Il y a alors microréversibilité des processus ce qui se traduit par la réabsorption immédiate de tous les photons émis. Le rayonnement dans l'enceinte étant un rayonnement de corps noir, le flux d'énergie sortant doit être nul. Toutefois dans les plasmas créés en laboratoire, l'analyse du rayonnement sortant montre que la répartition de l'énergie est discontinue et présente des raies d'absorption ou d'émission. Ce rayonnement sortant ne suit donc pas la loi du corps noir (loi de Planck) et le flux d'énergie sortant n'est pas nul, compte tenu probablement de l'existence de gradient de température dans l'enceinte. La notion d'Equilibre Thermodynamique Local (L.T.E.) a été ainsi introduite afin de permettre une étude plus précise du rayonnement du plasma. Dans un tel système, on définit la situation par une série de sous systèmes ayant chacun des températures différentes (Température d'atomisation, température d'ionisation, etc...).

De fortes densités électroniques sont nécessaires pour la production rapide d'un équilibre thermique. Pour les plasmas issus de l'interaction laser/matière, les densités électroniques sont importantes (10^{17} à 10^{22} e^-/cm^{-3}) avec un temps de collision électron-ion pouvant être inférieur à 10^{-9} seconde. Ainsi, par l'utilisation de lasers pulsés, il est possible que le plasma formé soit en équilibre thermodynamique local. Dans le cas d'une température de plasma suffisamment élevée, le densité ionique α_x peut être calculé à l'aide de la relation de SAHA EGGERT (équation II-7):

$$\alpha_x = \frac{n_e \times n_i}{n_0} = \frac{2Z_+}{Z_0}\frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3}\exp\left(-\frac{I-\Delta I}{kT}\right) \qquad \textit{Équation II-7}$$

avec :

- n_e, n_i et n_0 : concentration des atomes, des ions et des électrons (en nombre d'entités par m^3) ;
- Z_+ et Z_0 : les fonctions de partition des atomes et des ions ;
- h et k : les constantes de Planck h = 1,38 10^{-23} J/K et de Boltzmann k = 6,63 10^{-34} J.s ;
- m_e : masse de l'électron en kg ;
- T : température absolue en K ;
- I : énergie d'ionisation en J ;
- ΔI : dépression coulombienne (interaction répulsion) en J.

La connaissance de la densité ionique α_x permet d'évaluer la température du plasma qui, selon l'irradiance, le type de laser et les caractéristiques physiques du matériau, peut varier entre 6000 et 15000 K.

II-3-2-4-4 L'irradiance du faisceau laser

L'irradiance est un paramètre fondamental lors de l'interaction entre un faisceau laser et un matériau. Afin de faire varier l'irradiance, nous modifions l'énergie apportée par focalisation/défocalisation du faisceau laser ou par variation de l'énergie E de sortie du laser. Plus l'énergie est élevée, plus l'irradiance I est importante (relation II-8) :

$$I = \frac{a.E}{\tau.S}$$ ***Équation II-1***

- a : coefficient d'atténuation optique (absorption des optiques du système) ;
- E : énergie exprimée en joule délivrée lors de l'impulsion laser ;
- τ : durée de l'impulsion laser en seconde ;
- S : surface irradiée en cm^2.

II-3-3 Les mécanismes d'ionisation par ablation/ionisation laser

Nous ne détaillerons ici que les processus d'ionisation positifs, les processus d'ionisation négatif seront discutés à l'aide d'exemples bien choisis dans le chapitre V.

Après ablation laser, les atomes, ayant subis les processus d'interaction laser/matière se trouvent sous forme gazeuse, c'est à ce niveau que se produit leur ionisation. Deux processus peuvent être alors envisagés : les processus d'ionisation résonant et non résonant.

II-3-3-1 Ionisation non résonante

En phase gazeuse, un atome, voire une molécule, peut être ionisé par l'absorption simultanément d'un, voire de plusieurs photons d'énergie hν. Pour qu'il s'agisse d'une ionisation monophotonique, l'énergie qu'apporte le photon doit être supérieure à l'énergie d'ionisation de cet atome ou de cette molécule. Cette transition est caractérisée par le nombre N d'excitation par seconde (en s^{-1}) qui est donné par la relation II-9 :

$$N = \sigma\left(\frac{I}{h\nu}\right) \qquad \textit{Équation II-9}$$

Où, σ correspond à la section efficace de photoionisation exprimée en cm^2, I à l'irradiance en W/cm^2, h à la constante de Planck (en J/K) et ν à la fréquence du rayonnement laser (en Hz).

Dans le cadre de l'absorption simultanée de n photons, la relation II-9 se généralise et conduit à la relation II-10 suivante :

$$N_n = \sigma_n\left(\frac{I}{h\nu}\right)^n \qquad \textit{Équation II-10}$$

La section efficace est alors très faible ce qui conduit à utiliser des irradiances très importante pour que l'ionisation puisse se produire.

II-3-3-2 Ionisation résonante

II-3-3-2-1 Principe

Dans certain cas particulier, il arrive que l'ionisation multiphotonique s'effectue via une ou plusieurs étapes intermédiaires. Dans le cas le plus simple, un photon de longueur d'onde $h\nu=E_1-E_0$ est absorbé par un atome A qui passe alors du niveau fondamental à un niveau d'énergie excité possédant classiquement une durée de vie de plusieurs dizaines de nanosecondes (figure II-3).

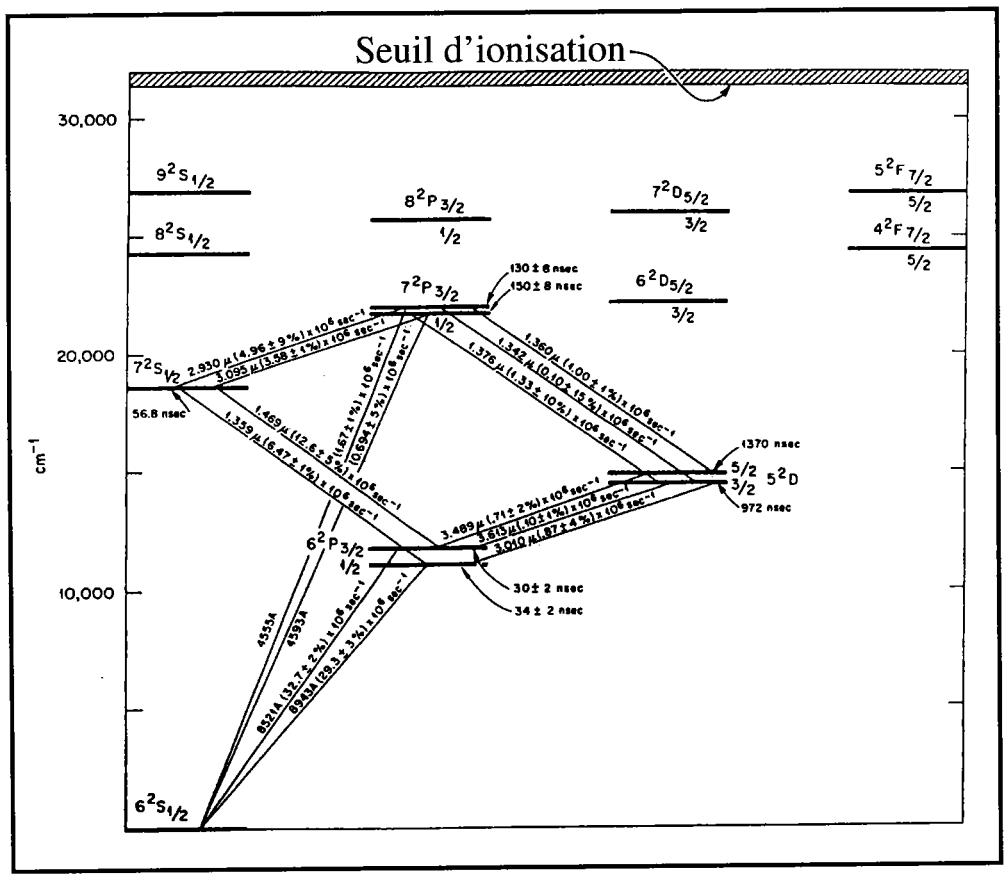


Figure II-3 : Longueurs d'onde requises, rendement des transitions électroniques et temps de vie des niveaux excités de basse énergie pour l'atome de césium (adapté d'après [57]).

A partir de ce dernier état, un deuxième photon va ioniser l'atome. Les photons sont produits par des lasers accordés en fréquence sur une (des) raie(s) intense(s) de l'atome en question : on parlera alors d'ionisation résonante [57]. L'atome va alors alternativement s'exciter et se désexciter à une fréquence appelée fréquence de Rabi. L'énergie du laser ainsi que la durée de l'impulsion doivent répondre aux conditions de "saturation". On entend par "saturation" le fait

que chaque atome dont l'énergie d'excitation correspond à celle des photons et qui se trouvait dans l'état fondamental avant d'être soumis au flux photonique, soit converti en un ion et un électron. Il est nécessaire avant tout que la durée de l'impulsion laser soit très supérieure à la période de Rabi.

D'autre part, durant l'impulsion laser, la population du niveau excité augmente jusqu'à un seuil où elle est égale à celle du niveau fondamental. Un équilibre persiste tant que l'intensité du laser est assez élevée. Les atomes vont être photoionisés si la densité photonique (nombre de photons par unité de surface) est assez élevée et si le taux de photoionisation qui dépend du taux photonique (nombre de photon par unité de surface et unité de temps) est supérieur au taux de recombinaison du niveau excité par des processus concurrentiels [57]. Si ces deux conditions sont remplies, le processus est dit saturant. En pratique cette condition est obtenue en augmentant graduellement la fluence du laser d'excitation, jusqu'à atteindre un plateau au niveau de l'intensité du signal détecté.

Les dispositifs classiques de résonance mettent en jeu plusieurs lasers accordés en fréquence. Ils excitent et ionisent les atomes contenus dans la phase gazeuse selon certaines transitions électroniques de l'élément d'intérêt (cinq schémas de base ont été proposés pour conduire à l'ionisation sélective de presque la totalité des éléments de la classification périodique [57]). Le passage des atomes de la phase solide à la phase gazeuse peut être effectué par de nombreuses méthodes que nous détaillerons dans le paragraphe suivant. A l'inverse de la méthode RIMS[§§] classique, notre groupe [55, 58] a montré qu'il était possible d'utiliser les photons d'une même impulsion laser pour à la fois vaporiser et ioniser de manière résonante. Ces expériences ont été effectuées en couplant un laser accordable en fréquence à la microsonde laser LAMMA 500. Comme nous le détaillerons, cette méthode offre l'avantage de la sélectivité et de la sensibilité de l'ionisation résonante classique, en limitant les contraintes instrumentales (alignement de plusieurs lasers), il faut néanmoins déplorer dans ce cas une diminution sensible des performances obtenues. La transposition de cette technique à la microsonde FTICRMS sera présentée à la fin de ce chapitre.

II-3-3-2-2 Les différentes méthodes RIMS

Outre les différents schémas d'ionisation possibles [57], on caractérise la méthode RIMS utilisée par le mode de vaporisation de l'échantillon. Il peut s'agir d'un mode par effet

[§§] Resonant Ionization Mass Spectrometry

thermique, par ablation laser ou par bombardement d'ions.

Les méthodes thermiques sont de loin les moins couramment employées [59-62], elles ne sont en fait utilisées que dans le cadre d'applications particulières ou lorsque la vaporisation de l'échantillon ne requiert pas une augmentation trop importante de la température.

Les méthodes par bombardement d'ions (généralement l'ion Ar^+) [63-70] ou par ablation laser [65, 71-75] (typiquement dans le domaine ultraviolet) sont de loin les méthodes les plus utilisées de part leur polyvalence et leur emploi relativement aisé.

II-3-3-2-3 Performances de la technique RIMS

Si les performances de la spectrométrie de masse par ionisation résonante sont depuis longtemps reconnues dans les domaines de la sélectivité et de la sensibilité de l'analyse, un certain nombre de travaux originaux sont récemment parus montrant toutes les potentialités de cette méthode qui pour certains auteurs constitue réellement une "machine de rêve".

Outre les gains en sélectivités et en sensibilité, nous allons montrer à l'aide d'exemples bien choisis, les performances de cette technique dans l'analyse de radioéléments, dans la détermination de rapport isotopique ou encore dans celle de l'énergie d'ionisation des actinides.

Sélectivité et sensibilité

Andersson *et al.* [76] ont réalisé en particulier l'analyse comparative de l'arséniure de gallium dopé à hauteur de 1% en indium : $Ga_{0,99}In_{0,01}As$ en utilisant des processus d'ionisation biphotonique non résonant à 308 nm ou résonant à 287,4 et 303,9 nm, respectivement pour le gallium et pour l'indium, l'étape de vaporisation des espèces étant dans tout les cas réalisée par bombardement d'ions Ar^+.
L'emploi d'un processus d'ionisation résonant conduit de façon systématique à une augmentation importante de la production des ions d'intérêt (figure II–4). Cependant de part la différence des rendements d'ionisation (différents de 100%), l'obtention dans ce cas d'informations quantitatives est impossible.

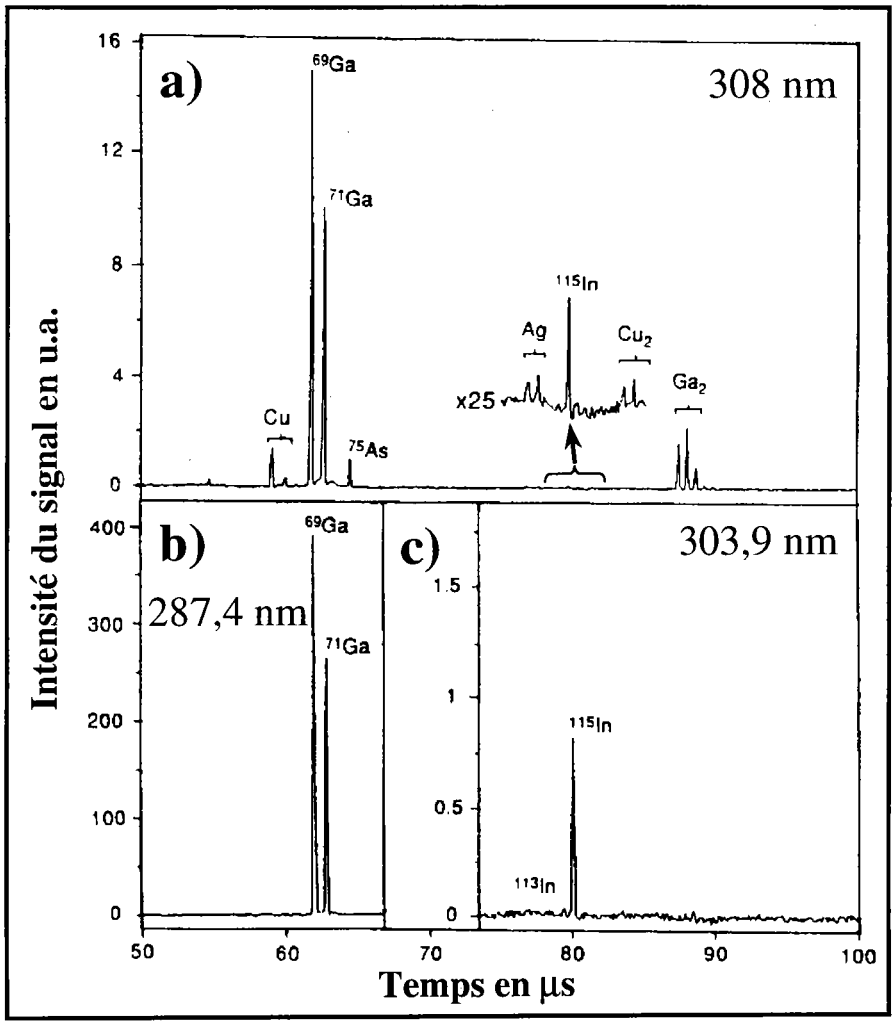


Figure II-4 : Analyse d'un semi conducteur d'arséniure de gallium dopé en indium : (a) en ionisation non résonante à 308 nm, (b) en ionisation résonante du gallium à 287,4 nm, (c) en ionisation résonante de l'indium à 303,9 nm. Adapté de [76].

Un bon exemple de l'augmentation de la sensibilité lorsque cette technique est employée, est donné par Alimpiev *et al.* [73] dans le cadre de l'analyse d'impuretés présentes dans divers semi-conducteurs (silicium et arséniure de gallium). La présence de bore, d'aluminium, de chrome et de fer est en effet, mis en évidence à hauteur de quelques ppb. L'intensité des signaux obtenus permet d'envisager des limites de détection inférieures au dixième de ppb.

Analyse de radioéléments

De part sa très haute sensibilité, cette méthode a été mise à contribution dans la détection d'ultra traces de plutonium dans des échantillons environnementaux à la suite de l'accident de Tchernobyl [77-79]. Après vaporisation des échantillons, un processus d'ionisation à trois

étapes assure l'observation des différents isotopes du plutonium avec une limite de détection de l'ordre de 10^6 à 10^7 atomes. L'utilisation de traceurs assure la quantification.
Possédant une limite de détection 100 fois plus basse que la technique classique de mesure du plutonium par spectroscopie α [77], elle offre en outre la possibilité d'obtenir des informations sur la composition isotopique en plutonium, ce qui permet d'effectuer la traçabilité de cet élément [78].

Détermination de rapports isotopiques

La technique RIMS permet également, moyennant certaines conditions, la mesure des rapports isotopiques, utilisée comme nous venons de le signaler dans la détermination des rapports isotopiques du plutonium [78]. Cette technique a également été employée dans le cadre de l'analyse isotopique du calcium contenu dans des poussières de taille micrométrique d'origine extraterrestre par Nicolussi *et al.* [66].

Un protocole expérimental particulier a également permis à Surryanarayana *et al.* [80] de déterminer l'abondance relative des isotopes du lithium (^{6}Li et ^{7}Li). Cette méthode conduit à des résultats cohérents avec ceux obtenus par la technique ICP-MS. La précision de la mesure est de plus augmentée d'un facteur 2.

Détermination de l'énergie de première ionisation des actinides

La méthode de mesure des énergies de première ionisation des actinides décrite par Köhler *et al.* [62], constitue à l'heure actuelle, l'un des travail les plus original dans le domaine de la technique RIMS. Vaporisés selon différents procédés thermiques, les actinides étudiés (de l'actinium à l'einsteinium) sont soumis, dans un champ électrique statique, à des processus d'ionisation résonante à 3 photons. La longueur d'onde des deux premières étapes résonantes λ_1 et λ_2 est pour chaque élément une donnée invariante, la troisième λ_3 étant variable.
L'augmentation de l'intensité du champ électrique E conduit à une diminution de l'énergie d'ionisation, l'ajustement de la longueur d'onde λ_3 pour chaque valeur de E permet la détermination d'une énergie d'ionisation particulière (somme de l'énergie apportée par les photons λ_1, λ_2 et λ_3). L'extrapolation pour une valeur de champs nul permet de déterminer l'énergie d'ionisation du composé étudié (figure II-5).

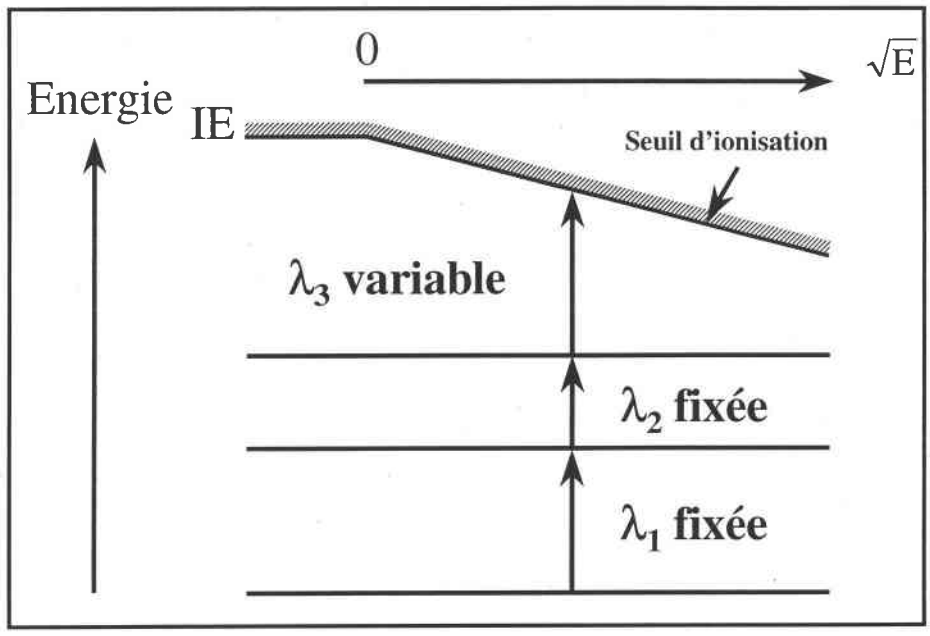


Figure II-5 : Principe de la mesure de l'énergie d'ionisation des actinides par RIMS d'après [62].

Cette méthode a permis avec seulement 100 picomoles de composés de déterminer par exemple avec une très bonne précision, l'énergie de première ionisation du plutonium : EI = 6,0258(2) eV. Les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 utilisées sont respectivement égales, dans ce cas à 647,072 et à 629,751 nm, la longueur d'onde λ_3, fonction du champ électrique appliqué étant de l'ordre de 579 nm.

II-4 Les microsondes laser couplées à la spectrométrie de masse

II-4-1 Introduction

Le couplage de l'ablation/ionisation laser à la spectrométrie de masse [54] a permis d'appliquer cette technique, sans aucune restriction, à l'ensemble des composés thermolabiles ou non volatils dont l'analyse par spectrométrie de masse était jusque là impossible. La nécessité d'introduire de nouveaux instruments susceptibles d'utiliser au maximum les capacités extraordinaires de ce type d'ionisation a conduit au développement des microsondes laser à temps de vol tout abord dès 1979 [81] et plus récemment au sein de notre laboratoire de la microsonde FTMS 2000 [82]. Les possibilités de tels dispositifs sont impressionnants,

tant dans l'analyse de composés organiques, organométalliques ou minéraux [83-87]. Les microsondes utilisées dans le cadre de ce travail de thèse correspondent à chacun de ces dispositifs, il s'agit de :

- la microsonde laser TOF-LMMS : LAMMA 500 (LAser Microprobe Mass Analyser) conçue par Leybold-Hereaus, Cologne, Allemagne.
- la microsonde laser FTICRMS (Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance-Mass Spectrometer) réalisée en partenariat avec la société Extrel (désormais Thermoquest), Madison, Etats Unis.

De géométrie d'ionisation différente, en transmission pour la première et en réflexion pour la seconde, ces deux techniques conduisent à l'obtention d'informations complémentaires. Des spectromètres de masse différents, à temps de vol pour le premier et à résonance cyclotronique des ions pour le second peuvent également conduire dans l'analyse d'un même échantillon à des comportements différents. Ces particularités seront mises à profit dans le chapitre V pour mieux comprendre les processus de formation des agrégats ionisés.

II-4-2 Le LAMMA 500 [88]

La microsonde laser TOF-LMMS LAMMA 500 est un spectromètre de masse à temps de vol couplé à un dispositif d'ionisation par transmission (figure II-6).

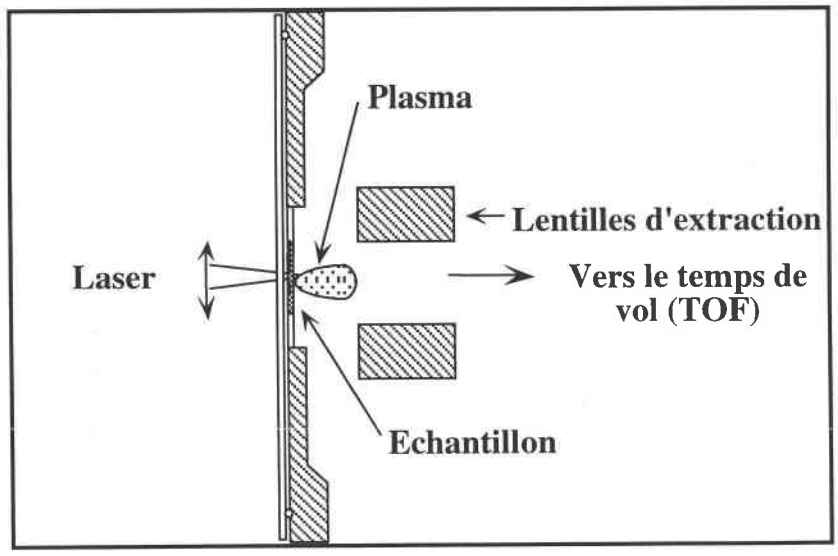


Figure II-6 : Géométrie en transmission de la microsonde laser LAMMA 500.

Le plasma formé par le faisceau laser s'étend derrière l'échantillon (figure II-6), les ions qu'il contient sont immédiatement accélérés à l'aide de lentilles d'extraction par l'application d'une tension d'accélération U_{TOF}. Le champ électrostatique ainsi crée est approximativement égal à 50000 V/m. Les ions sont ensuite dirigés vers le tube à temps de vol puis focalisés sur le détecteur au moyen d'un système de lentilles électrostatiques appelées "lentilles ioniques EINZEL" (figure II-7).

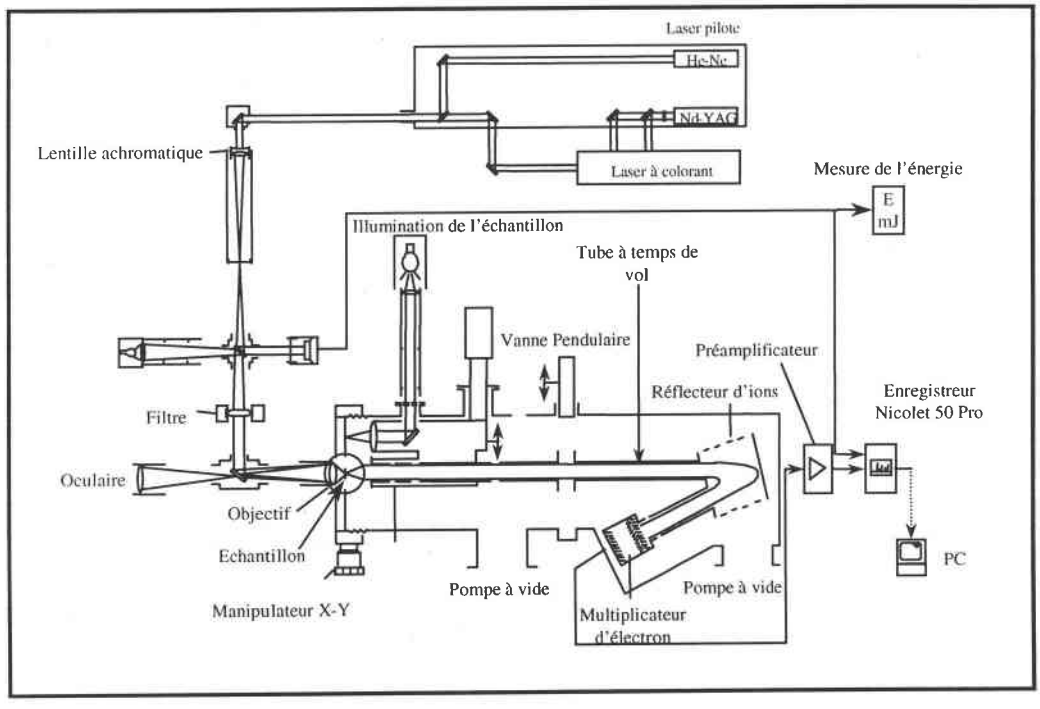


Figure II-7 : Schéma de la microsonde laser LAMMA 500 d'après [88]

Les ions se répartissent à l'intérieur du tube en fonction de leur masse, cette discrimination résultant du principe de conservation de l'énergie.

Après accélération par action du potentiel U_{TOF}, un ion de charge q, d'énergie cinétique initiale $E_{c(0)}$ et d'énergie potentielle $E_{p(0)}$ arrive sur le détecteur avec une énergie cinétique et une énergie potentielle respectivement égale à $E_{c(t)}$ et $E_{p(t)}$, t étant le temps de parcours des ions dans le tube à temps de vol.

D'après le théorème de l'énergie cinétique, il vient la relation suivante :

$$E_{c(0)} + E_{p(0)} = E_{c(t)} + E_{p(t)} \qquad \textit{Équation II-11}$$

L'énergie cinétique initiale peut en première approximation être considérée comme nulle, de même l'énergie potentielle $E_{p(t)}$ peut être prise égale à zéro en postulant que l'ensemble de l'énergie potentielle de l'ion est convertie en énergie cinétique. On obtient ainsi :

$$0 + E_{p(0)} = E_{c(t)} + 0 \qquad \textit{Équation II-12}$$

$$q.U_{TOF} = \tfrac{1}{2}mv^2 \qquad \textit{Équation II-13}$$

$$v = \sqrt{\frac{2qU_{TOF}}{m}} \qquad \textit{Équation II-14}$$

v : vitesse de l'ion ; q = ze (z : charge de l'ion, e = 1,6 10^{-19} C) ; U_{TOF} : potentiel d'accélération en volts ; m : masse de l'ion en u.m.a.

L'ion parcourt le tube à temps de vol de façon rectiligne et uniforme, des ions de masse différente vont posséder des vitesses différentes. Parcourant la même distance d, son temps de vol est donné par :

$$t = d.\frac{1}{\sqrt{2U_{TOF}}}\sqrt{\frac{m}{q}} \qquad \textit{Équation II-15}$$

En prenant $k = \frac{d}{\sqrt{2U_{TOF}}}$, on obtient la relation fondamentale suivante (équation II-16):

$$t = k\sqrt{m/q} \qquad \textit{Équation II-16}$$

Pour améliorer la résolution de l'appareil, un réflecteur à deux étages permet de regrouper les ions de même rapport masse sur charge en s'affranchissant des variations d'énergie cinétique $E_{c(0)}$ relatives à l'ablation laser.

Détection des ions

Les ions sont détectés par un multiplicateur d'électrons secondaires comportant 17 dynodes en

cuivre-béryllium. Les ions en fin de parcours sont accélérés vers la première dynode (cathode) dont le potentiel U_{Cath} est ajustable. Cela permet d'assurer l'efficacité de la conversion ion-électron et de réduire la discrimination en masse. Les 17 étages du multiplicateur assurent une amplification du signal supérieure à 10^6.

Conditions opératoires

— Potentiel des lentilles d'extraction : +/- 840 V;
— Potentiel du tube à temps de vol : +/- 3000 V;
— Potentiel de réflexion : +/- 745 V;
— Potentiel de la cathode : +/- 6000 V.

Echantillonnage

Le LAMMA 500 permet l'étude d'échantillon solide sous forme de poudre ou de pastille disposée sur des grilles en cuivre de microscopie électronique. L'échantillon ne subit aucun prétraitement, il conserve ainsi toutes les propriétés liées à son état chimique. Ce procédé d'analyse permet donc de déterminer *in situ* la valence des composés présents dans un mélange complexe. La rapidité d'analyse et la sensibilité élevée concernant la détection des espèces minérales et organiques sont les principales performances offertes par le LAMMA 500.

La technique d'ionisation

Le principe de la méthode repose sur la volatilisation d'un microvolume de l'échantillon, typiquement $1 \mu m^3$, par focalisation d'un laser à la surface de l'échantillon. Le laser couplé à la microsonde laser LAMMA 500 que nous avons utilisée au cours de cette étude est un laser à colorant TDL 50 (Quantel, France). Ce couplage assure la possibilité de réaliser des analyses RLA-MS [89-90].

Le colorant LDS 698, pompé à l'aide de la seconde harmonique d'un laser Nd-YAG à 532 nm, délivre après doublage en fréquence une gamme de longueur d'onde comprise entre 340 et 360 nm. L'ensemble des analyses sur les composés du chrome a été effectué à la longueur d'onde de 357,87 nm.

Traitement des données

Enregistrés à l'aide d'un oscilloscope transitoire à mémoire Nicolet Pro 50, les spectres obtenus (temps de vol – intensité du signal) sont enregistrés sur des disquettes 3" ½, puis analysés à l'aide du logiciel de traitement de données Origin 5.0. Celui ci permet en particulier le passage du domaine des temps de vol à celui des masses, ce qui assure l'obtention d'une échelle linéaire en masse. La conversion temps de vol – masse est réalisée à l'aide de l'équation II-17 :

$$m/z = at^2 + bt + c \qquad \textit{Équation II-17}$$

Performances et limitations

Les principaux avantages de l'analyse par TOF-LMMS et en particulier, par microsonde LAMMA 500, résident dans la rapidité et la simplicité de l'analyse et dans la sensibilité élevée obtenue pour tout type d'échantillon étudié (organique ou minéral).

L'utilisation de faible énergie laser permet de travailler en mode désorption. On peut ainsi accéder sur une même particule aux informations organiques (désorption) et minérales (ablation).

Il convient de noter que l'ensemble des isotopes stables des éléments du tableau périodique peuvent être détectés, pour certains d'entre eux, avec des limites de détection de l'ordre du ppm, voire inférieures. Néanmoins, les ions de masse importante arrivant avec des énergies cinétiques faibles sur le détecteur ne produisent que peu de cascade d'électrons au sein du détecteur, ils ne sont donc pas détectés de façon efficace, ce qui limite la plage de masse accessible bien que théoriquement celle-ci soit illimitée. Le caractère destructif du mode d'ionisation rend impossible l'acquisition d'information en ions positifs et négatifs pour une même particule. Cependant la mise au point récente, par Hinz *et al.* [91] d'un dispositif original permettant la détection simultanée à l'aide de la combinaison de deux tubes à temps de vol, l'un pour les ions positifs, l'autre pour les ions négatifs permet désormais de s'affranchir de cette limitation. Ce dispositif a été transposé à l'analyse sur site de particules contenues dans des aérosols à l'aide d'un dispositif mobile par Gard *et al.* [92].

La nécessité de travailler sous un vide poussé (10^{-5} Pa) peut également causer des problèmes en ce qui concerne l'analyse de composés volatils.

II-4-3 Le spectromètre de masse à transformée de Fourier (FTICRMS)

La FTICRMS est une technique d'analyse dont le principe repose sur la détermination du rapport masse sur charge des ions formés par mesure des fréquences cyclotroniques engendrées par un champ magnétique. Ce type de spectromètre a été développé ces dernières années par Marshall et Comisarow [93].

Cette technique a connu depuis sa mise au point en 1974, un développement rapide et constant. Près de 300 instruments équipent désormais les laboratoires de recherche à travers le monde, les domaines d'utilisation de cette technique sont nombreux et s'étendent de l'analyse du protéome à celle des matériaux [87, 94-98].

La microsonde dont nous disposons au laboratoire est un prototype unique, puisque l'instrument initial, le FTMS 2000 qui permettait de travailler en impact électronique a été modifié en microsonde à impact laser. Nous allons brièvement en exposer les caractéristiques techniques [82].

II-4-3-1 Principe de la FTMS

Le schéma d'une des deux cellules d'analyse de la microsonde laser FTMS 2000 est représenté sur la figure II-8.

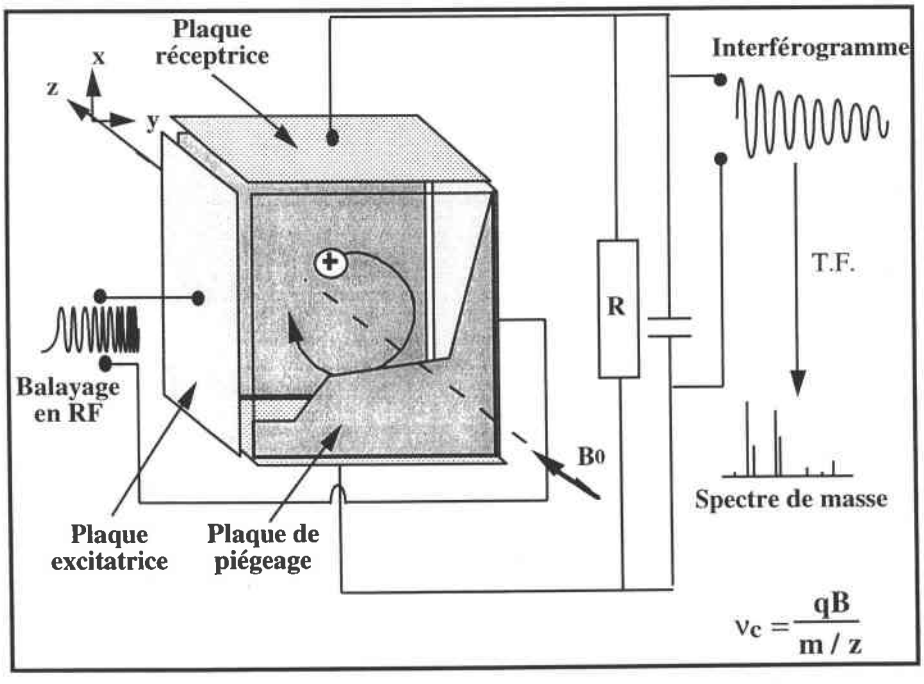


Figure II-8 : Schéma éclaté d'une cellule de la microsonde laser FTMS 2000

L'échantillon est placé à l'intérieur d'une cellule cubique centrée dans un champ magnétique puissant et très homogène de 3,04 T dans laquelle règne un vide poussé de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} pascals. Les ions sont générés par impact laser sur la surface de l'échantillon qui est conditionné sous forme de pastille. Ces ions sont focalisés au centre de la cellule et contraints d'adopter une orbite circulaire perpendiculaire au champ magnétique (mouvement cyclotronique) de faible rayon dans le plan xy. Afin de piéger les ions selon l'axe z, un puits de potentiel est établi à l'aide de deux électrodes de polarité appropriée (selon que l'on veuille détecter les ions positifs ou négatifs) placées perpendiculairement à cet axe.

II-4-3-2 Mouvement cyclotronique des ions :

Le mouvement des ions dans la cellule est complexe, du fait de la présence du champ magnétique et du champ électrique. Il consiste en trois modes d'oscillations différentes, cependant le plus remarquable est le mouvement cyclotronique.

Une particule de charge q (en coulomb) dans un champ magnétique $\mathbf{B_0}$ (en tesla) adopte un mouvement circulaire de période fixée dont le rayon (en métre) dépend de sa vitesse initiale **v** (en m/s) sous l'action de la force de Lorentz **F** (en newtons) :

$$\vec{F} = q.\vec{v} \wedge \vec{B}_0 \qquad \textit{Équation II-18}$$

L'accélération angulaire (en rad/s) est définie par :

$$\left\| \frac{d\vec{v}}{dt} \right\| = \frac{(v_{xy})^2}{r} = r\omega^2 \qquad \textit{Équation II-19}$$

$$\text{avec } v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2} \qquad \textit{Équation II-20}$$

Le champ magnétique étant dirigé suivant l'axe z, la force de Lorentz est dans le plan xy, on peut définir la condition d'équilibre, avec r le rayon de l'orbite :

$$\frac{m(v_{xy})^2}{r} = q.v_{xy}.B_0 \qquad \textit{Équation II-21}$$

La vitesse angulaire et la fréquence cyclotronique sont donc données par les relations suivantes :

$$\omega_c = \frac{q.B_0}{m}(rad.s^{-1}) \qquad \textit{Équation II-22}$$

$$\nu_c = \frac{q.B_0}{2\pi.m}(Hz) \qquad \textit{Équation II-23}$$

Ainsi, à chaque type d'ion de rapport m/z donné, correspond une fréquence cyclotronique unique.

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

- excitation du mouvement cyclotronique,
- détection du mouvement cyclotronique excité.

II-4-3-3 Excitation du mouvement cyclotronique

Tous les ions soumis à un champ magnétique uniforme se déplacent selon leurs fréquences cyclotroniques. Ce mouvement d'ensemble est un mouvement désordonné (chaque ion a sa propre trajectoire). Pour détecter ces ions, il faut que leur mouvement orbital devienne cohérent de manière à ce que des ions de même masse aient la même trajectoire : ceci est réalisé en appliquant un balayage en fréquence très rapide. Ce balayage en fréquence couvre toutes les fréquences cyclotroniques des ions : il va de quelques kHz à quelques MHz pour un champ magnétique de 3,04 teslas (correspondant à une gamme de masse allant de 17 à 5000 uma). Quand la fréquence appliquée est égale à la fréquence cyclotronique d'un ion de masse donnée, l'ion absorbe de l'énergie. Son énergie cinétique E_c augmente par un processus de transfert d'énergie. Elle a pour expression :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = m.\omega_c^2.R^2 \qquad \textit{Équation II-24}$$

Cette augmentation d'énergie cinétique se traduit donc par une augmentation du rayon R de la trajectoire de l'ion. Après un très court temps d'interaction avec la fréquence responsable de ce phénomène, tous les ions d'une même masse sont en phase et ont la même trajectoire : leur mouvement est devenu cohérent et un signal peut alors être détecté. Ce phénomène de transfert d'énergie est appelé Résonance Cyclotronique Ionique (ICR). Il peut être utilisé pour accélérer les ions ou n'importe quelle particule chargée.

II-4-3-4 Détection du mouvement cyclotronique cohérent

Les ions, animés d'un mouvement circulaire cohérent après excitation, possèdent une trajectoire qui les amènent au voisinage des plaques de détection, ce qui va leur permettre d'induire un courant image.

Les ions positifs, par exemple, approchant de façon alternative l'une de ces deux plaques, attirent les électrons, ce qui induit un courant alternatif ou courant image (figure II-9).

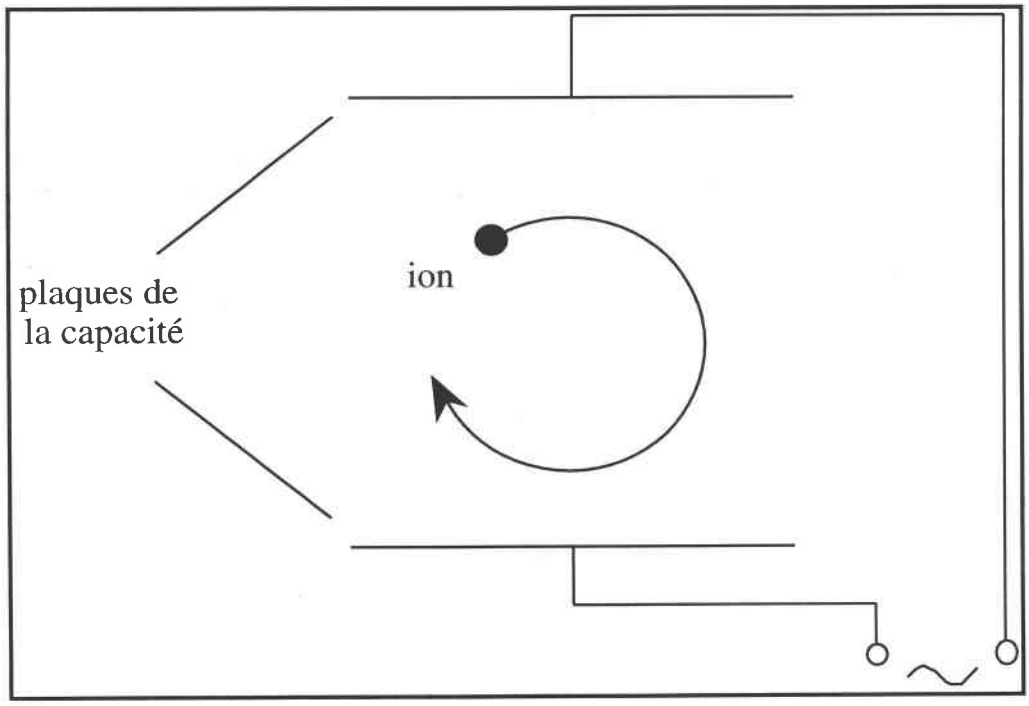


Figure II-9 : Principe de la détection des ions. Les deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection d'un courant alternatif sous une forme temporelle.

Dans la pratique, le courant alternatif détecté au travers d'un circuit RLC est converti en tension alternative V(t) selon la relation II-25:

$$V(t) = \frac{N.q.R}{d.C.\cos(\omega_c t)}$$ *Équation II-25*

N = nombre d'ions de masse m détectés

q = charge des ions (C)

R = rayon de l'orbite circulaire des ions (m)

d = distance séparant les deux plaques de la capacité (m)

C = valeur de la capacité (µF)

ω_c = vitesse angulaire des ions ($rad.s^{-1}$)

t = temps de mesure (s)

Pour chaque groupe d'ions de masse m donné, une tension alternative $V_m(t)$ est induite. Un signal composite, résultant de la superposition de toutes les tensions images $V_m(t)$ est ainsi obtenue, et a pour expression :

$$V(t) = \sum_m V_m(t).\cos(\omega_c t)$$ *Équation II-26*

Le signal obtenu, figure II-10-a, subit un certain nombre de traitements mathématiques :

- apodization, typiquement par la fonction Blackman-Harris trois termes (équation II-27), figure II-10-b ;
- remplissage de la mémoire par des zéro (zero filling), figure II-10-c ;
- application de l'algorithme FFT (Fast Fourier Transform), figure II-10-d ;
- correction de phase, figure II-10-e.

$$f(t) = 0{,}42323 - 0{,}49755\cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) + 0{,}49755\cos\left(\frac{4\pi t}{T}\right)$$ *Équation II-27*

Avec T le temps (en seconde) d'acquisition du signal.

L'opération de transformée de Fourier permet de convertir le signal V(t) appartenant au domaine du temps en un signal appartenant au domaine des fréquences. Chaque fréquence est

ensuite associée à une masse par calibration. Le résultat obtenu est un spectre de masse qui porte en ordonnée l'intensité du signal et en abscisse la masse des ions détectés.

Ce type d'analyse est appelé mode direct ou large bande. Il permet une résolution en masse de 100 à 10000 environ.

Pour augmenter considérablement cette résolution, il faut utiliser le mode hétérodyne : l'analyse s'effectue alors sur une plage réduite de masses. Grâce à l'addition et à la soustraction d'un signal sinusoïdal de référence ayant une fréquence proche de celle de la plage de masse étudiée, et après un filtrage adéquat et une transformée de Fourier, on obtient des résolutions en masse allant de 10^4 à 10^6 [94].

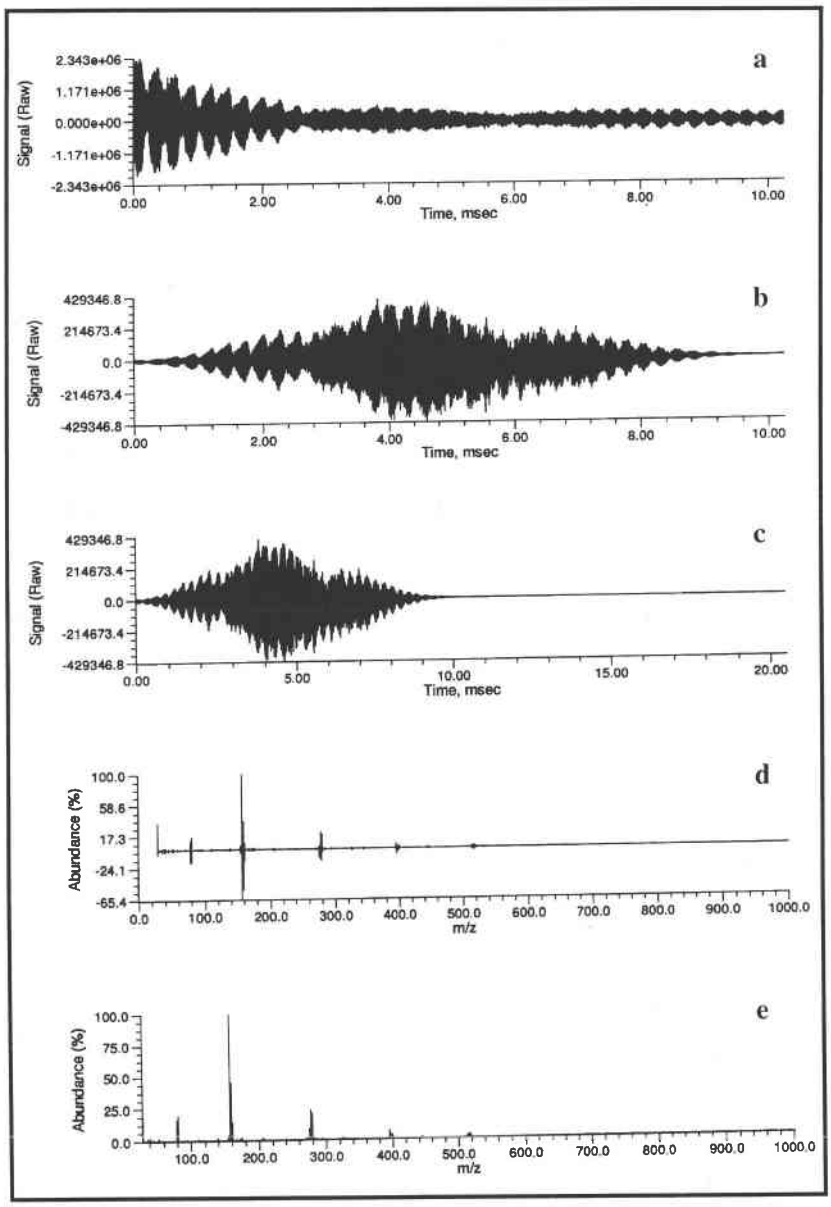


Figure II-10 : De l'interférogramme (a) au spectre de masse (e), signal observé après apodization (b), zero filling (c), application de l'algoritme FFT (d) et correction de phase. Etude du bromate de potassium.

II-4-3-5 Descriptif expérimental

La microsonde laser FTMS dont nous disposons au laboratoire est un prototype conçu et réalisé à l'Université de Metz en liaison avec la société NICOLET (désormais Thermoquest) à partir d'un spectromètre FTMS 2000 à double cellule. Outre l'aimant cryogénique, l'électronique et l'ordinateur de traitement du signal commerciaux, ce prototype comporte les éléments originaux suivants (figure II-11) :

- une platine optique ;
- une optique de focalisation et de visualisation ;
- une double cellule modifiée ;
- des micromanipulateurs motorisés en x, y et z insensibles au champ magnétique.

Nous allons détailler brièvement ces différents éléments.

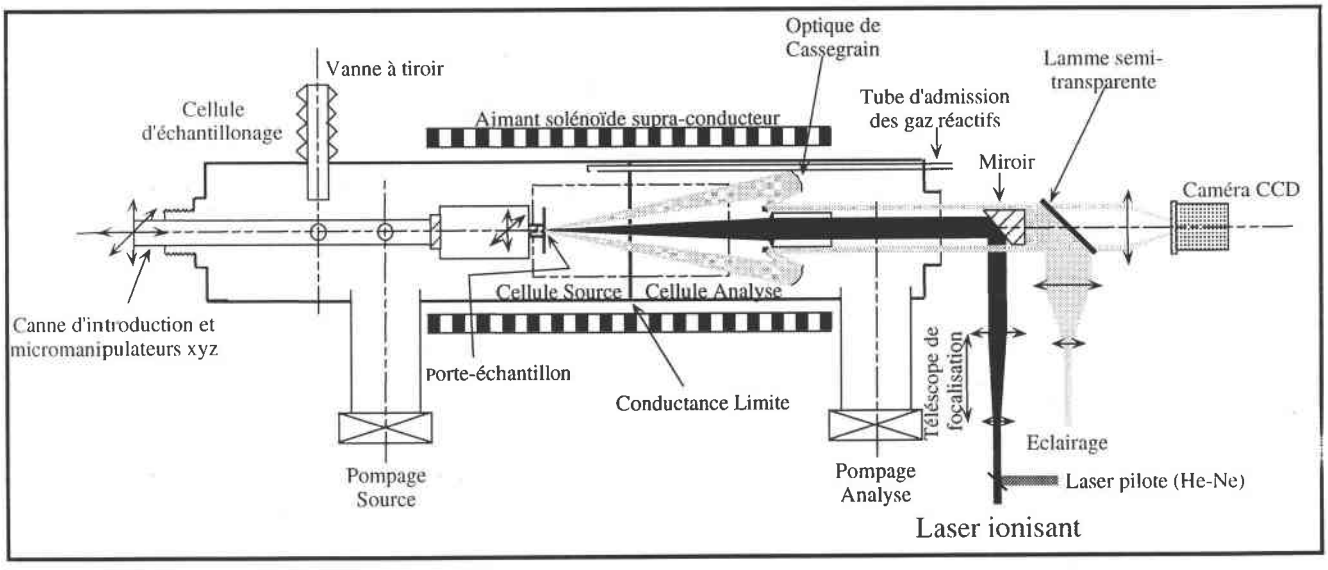


Figure II-11 : Schéma descriptif de la microsonde FTMS 2000 développée au LSMCL adapté de [99].

II-4-3-5-1 Le champ magnétique

La double cellule « source-analyse » est placée dans une enceinte sous vide (10^{-6}-10^{-7} Pa). L'ensemble est situé dans le champ magnétique d'un aimant supraconducteur. Le bobinage de l'aimant est maintenu à 4 K par trois enceintes cryogéniques, la première contenant de

l'hélium liquide, et les deux autres de l'azote liquide. Ceci permet d'obtenir un champ magnétique uniforme et homogène qui, dans notre cas, est égal à 3,04 teslas.

II-4-3-5-2 La cellule

La cellule est constituée en réalité de deux parties : une cellule source et une cellule analyse (figure II-12.). Elles sont séparées par une plaque appelée « conductance limite » qui permet de maintenir un vide différentiel entre celles-ci et le passage des faisceaux optiques (laser et visualisation de l'échantillon). Ces deux régions indépendantes ont chacune leur propre système de pompage.

La pression côté source est obligatoirement plus élevée car celle-ci communique directement avec la chambre d'échantillonnage, le volume à pomper est donc plus important.

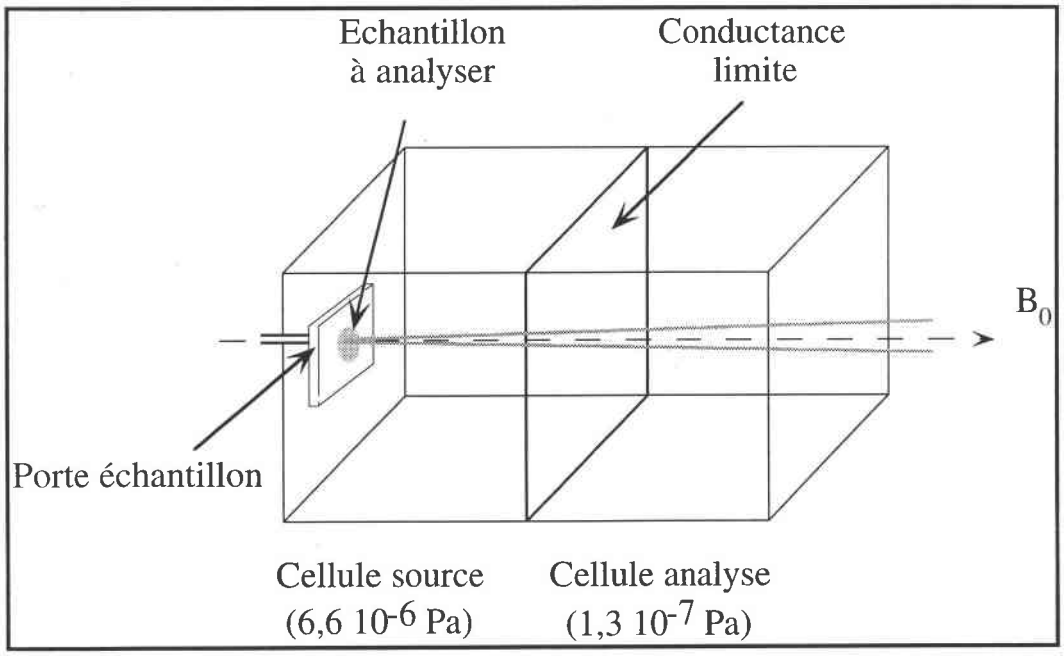


Figure II-12 : Schéma de principe de la double cellule FTMS

La cellule est en réalité un parallélépipède rectangle délimité par trois paires de plaques isolées électriquement les unes des autres. Chaque paire a une fonction particulière :

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

II-4-3-6 Séquence expérimentale

Les événements suivants constituent principalement la séquence expérimentale figure II-13:

Dans un premier temps, la cellule est purgée de tous les ions résiduels qu'elle pourrait contenir en appliquant un potentiel de 10 V aux plaques de piégeage (Quenching). Puis les ions sont formés par l'irradiation laser de l'échantillon dans la cellule source.

Pendant cet événement, la conductance limite est soit maintenue à la même valeur que le potentiel de piégeage (V_{trap}) afin de confiner les ions du côté source de la cellule, soit au contraire mise à la masse pour obtenir une répartition homogène des ions entre les deux cellules.

Une période d'attente variable (notée DL3) peut être définie entre l'ionisation et l'excitation des ions. Elle permet de réaliser des réactions ion-molécule. Parallèlement, des balayages à des fréquences appropriées permettent d'éjecter des ions majoritaires perturbant la détection des ions minoritaires. Cette méthode a été utilisée de façon quasi systématique dans l'ensemble des analyses en ions positifs. Dans certains cas particuliers cependant, on a préféré à cette méthode une non-excitation des ions majoritaires (ions métalliques M^+).

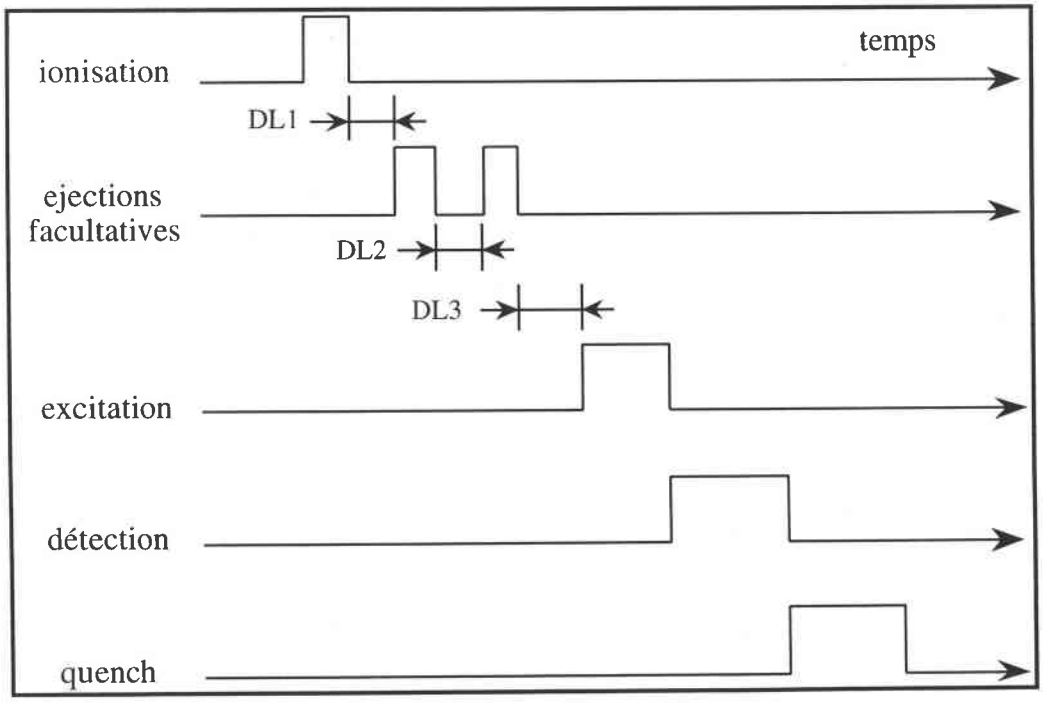


Figure II-13 : Séquence d'analyse.

Dans le cadre de notre tentative de différenciation des degrés d'oxydation du chrome, une séquence d'analyse particulière sera détaillée et expliquée de façon très précise au chapitre VI.

On peut améliorer la sélectivité des éjections ou des excitations à l'aide de la technique dite "SWIFT" : Stored Waveform Inverse Fourier Transform. La génération d'un signal ICR détectable nécessite que les ions soient excités de façon cohérente jusqu'à un rayon cyclotron suffisamment grand (environ 5 cm) dans un temps très court (environ 10 à 100 ms à 10^{-6} Pa) comparé à la fréquence de collision ion/neutre.

Initialement, les expériences FTMS étaient réalisées avec une impulsion radiofréquence rectangulaire. L'amplitude de l'excitation n'était alors pas constante sur l'ensemble de la gamme de fréquence notamment dans le domaine des hautes fréquences (basses masses).

De plus, la couverture d'une large gamme de masse nécessite une impulsion très courte d'une amplitude très forte, et l'excitation n'est pas sélective. Il peut être utile de changer la forme de la fonction d'excitation, mais la plupart des utilisateurs ont, jusqu'à récemment, préféré l'excitation par balayage de fréquence (Sweep) pour son effet plus uniforme et sélectif.

En 1985, Marshall *et al.* ont introduit une nouvelle forme d'onde d'excitation plus générale basée sur la transformée de Fourier inverse d'une forme d'onde prédéfinie appelée SWIFT [94].

L'excitation SWIFT permet une excitation uniforme optimale, avec une très haute sélectivité en masse sur une large gamme, la forme d'onde étant générée avec précision par conversion analogique-digitale de 12 bits par mot.

L'excitation SWIFT peut être utilisée pour élargir la gamme dynamique du FTMS par éjection sélective d'ions abondants de rapport masse sur charge différents ou encore par éjection hautement sélective pour les expériences de spectrométrie de masse en tandem. L'amélioration majeure de l'excitation SWIFT est l'utilisation de la modulation de phase quadratique qui permet de réduire l'amplitude de la forme d'onde d'excitation temporelle.

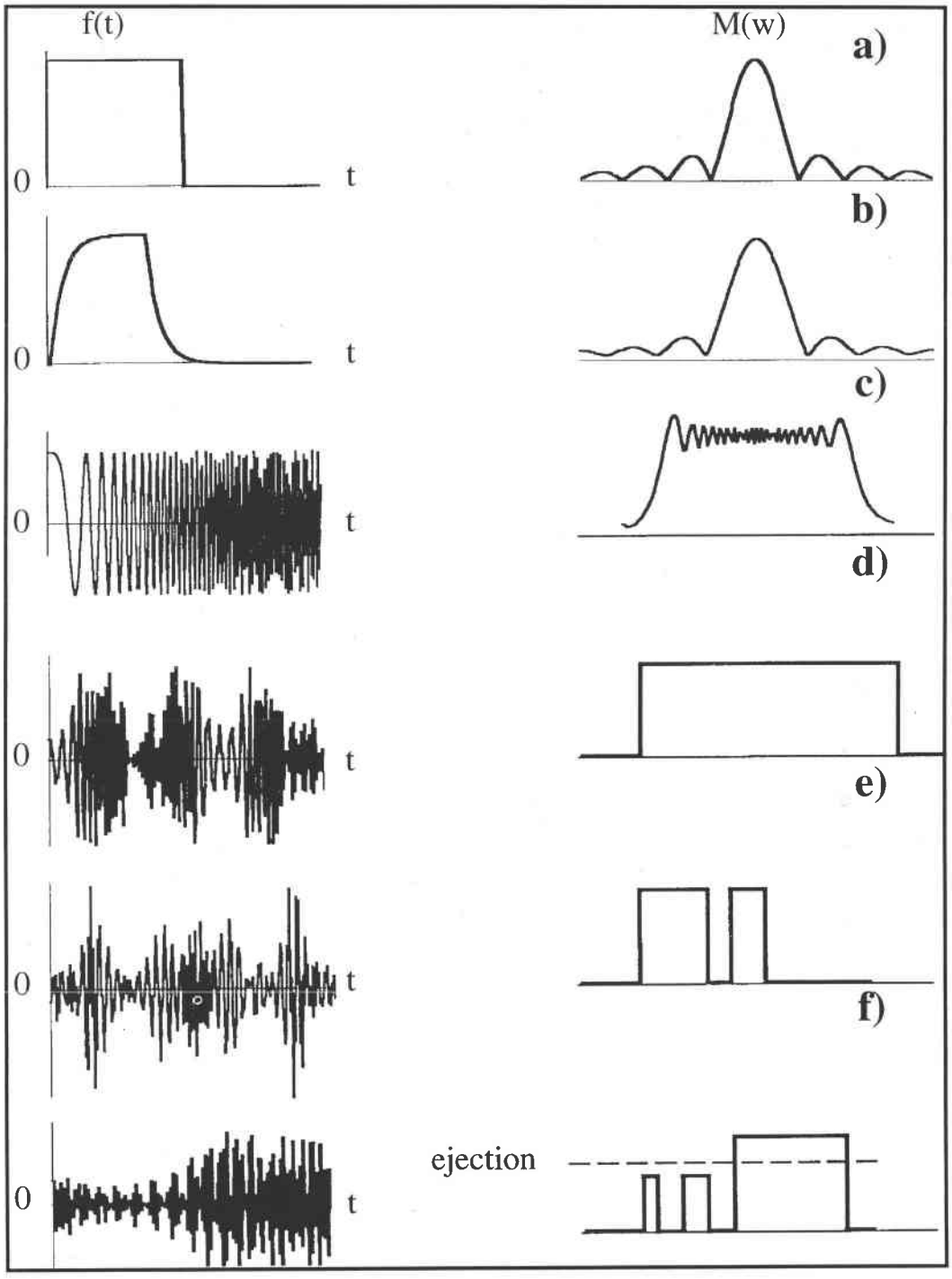


Figure II-14 : Applications de la technique SWIFT [94] a) impulsion rectangulaire; b) impulsion rectangulaire avec montée et descente exponentielles; c) balayage en fréquences; d) SWIFT pour une excitation large bande; e) SWIFT pour une excitation ou éjection simultanées d'ions; f) SWIFT pour la MS/MS

La figure II-14 adaptée de [94] illustre les différentes applications de la méthode SWIFT :

- le suivi de multiples ions
- les éjections multiples,

- l'éjection de certains ions et détection simultanée d'autres ions,
- la meilleure précision des mesures d'abondances relatives,
- la possibilité d'une analyse MS/MS avec haute résolution sur les deux niveaux.

II-4-3-7 Le dispositif laser

Quatre types de lasers sont couplés au laboratoire sur la microsonde FTMS 2000 :

- trois lasers ionisants :
  - un laser excimère : 193 nm (mélange gazeux : ArF) et 248 nm (mélange gazeux : KrF) ;
  - un laser Nd-Yag : 266 nm (Nd-Yag quadruplé) et 355 nm (Nd-Yag triplé) ;
  - un laser à colorant (le couplage et l'évaluation des performances de ce nouveau laser constituant le paragraphe II-5 du présent mémoire).
- un laser pilote He-Ne pour aligner les lasers de puissance sur la zone d'échantillon à analyser.

Le laser est focalisé perpendiculairement à la surface de l'échantillon (le diamètre minimum au plan focal n'est que de quelques micromètres). Il fonctionne en mode impulsionnel (la durée de l'impulsion laser est de 23 ns pour le laser excimère ArF, 34 ns pour le laser excimère KrF et 4,3 de ns pour les lasers Nd-Yag et à colorant). L'irradiance peut varier entre 10^5 W.cm^{-2} et 10^{10} W.cm^{-2} et est obtenue par mesure de l'énergie déposée sur l'échantillon et comparaison à des abaques.

II-4-3-8 Visualisation et déplacement de l'échantillon

La visualisation de l'échantillon est réalisée par l'intermédiaire d'une optique Cassegrain, d'un télescope, d'une caméra CCD, d'un moniteur noir et blanc et d'un dispositif d'éclairage. Un grossissement de 300 fois est atteint.

La focalisation du faisceau laser est réalisée par une lentille de focale 120 mm. L'exploration complète de la surface de l'échantillon est assurée par des micromanipulateurs motorisés dans

les trois directions de l'espace pilotés par un ordinateur de type PC. Les déplacements en x et y ont un débattement de plus ou moins 6 mm avec un pas de 5 µm.

II-4-3-9 Performances et limitations de la microsonde laser FTMS

II-4-3-9-1 Performances de la microsonde FTMS 2000

Les performances des microsondes laser FTICRMS sont nombreuses, il s'agit en particulier de :

- la très haute résolution : en mode hétérodyne une résolution supérieure à 1.000.000 permet la séparation d'ions isobariques,
- la FTMS est une technique parfaitement adaptée pour étudier des réactions ion molécule mais également à l'isolement d'un ion et à l'étude des ions fils produits par CID[***], procédé utile à la détermination structurale des ions,
- la possibilité d'analyser des échantillons massifs solides.

II-4-3-9-2 Limitations de la microsonde FTMS 2000

Certaines limitations ou contraintes sont cependant inhérentes à l'emploi de la spectrométrie de masse FTICR :

- l'analyse FTMS demande la maîtrise de nombreux paramètres ayant une influence sur la formation et la détection des ions,

- la maintenance de l'aimant supraconducteur à 4K nécessite l'utilisation de fluides cryogéniques (hélium et azote liquide) onéreux,

- les produits présentant une tension de vapeur trop faible se vaporisent dans l'enceinte du spectromètre sous ultravide (10^{-4} Pa), la formation de complexes donneur-accepteur permet

[***] Collision Induced Dissociation

néanmoins dans le cadre de l'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques de s'affranchir de cette limitation [100].

- la très forte abondance de certains ions, entraînent dans de nombreux cas la présence d'harmonique en fréquence, ce qui conduit à l'apparition de signaux à des masses correspondant à des fractions entières du pic de base. On ne peut alors distinguer facilement ces signaux et ceux relatifs aux espèces polychargées (figure II-15). Marshall *et al.* ont récemment démontré [101] qui était possible de supprimer ces harmoniques à l'aide d'une cellule cubique particulière, chacune des six plaques constitutives de la cellule est découpée en 25 éléments (soit 125 pour les six plaques) sur chacun desquels est appliqué un potentiel qui lui est propre.

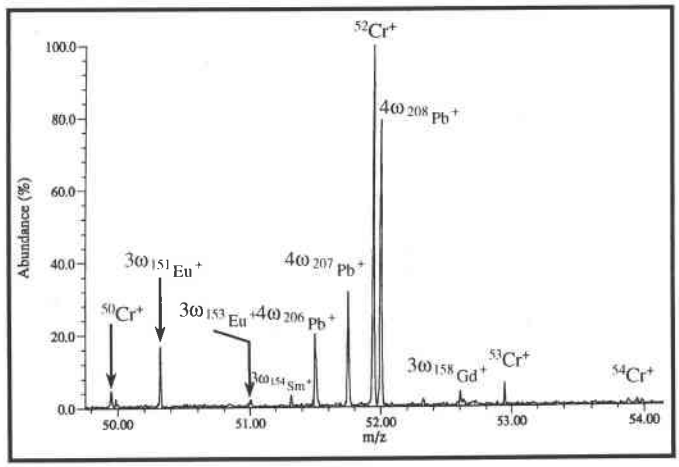


Figure II-15: Mise en évidence de signaux harmoniques $x\omega_{X^+}$ dans l'étude d'un verre dopé à une longueur d'onde de 357,87 nm sous forte irradiance.

- le non respect du critère de Nyquist, ou effet de sous échantillonnage, conduit à l'observation de pics à des fréquences (et donc des masses) qui ne leur correspondent pas dans la réalité : phénomène de repliement en fréquence. Cet effet, apparaît dès que la fréquence d'acquisition, c'est à dire l'intervalle de fréquence entre deux points échantillonnés par le convertisseur analogique numérique, est inférieure au double de la fréquence la plus haute à détecter. Il est cependant possible de déterminer la fréquence vraie F_v connaissant la fréquence d'échantillonnage $F_{échant}$ et la fréquence observée $F_{observée}$, elle est donnée par la relation suivante :

$$F_v = 2F_{échant} - F_{observée}$$ ***Équation II-28***

Si on étudie le cas de l'isotope 7 du lithium, le rapport masse sur charge de l'ion $^7Li^+$ est respectivement égale à 7,0155, ce qui correspond à la fréquence vraie de 6.660.857 Hz. La fréquence d'échantillonnage utilisée dans notre cas est de 4.000.000 Hz, un effet de sous échantillonage et donc de repliement a lieu. En appliquant la formule II-28, on trouve une fréquence apparente de 1.338.512 Hz ce qui correspond à une masse de 34,92. L'analyse du chromate de lithium conduit bien à l'observation de l'isotope 7 du lithium à cette masse (figure II-16).

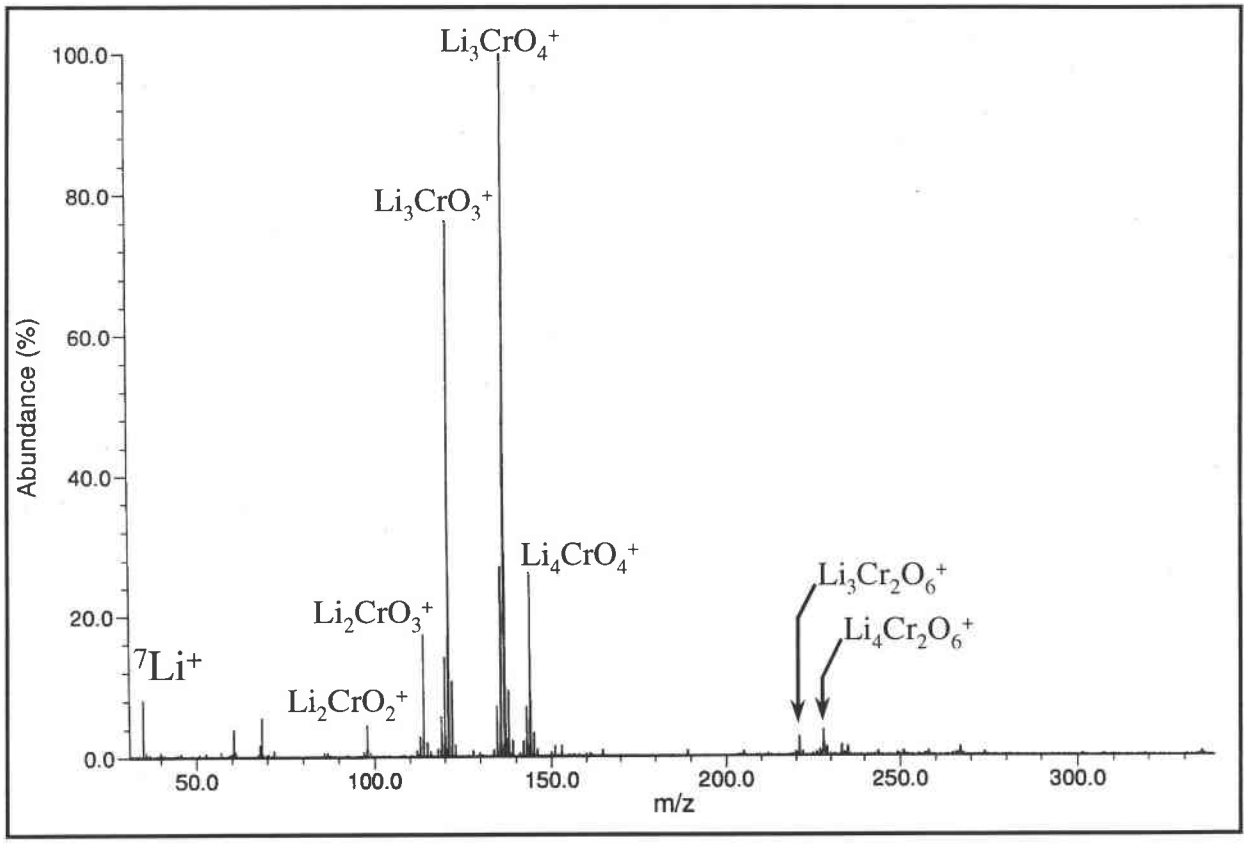


Figure II-16 : Empreinte spectrale FTICRMS du chromate de lithium à 355 nm, repliement de l'ion $^7Li^+$.

Pour conclure cette partie instrumentale, nous allons présenter le dispositif instrumental qui nous a permis de tester les potentialités d'un nouveau couplage : l'ablation ionisation résonante et la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier. Initialement, destinée à transposer aux oxydes de chrome et à la technique FTICRMS les travaux de Maunit *et al.* et de Chaoui *et al.* [21, 9], cette nouvelle technique s'est révélée plus adaptée à l'analyse de traces dans des matrices complexes.

II-5 La spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier couplée à l'ablation/ionisation résonante : RLA-FTICRMS

II-5-1 Introduction

Outre la caractérisation et la différenciation des degrés d'oxydation du chrome, sa détection lorsqu'il se trouve à l'état de trace, peut en fonction de la matrice où il se trouve, se révéler délicate. La spectrométrie de masse par ionisation résonante (RIMS) a montré toutes ses potentialités à ce niveau. Cependant, la nécessité d'utiliser typiquement un nombre important de laser accordable en fréquence rend délicate l'utilisation de cette technique. A l'inverse, la technique RLA-MS ou spectrométrie de masse par ablation/ionisation résonante est d'un usage plus aisé. Cette technique introduite par Verdun *et al.* a été mise au point au laboratoire dès 1984 [58]. Elle assure l'ionisation sélective d'un élément chimique par le biais de processus le plus souvent biphotoniques à l'aide d'un seul tir laser sur un échantillon solide à la différence des processus RIMS où l'atome subissant le processus résonant se trouve déjà en phase gazeuse. Les différents travaux effectués par RLA utilisent classiquement un couplage laser ionisant – spectromètre de masse à temps de vol. L'intérêt d'obtenir une sélectivité dans l'ionisation d'un élément déterminé est double : elle assure d'une part l'analyse notamment de métaux à l'état de traces [63], mais d'autre part, comme l'ont signalé Gill *et al.* [102], elle donne la possibilité de sélectionner très finement un ion métallique, en vue de réaliser des réactions ion molécule. L'ablation ionisation résonante d'un alliage (chrome, fer, cuivre, nickel) a permis à ces auteurs d'isoler de façon très précise chacun de ces métaux avant de le faire réagir avec l'acétone. Cette démarche est impossible dans le cadre de l'ablation ionisation non résonante [103].

Les nombreux travaux réalisés par RLA-TOFMS dans notre laboratoire, sur de très nombreux éléments, en particulier, le cadmium [55], le cuivre [55], le chrome [104], le fer [22], le nickel [15] et le plomb [26], nous ont permis d'acquérir un important savoir-faire.

Le gain de sélectivité obtenu par RLA-MS est cependant nettement inférieure à celui que l'on obtient par la technique RIMS. En effet, on peut, dans ce cas, obtenir une sélectivité de 100%, ce qui permet de se jouer des interférences isobariques [68]. Le couplage d'une technique de spectrométrie de masse à haute résolution avec la méthode d'ionisation RLA permettrait de limiter ces interférences.

C'est pourquoi, à l'aide du couplage d'un laser ajustable en fréquence, nous avons mis en

place un dispositif d'ablation/ionisation résonante couplée à la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier ou RLA-FTICRMS. La sélectivité du mode d'ionisation alliée à la sensibilité et à la haute précision de la détection devrait faire de ce couplage un outil puissant dans l'analyse des traces par spectrométrie de masse.

Nous nous attacherons ici à décrire d'une part, le dispositif expérimental utilisé et les performances du laser à colorant et d'autre part à montrer les premiers résultats obtenus en mettant tout d'abord en exergue la sensibilité exceptionnelle que l'on peut attendre d'un couplage de l'ablation/ionisation en mode résonant avec la microsonde laser FTICRMS et ensuite l'importance de l'irradiance sur les processus mis en jeu.

II-5-2 Couplage laser à colorant–microsonde laser FTICRMS – Etude des performances du laser TDL 90.

II-5-2-1 Couplage laser à colorant–microsonde laser FT-ICR-MS

Notre nouveau dispositif expérimental (figure II-17) est constitué de quatre éléments bien distincts :

- le laser de pompage ;
- le laser à colorant ;
- le banc optique ;
- le spectromètre de masse à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS).

Le pompage est assuré par un laser Brilliant B de la société Quantel. Il s'agit d'un laser Nd-Yag délivrant une énergie nominale de 400 mJ à la longueur d'onde de 532 nm. Une séquence d'analyse FTICRMS étant d'une durée minimum d'une seconde, le pompage est optimisé à un hertz (un coup par seconde) afin d'être dans les conditions d'analyses idéales.

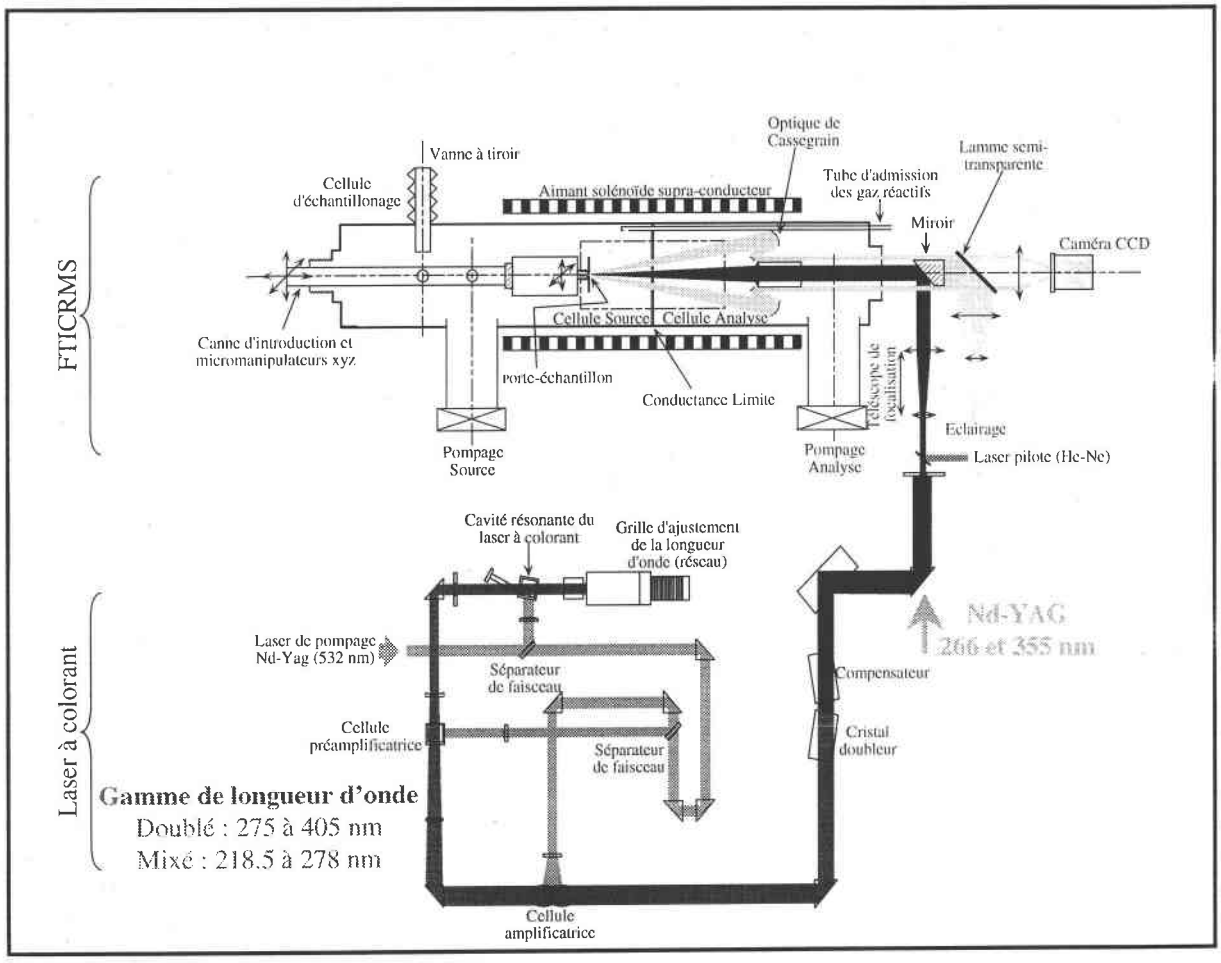


Figure II-17 : Couplage du laser à colorant TDL 90 à la microsonde laser FTICRMS.

Le laser à colorant est un laser TDL 90 de la société Quantel. L'utilisation de divers colorants (Rhodamine 590, 610 et 640 ; LDS 698 et 740) permet, à l'aide d'un pompage à 532 nm d'atteindre en mode direct une gamme de longueurs d'onde comprise entre 550 et 810 nm. L'utilisation d'un cristal doubleur de fréquence permet d'atteindre des longueurs d'onde comprises entre 275 et 405 nm. Enfin, l'emploi supplémentaire de cristaux mixeurs permet d'obtenir, en fonction du colorant utilisé, des longueurs d'onde encore plus basses comprises entre 218,5 et 278 nm.

Ainsi, pour les études concernant le chrome, l'emploi du colorant LDS 698 pompé à 532 nm permet en mode doublé d'accéder à la raie de résonance du chrome à 357,87 nm.

La partie couplage proprement dite est constituée d'un prisme de renvoi qui permet de diriger le faisceau émergent du laser à colorant vers le banc optique de la microsonde laser FTICRMS. Ce banc optique conduit alors le faisceau laser vers un télescope qui assure, par

focalisation ou défocalisation la variation de l'irradiance sur l'échantillon. Enfin, un miroir permet de diriger le faisceau laser ionisant à l'intérieur de la microsonde laser.

L'emploi d'une lentille de très faible distance focale présente au sein de notre dispositif permet d'atteindre des irradiances pouvant atteindre quelques dizaines de gigawatts par centimètre carré.

II-5-2-2 Performance du laser à colorant TDL 90

Afin de déterminer au mieux les potentialités de notre nouveau dispositif, de nombreux tests ont été mis en œuvre. Nous avons, en particulier, étudié un certain nombre de colorants et déterminer pour chacun d'eux l'énergie obtenue en mode direct et doublé. Quelques essais en mode mixé ont également été réalisés.

Les trois colorants étudiés sont : la rhodamine 590, un mélange de rhodamine 610 et 640 solubilisées dans l'éthanol et le LDS 698 solubilisées dans le méthanol.

Les résultats des différents tests sont regroupés dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Energie du faisceau laser obtenue en fonction du mode et du colorant employé.

Colorant	**Rhodamine 590**	**Rhodamine 610 + Rhodamine 640**	**LDS 698**
Mode utilisé			
Direct	560 nm : 105 mJ	584 nm : 90 mJ	698 nm : 60 mJ
Doublé	280 nm : 22 mJ	295 nm : 22 mJ	357,87 nm : 12 mJ
Mixé	221,7 nm : 4 mJ	-	-

Les dispositifs optiques absorbent près de 90% de l'énergie du faisceau laser. Seule une faible part de l'énergie laser est donc réellement déposée sur l'échantillon. Néanmoins, les énergies typiques utilisées ne sont que de l'ordre de quelques dixièmes de millijoules, ce qui est tout à fait dans la gamme des énergies laser obtenues à l'aide du laser TDL 90. Nous sommes ainsi dans les conditions de travail optimales pour mener à bien nos premières manipulations RLA-FTICRMS.

II-5-3 Premières manipulations RLA FTICRMS - Comparaisons des modes d'ionisation résonant à 357,87 nm et non résonant à 355 nm dans l'analyse du chrome

Ces premières manipulations consistent essentiellement à démontrer d'une part la sélectivité de l'ionisation résonante et d'autre part le gain en sensibilité.

Pour cela, trois types d'échantillons seront étudiés : un alliage nommé NIMONIC ; un verre dopé et enfin un ciment, ces trois échantillons contiennent respectivement : 20 ; 2 et 0,02% de chrome. Les manipulations seront réalisées à l'aide de la raie de résonance du chrome à 357,87 nm et en mode non résonant à 355 nm.

II-5-3-1 Alliage NEMONIC

L'étude d'un alliage constitué de nickel (76%) et de chrome (20%) a été menée à trois longueurs d'onde différentes : 355 nm, 357,87 nm et 352,45 nm (figure II-18). La première longueur d'onde correspond à une longueur d'onde standard, les deux suivantes sont respectivement des raies de résonance du chrome et du nickel.

L'ionisation du chrome à 357,87 nm correspond à un processus à deux photons : le premier permet la transition de l'état fondamental $^7S_3$ vers l'état excité $^7P_4$, le second assurant l'ionisation.

Dans le cadre de l'ionisation du nickel à 352,45 nm, le processus est lui aussi à deux photons. On passe cependant d'un niveau légèrement excité $^3D_3$ vers le niveau $^3P_2$ à l'aide du premier photon, avant d'atteindre, grâce au second, le seuil d'ionisation.

Les intensités des raies utilisées sont respectivement selon W.F. Megger[†††] de 750 pour le nickel à la longueur d'onde de λ = 352,45 nm et de 2400 pour le chrome à la longueur d'onde de λ = 357,87 nm.

[†††] Corliss CH, Schribner BF, NBS Monogr (US), 1961, N-32

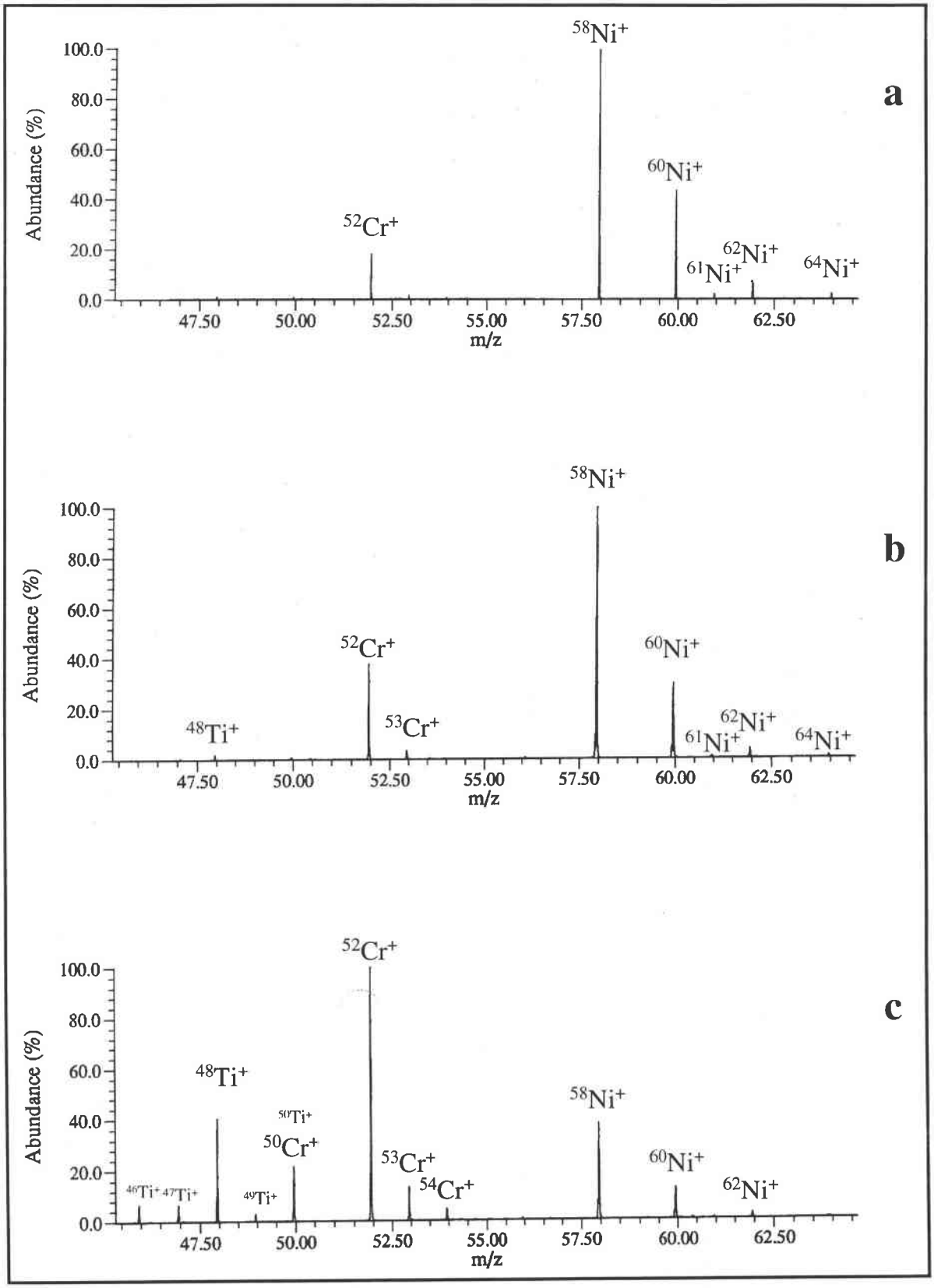


Figure II-18 : Analyse FTICRMS d'un alliage chrome nickel en utilisant une raie de résonance du nickel (a), du chrome (c) et hors résonance (b).

Le calcul du rapport R (équation II-29) correspondant à la somme des intensités des isotopes du chrome à l'exception de celle du chrome 50 (pour cause d'interférence avec le titane 50) sur la somme des intensités des isotopes du nickel permet de quantifier les effets de résonance.

$$R = \frac{\sum_{i=52}^{54} I_{i_{Cr^+}}}{\sum_{i=58}^{64} I_{i_{Ni^+}}}$$

Équation II-29

R vaut 0,13 à 352,45 nm ; 0,31 à 355 nm et 2,20 à 357,87 nm. Ceci montre des exaltations de l'ordre de 2,5 lors de l'utilisation de la résonance propre au nickel et de près de 7 pour celle du chrome.

II-5-3-2 Le verre dopé

L'échantillon a été préparé en mélangeant une mole de silice et une mole de PbO, ont été ajoutés ensuite, sous forme d'oxydes, du chrome, du cobalt et de l'étain à hauteur de 2 % et quatre terres rares (néodyme, samarium, europium et gadolinium) à hauteur de 1 % en masse [82b] et pour finir de la potasse, employée comme fondant.

De part sa très forte abondance et la possibilité d'interférence isobarique entre le chrome et la quatrième harmonique de la fréquence cyclotronique de l'ion Pb^+, celui-ci a été partiellement éjecté.

Néanmoins, de part la manipulation dont il a été l'objet, l'intensité de l'ion Pb^+ ne peut être pris comme critère de comparaison, il a été décidé de comparer l'intensité de l'ion Cr^+ avec celle des ions Co^+, Sn^+ ou K^+. Cependant, la faible intensité des ions Co^+ et Sn^+ sur le spectre de masse rend la comparaison visuelle délicate.
Aussi, si l'on se réfère à l'ion K^+, il apparaît alors très nettement une exaltation importante de l'intensité de l'ion Cr^+ (figure II-19).

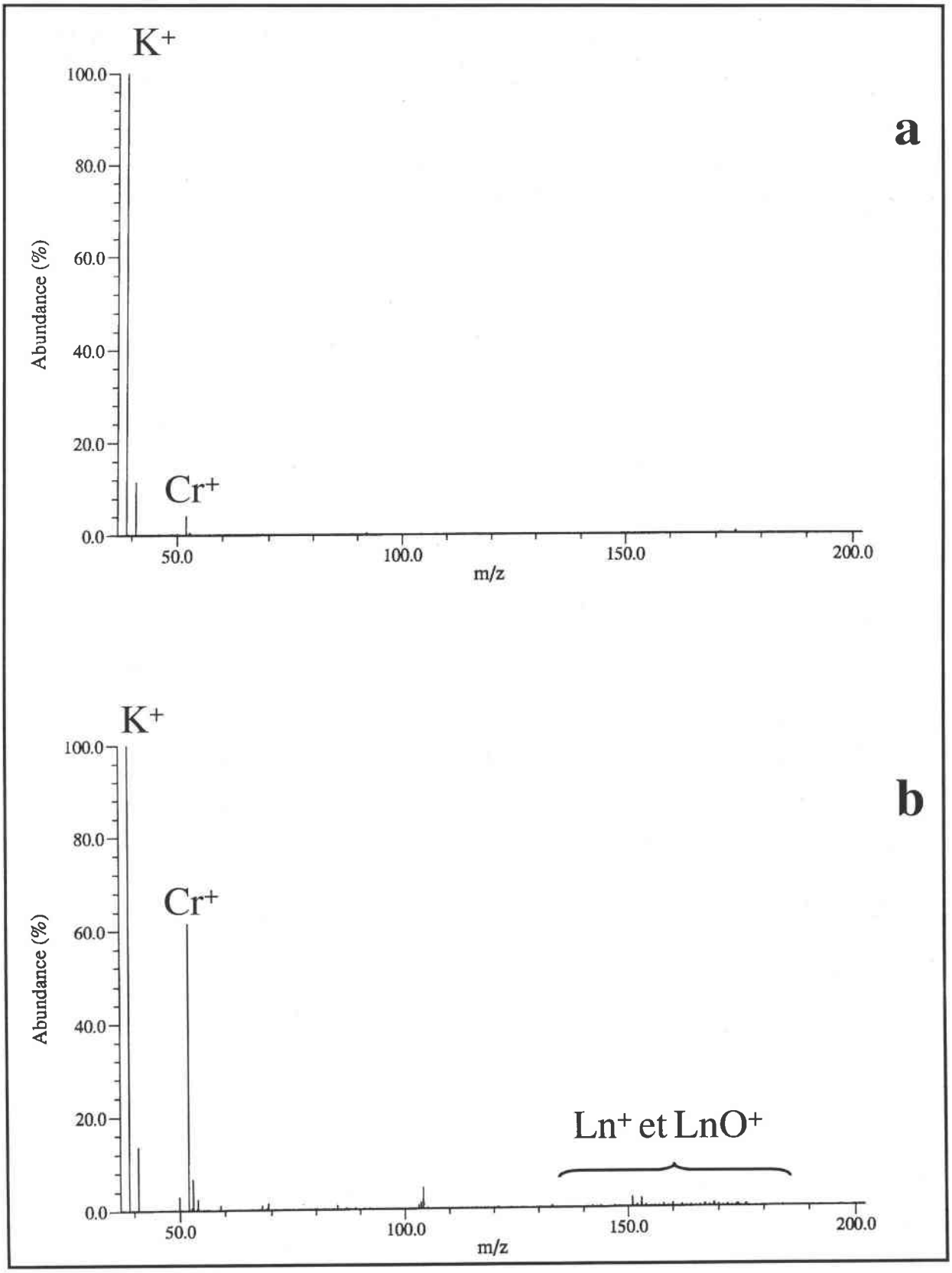


Figure II-19 : Analyse FTICRMS d'un verre dopé à 2% en chrome mode d'ionisation non résonant à 355 nm (a) et en utilisant la raie de résonance du chrome à 357,87 nm (b). Ln désigne les différents lanthanides.

II-5-3-3 Le ciment

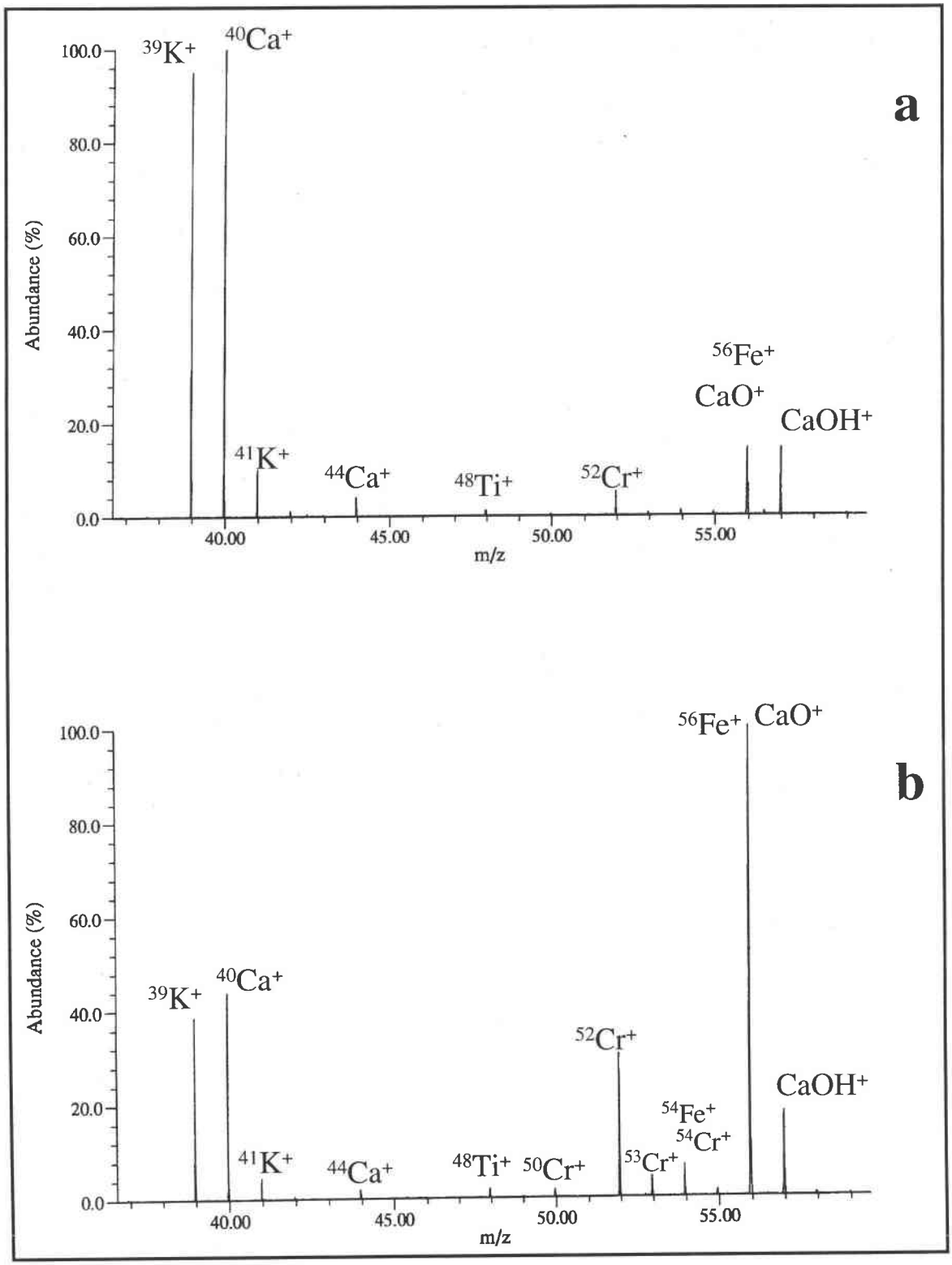


Figure II-20 : Analyse FTICRMS d'un ciment contenant 200 ppm de chrome en mode d'ionisation non résonant à 355 nm (a) et en utilisant la raie de résonance du chrome à 357,87 nm (b).

Le ciment est essentiellement composé d'oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium et de fer. Si l'on s'attache à comparer les intensités des pics 52 ; 39 et 40 relatifs respectivement aux ions $^{52}Cr^+$; $^{39}K^+$ et $^{40}Ca^+$, l'exaltation du signal de l'ion $^{52}Cr^+$ rencontrée pour les deux premiers composés tests est là aussi réalisée à 357,87 nm, un gain de sensibilité de l'ordre de trois et atteint (figure II-20). La comparaison de l'intensité du pic 52 avec celle des pics 56 et 57 n'est pas souhaitable pour mettre en exergue le phénomène de résonance pour deux raisons. D'une part, le pic 56 correspond à la superposition des ions Fe^+ et CaO^+, et d'autre part, les ions CaO^+ (m/z = 56) et $CaOH^+$ (m/z = 57) sont le fruit de processus complexes (réaction ion molécule) différents des processus d'ionisation multiphotonique conduisant à la formation des ions métalliques.

II-5-3-4 Conclusion

L'étude de ces trois composés tests nous a donc permis de mettre en évidence la sélectivité de l'ionisation résonante au sein de différentes matrices (métal, verre et ciment).

D'autre part, l'emploi de composés tests de plus en plus pauvres en élément chrome nous a prouvé la très forte sensibilité de ce mode d'ionisation. Nous avons encore pu observer l'ion Cr^+ pour des teneurs en chrome de l'ordre de 200 ppm dans le ciment (figure II-20). La détection toujours excellente de l'ion $^{50}Cr^+$, qui ne représente que le vingtième de l'intensité de l'ion $^{52}Cr^+$, nous permet de dire que dans la matrice cimentière la limite de détection du chrome est bien inférieure à 10 ppm lorsque l'on utilise la méthode RLA.

II-5-4 Influence de l'irradiance

Pour mener à bien cette étude, nous avons choisi de nous limiter à l'étude du verre dopé (2 % de chrome). Nous avons fait varier l'irradiance de $4,5\ 10^{10}$ à $1,1\ 10^8$ W/cm^2. La comparaison entre les modes d'ionisation résonant et non résonant s'est effectuée à 357,87 (figure II-21) et à 355 nm (figure II-22).

Il apparaît clairement que la sélectivité du mode d'ionisation résonant augmente lorsque l'irradiance utilisée diminue. En effet, peu marquée à forte irradiance, l'exaltation des pics du chrome devient très importante lorsque l'on atteint la gamme d'irradiance comprise entre 10^{9} et 5.10^8 W/cm^2. Cette constatation est en accord avec le fait que l'ionisation résonante demande des énergies 10 à 100 fois inférieures à celles utilisées classiquement.

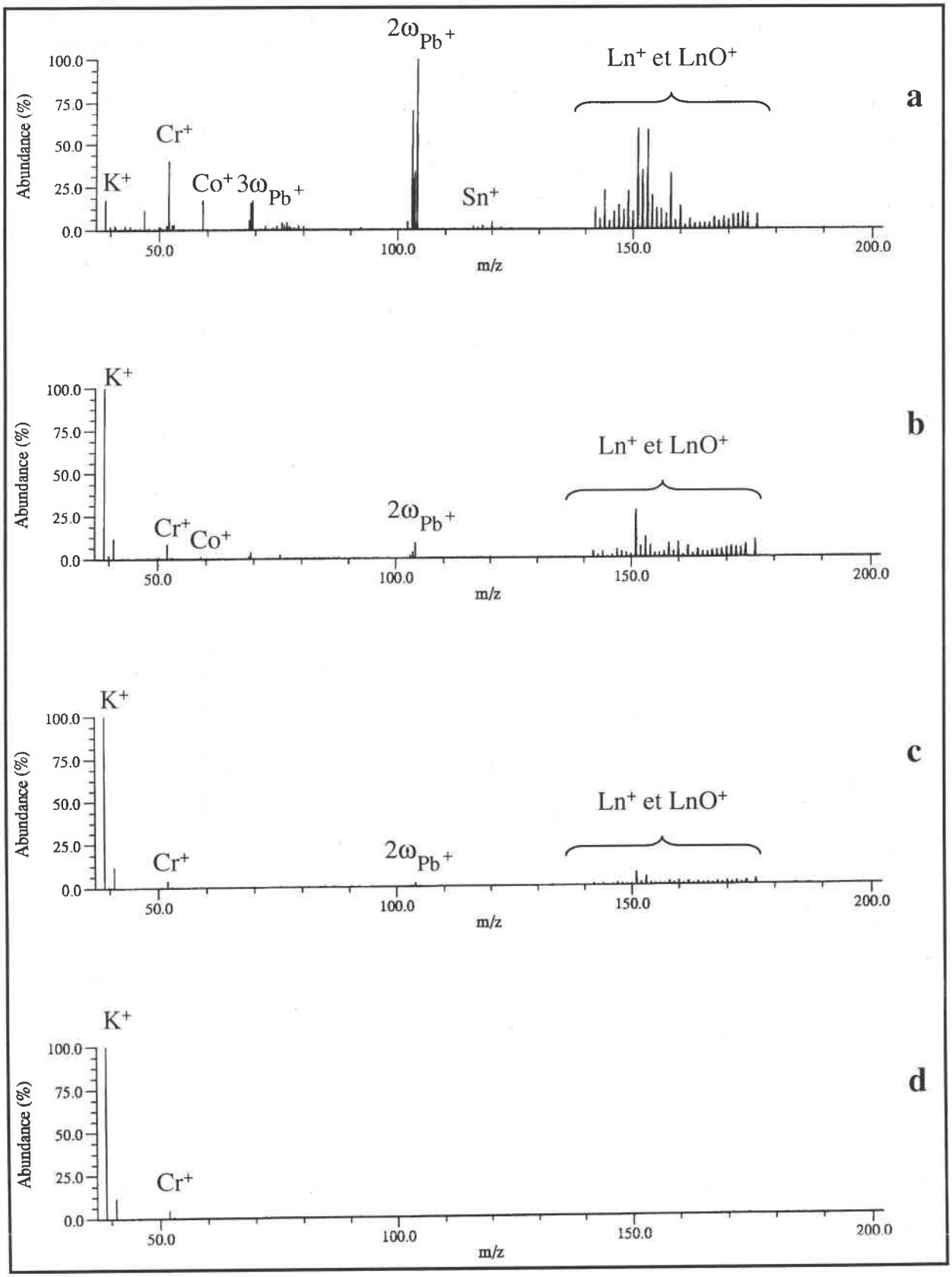


Figure II-21 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS du verre dopé à 2% à 355 nm pour des irradiances égales à $4{,}5.10^{10}$ (a), $2{,}8.10^{9}$ (b), $3{,}1.10^{8}$ (c) et $1{,}1.10^{8}$ W/cm^2 (d). Ln désigne les différents lanthanides. $2\omega_{Pb^+}$ harmonique de l'ion Pb^+.

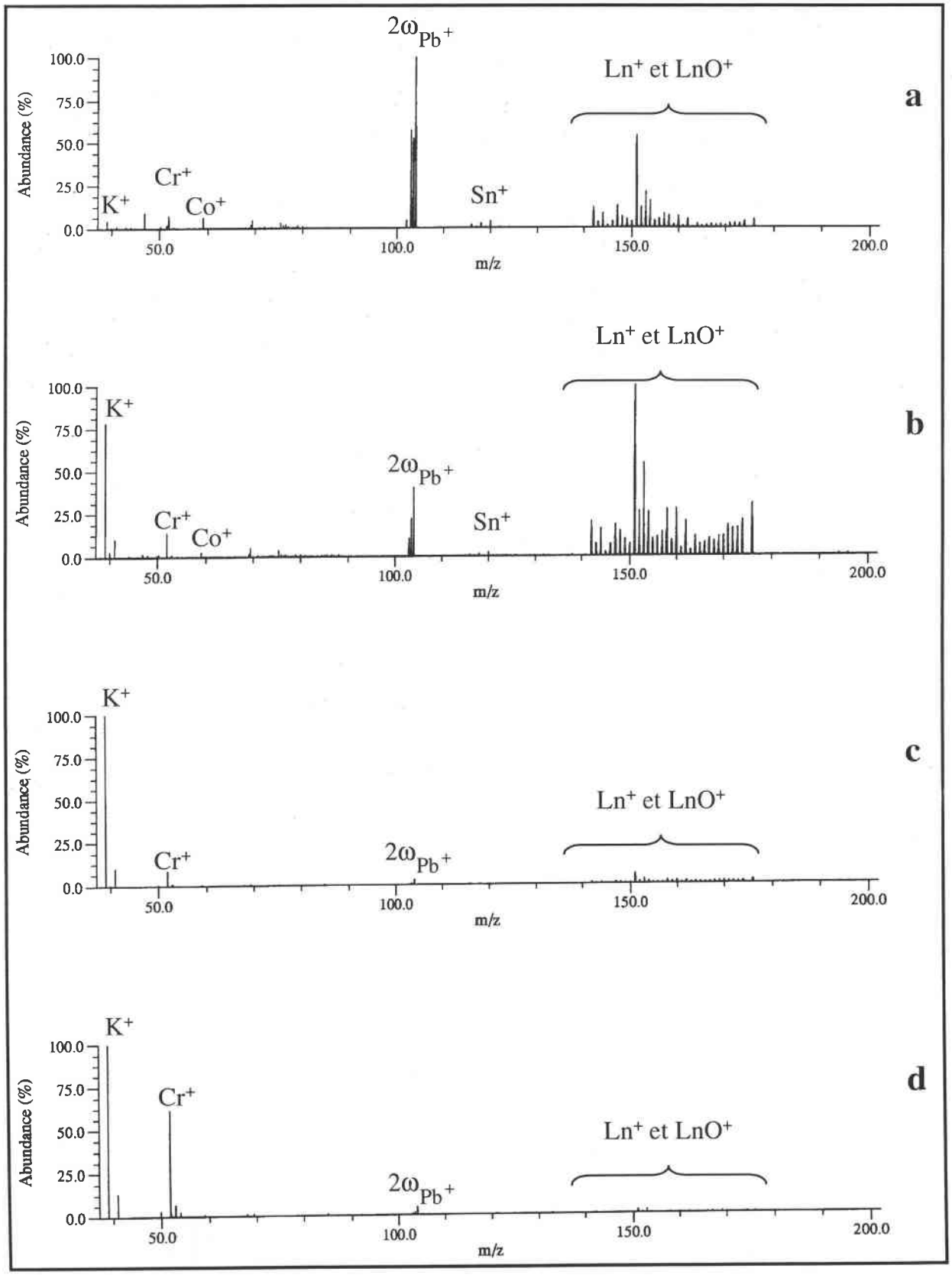


Figure II-22 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS du verre dopé à 2% à 357,87 nm pour des irradiances égales à $4{,}5.10^{10}$ (a), $2{,}8.10^{9}$ (b), $3{,}1.10^{8}$ (c) et $1{,}1.10^{8}$ W/cm^2 (d). Ln désigne les différents lanthanides et $2\omega_{Pb^+}$ harmonique de l'ion Pb^+.

Ce phénomène peut être expliqué de manière relativement simple en faisant appel aux processus qui prennent place lors de l'interaction laser matière aux différentes irradiances considérées (figure II-23).

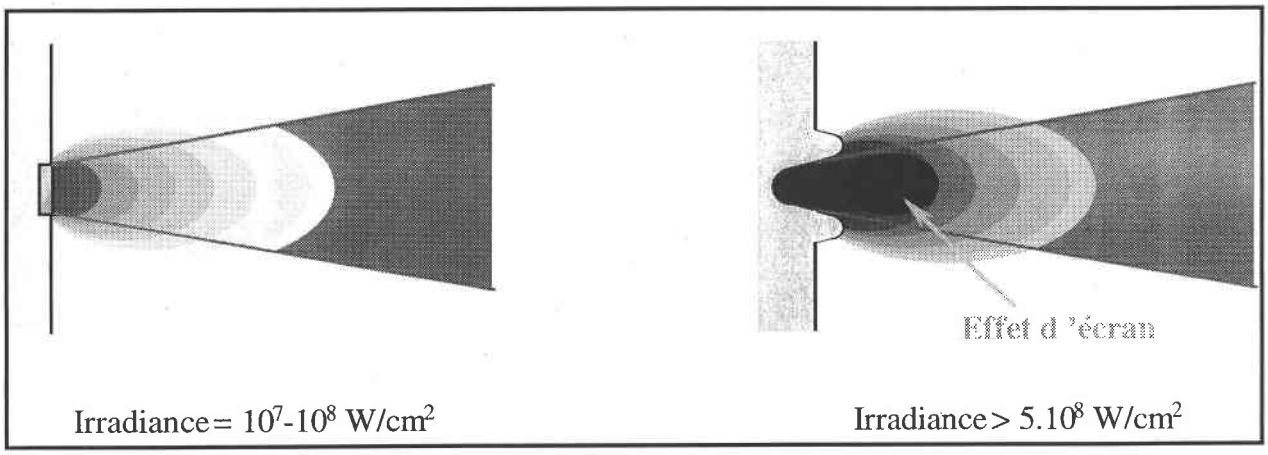


Figure II-23 : Comparaison des processus ablatifs à forte et à moyenne irradiance.

Si, à faible irradiance le plasma formé est relativement froid et transparent, ce qui favorise les processus d'absorption multiphotoniques, à forte irradiance, les fortes températures atteintes au sein du plasma favorisent l'apparition de l'effet d'écran. Celui-ci a pour conséquence d'entraîner une réflexion importante des photons en fin d'impulsion laser et donc de limiter leur interaction au niveau des atomes de chrome excités. Les rendements d'ionisation résonante sont ainsi fortement diminués ce qui entraîne une perte de sensibilité.

II-5-5 Quantification de l'effet de la résonance sur le signal de l'ion Cr^+

II-5-5-1 Etude d'un verre dopé

Attachons nous maintenant de manière plus importante à l'étude du verre dopé et à la comparaison des résultats obtenus à 355 et 357,87 nm. Il apparaît clairement, au vue des résultats des figures II-21 et II-22, que l'effet de résonance est augmenté pour une certaine gamme d'irradiance.

Une étude statistique sur l'importance du phénomène résonant à été menée à une irradiance de 3.10^8 W/cm^2.

Pour augmenter la sensibilité de la séquence d'analyse FTICRMS, nous avons porté le potentiel de piégeage à +1,5 V, ce qui permet de confiner de façon plus efficace les ions au sein de la cellule source. Cependant, cette augmentation du potentiel de piégeage a également pour effet d'augmenter, à plus ou moins forte irradiance, les contributions des harmoniques des fréquences des ions Pb^+ ; Nd^+ ; Sm^+ ; Eu^+ et Gd^+ ce qui constitue un inconvénient majeur. En effet, la quatrième harmonique de l'ion Pb^+ apparaît dans une gamme de masse comprise entre m/z = 51 et m/z =52, alors que la troisième harmonique des ions des terres rares se trouve dans une gamme de masse comprise entre m/z = 47,3 et m/z = 53,3. Il est donc évident que des interférences massiques peuvent avoir lieu et ainsi perturber l'exploitation des résultats. Cependant, la haute résolution accessible en FTICRMS permet de s'affranchir de ces dernières difficultés (figure II-24).

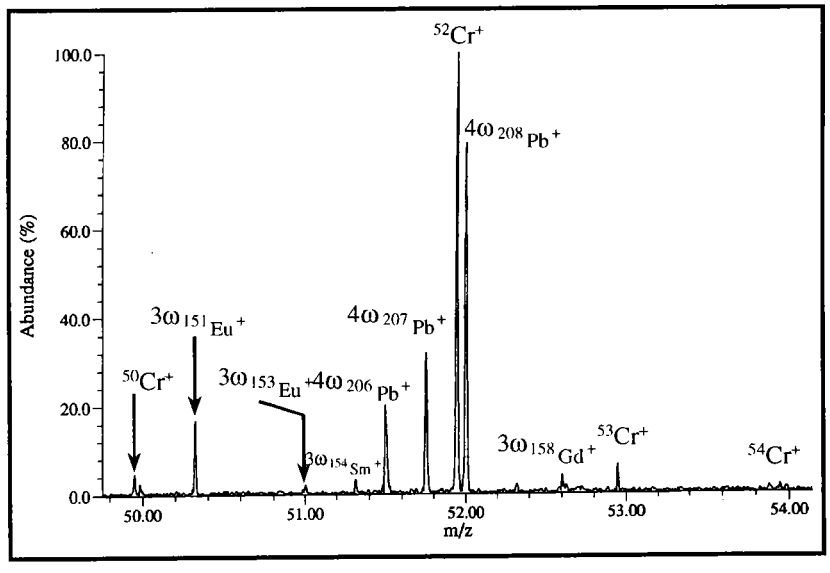


Figure II-24 : Analyse du verre dopé à forte irradiance ($4{,}5.10^{10}$ W/cm^2) dans la région comprise entre les masses 50 et 54, $x\omega_{X^+}$ harmoniques des ions Pb^+ et Ln^+.

Les résultats consignés dans le tableau II-2 suivant correspondent aux rapports suivants (équations VI-30 à VI-31)

$$R_1 = {}^{I_{52}Cr^+}\!/_{I_{59}Co^+}$$ **Équation II-30**

$$R_2 = {}^{I_{52}Cr^+}\!/_{I_{120}Sn^+}$$ **Équation II-31**

$$R_3 = \frac{\sum_{i=50}^{54} I_{i\,Cr^+}}{I_{^{59}Co^+} + I_{^{120}Sn^+} + I_{^{142}Nd^+} + I_{^{152}Sm^+} + I_{^{153}Eu^+} + I_{^{155}Eu^+}}$$ **Équation II-32**

Les valeurs indiquées correspondent à la moyenne de vingt expériences FTICRMS, chaque expérience étant le résultat de l'accumulation sur cinquante tirs laser. L'écart type est également calculé sur la base de ces vingt expériences.

Tableau II-2 : Mise en évidence du phénomène de résonance par comparaison des résultats obtenus à 355 et 357,87 nm sur le verre dopé par FTICRMS à une irradiance de 3.10^8 W/cm^2.

Rapport	Longueur d'onde		Facteur d'exaltation
	355 nm	357,9 nm	
R_1	50,2 ± 8,0	90,0 ± 17,0	1,8
R_2	45,1 ± 14,45	62,48 ± 18,7	1,5
R_3	3,6 ± 1,1	26,6 ± 11,2	7,4

Nous voyons nettement d'après le tableau II-2 ci-dessus que le mode d'ionisation résonant à pour effet d'augmenter l'intensité des ions Cr^+ par rapport à l'ensemble des autres ions métalliques présents sur les spectres de masse. Les différences observées et notamment le fort écart type correspondant au rapport R_2 qui fait intervenir l'isotope 120 de l'étain est relatif à la forte capacité qu'à ce métal à se vaporiser. Les processus qui donnent naissance aux ions Sn^+ ne sont pas uniquement des schémas d'ionisation multiphotonique, mais peuvent faire intervenir des processus de réionisation en phase gazeuse par transfert de charge entre les neutres Sn et des ions possédant une énergie d'ionisation supérieure à celle de l'étain.

II-5-5-2 Etude d'un polystyrène dopé en cuivre et en chrome

Pour mener à bien cette partie délicate de l'étude de nombreuses optimisations ont été nécessaires.

La préparation de l'échantillon demande un grand soin. En effet, pour une irradiance utilisée égale à $4,8.10^8$ W/cm^2, le diamètre de l'impact est de 130 microns. Aussi, afin d'éviter toute dérive lors de l'application de cette irradiance, l'état de surface de l'échantillon doit être le plus homogène et parfait possible.

L'obtention de films parfaitement lisses et de bonne qualité a été atteinte par l'utilisation de polystyrène, qui dissout dans le tétrahydrofurane et après évaporation du solvant, fait office de matrice.

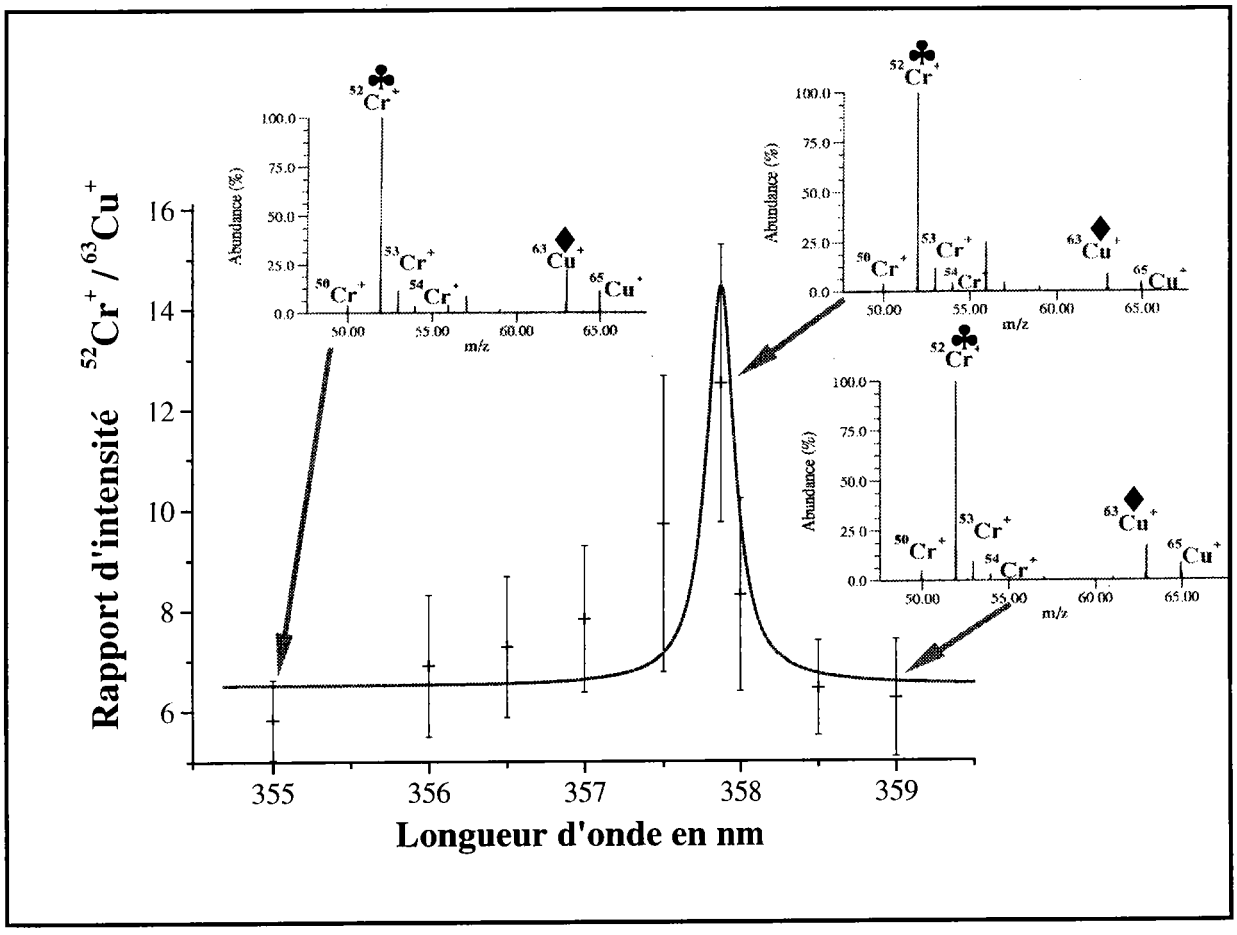


Figure II-25 : Evolution du signal de Cr^+ au voisinage de la raie de résonance à 357,87 nm.

La nécessité de travailler sur la base de rapport d'intensité pour réduire les erreurs instrumentales nous a amené à doper également le polystyrène en cuivre.
Ainsi, l'échantillon soumit à l'analyse FTICRMS est constitué de polystyrène dopé à hauteur de 500 ppm en chrome et en cuivre, tout deux, sous forme d'acéthylacétonate.

La courbe obtenue, (figure II-25), représentant le rapport d'intensité de l'ion chrome 52 sur celle de l'ion cuivre 63, met clairement en évidence un phénomène de résonance à la longueur d'onde de 357,87 nm, avec l'obtention d'un facteur d'exaltation supérieur à 2.

II-5-6 Conclusion

La mise au point d'un dispositif d'ionisation résonante alliée à la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier à l'aide du couplage d'un laser accordable en fréquence et de la microsonde laser FTICRMS développée au laboratoire a permis de réaliser les premières manipulations RLA-FTICRMS. L'ablation/ionisation résonante assure, de part les processus de résonance qu'elle sous-tend, une amélioration de la sélectivité de l'ionisation et, de part la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions, une grande sensibilité et une haute résolution. Ces deux atouts font de cette nouvelle technique un outil de choix dans l'analyse des traces par RLA-MS. Les essais réalisés au cours de cette étude assure en effet un gain en sélectivité, variant en fonction de la matrice étudiée, de l'ordre de 2 à 7 et une limite de détection dans une matrice cimentaire inférieure à 10 ppm.

Références bibliographiques

[1] A. Catherinot, B. Angleraud, J. Aubreton, C. Champeaux, C. Germain, C. Girault, Laser processing : Treatment and deposition, eds O. Conde, S. Mazumder, R. Vilar, Klumer Academic Publishers, Lisbonne, (1995)

[2] G. Plog, L. Wiedmann, A. Benninghoven. Surf. Sci., 67 (1977) 565

[3] E. Michiels, R. Gijbels, Spectrochimica Acta, 38B (1983) 1347

[4] E. Michiels, R. Gijbels, Anal. Chem., 56 (1984) 1115

[5] F.J. Bruynseels, R.E. Van Grieken, Anal. Chem., 56 (1984) 871

[6] K.W.M. Siu, G.J.Gardner, S.S. Berman, Rapid Commun. Mass Spectrom.,2 (1988) 201

[7] I.I. Stewart, G. Horlick, J. Anal. Atom. Spectrom., 11 (1997) 1203 (et références)

[8] C. Moulin, N. Charron, G. Plancque, H. Virelier, 16ème JFSM, 6-9 septembre 1999, Nancy

[9] N Chaoui, A. Hachimi, E. Millon, J.F. Muller, Analusis, 24 (1996) 146

[10] T.M. Allen, D.Z. Bezabeh, C.H. Smith, E.M. McCauley, A. Daniel Jones, D.P.Y. Chang, I.M. Kennedy, P.B. Kelly, Anal. Chem., 68 (1996) 4052

[11] N. Lobstein, E. Millon, A. Hachimi, J.F. Muller, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, Appl. Surf. Sci., 89 (1995) 307

[12] L. Cossarutto, N. Chaoui, E. Millon, J.F. Muller, L. Lambert, M. Alnot, Appl. Surf. Sci., 126 (1998) 352

[13] S. Colin, G. Krier, H. Jolibois, A. Hachimi, J.F. Muller, A. Chambaudet, Appl. Surf. Sci., 125 (1997) 29

[14] F. De Smet, M. Devillers, C. Poleunis, P. Bertrand, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (7) (1998) 941

[15] A. Hachimi, P. Shirali, G. Krier, J.F. Muller, J.M. Haguenoer, Toxicol. And Environm. Chem., 49 (1995) 13

[16] A. Hachimi, P. Shirali, G. Krier, M. Brighli, J.F. Muller, J.M. Haguenoer, J. Mass Spectrom., (1995) S183

[17] B. Maunit, Thèse de l'Université de Metz (1996)

[18] S. De Nollin, K. Poels, L. Van Veack, N. De Clerck, A. Bakker, V. Duwel, D. Vandevelde, E. Van Marck, Pathol. Res. Pract., 193 (1997) 313

[19] I.G. Dance, K. J. Fisher, G. D. Willet, J. Chem. Soc., Dalton Trans, (1997) 2557

[20] C.J. Cassady, D.A. Weil, S.W. McElvany, J. Chem. Phys., 96 (1) (1992) 691

[21] B. Maunit, A. Hachimi, P.J. Calba, G. Krier, J.F. Muller, Rapid Commu. Mass Spectrom., 9 (1995) 225

[22] B. Maunit, A. Hachimi, P. Manuelli, P.J. Calba, J.F. Muller, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 156 (1996) 173

[23] A. Thierry de Ville d'Avray, E.E. Carpenter, C.J. O'Connor, R.B. Cole, Eur. Mass Spectrom., (sous presse)

[24] A. Mele, D. Consalvo, D. Stranges, A. Giardini-Guidoni, R. Teghil, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 95 (1990) 359

[25] A. Mele, A. Giardini-Guidoni, R. Teghil, Proc. Indian Acad. Sci., 105 (6) (1993) 715

[26] N. Chaoui, E. Million, J.F. Muller, Chem. Mater., 10 (1998) 3888

[27] P.E. Lafargue, J.J. Gaumet, J.F. Muller, A. Labrosse, J. Mass Spectrom., 31 (1996) 623

[28] P.E. Lafargue, J.J. Gaumet, J.F. Muller, Chem. Phys. Lett., 288 (1998) 494

[29] P.E. Lafargue, Thèse de l'Université de Metz (1997)

[30] J. Dennemont, J.C. Landry, Microbeam Analysis, p. 305. San Francisco Press, San Franscisco (1985)

[31] F. J. Bruynseels, R.E. Van Grieken, Anal. Chem., 56 (1984) 871

[32] F. J. Bruynseels, P. Otten, R.E. Van Grieken, J. Anal. Atom. Spectrom., 3 (1988) 237

[33] H. Struyf, L. Van Vaeck, R.E. Van Grieken, Rapid Commun. Mass Spectrom., 10 (1996) 551

[34] K. Poels, L. Van Vaeck, R. Gijbels, Anal. Chem., 70 (1998) 504

[35] H. Struyf, L. Van Vaeck, K. Poels, R.E. Van Grieken, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 9 (1998) 482

[36] L. Van Vaeck, A. Adriaens, F. Adams, Spectrochimica Acta, B53 (1998) 367

[37] C.U. Ro, I.H. Musselman, R.W. Linton, Microbeam Analysis, p. 293. San Francisco Press, San Franscisco (1989)

[38] M.C. Oliveira, J. Marçalo, M.C. Vieira, M.A. Almoster Ferreira, Int. J. Mass Spectrom., 185/186/187 (1999) 825

[39] E. Poitevin, J.F. Muller, F. Klein, O. Déchelette, Analusis, 17 (1989) P47

[40] A. Hachimi, E. Poitevin, G. Krier, J.F. Muller, M.F. Ruiz-Lopez, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 144 (1995) 23

[41] E. Poitevin, G. Krier, J.F. Muller, R. Kaufmann, Analusis, 20 (1992) M36

[42] A. Hachimi, E. Poitevin, G. Krier, J.F. Muller, J. Pironon, F. Klein, Analusis, 21 (1993) 77

[43] K. R. Neubauer, M. V. Johnston, A. S. Wexler, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 151 (1995) 77

[44] A.B. Gwizdala III, S. K. Johnson, S. Mollah, R.S. Houk, J. Anal. Atom. Spectrom., 12 (1997) 503

[45] M.J. Marquès, A. Salvador, A. E. Morales-Rubio, M. de la Guardia, Fresenius J. Anal. Chem., 362 (1998) 239

[46] F.J. Vastola, R.O. Mumma, A.J. Pirone, Org. Mass Spectrom. 3 (1970) 101

[47] J.F. Eloy, "Les lasers de puissance – Applications", Ed. Masson, Paris, (1985)

[48] A. Catherinot, Ecole sur l'ablation laser, Garchy, (1996)

[49] J.C. Andre, A.B. Vannes, R. Planche, P. Godin, "Techniques d'utilisation des photons – Principes et applications", DOPEE 85, Impression Melun, (1992)

[50] R. Srinivan, Laser ablation : Principle and Application, Ed J.C. Miller Springer Verlag, Berlin, (1994)

[51] D.M. Hercules, R.J. Day, K. Balasanmugam, T.A. Dang, D.C.P. Li, Anal. Chem., 54 (1984) 280A

[52] J.J. Gaumet, F. Membrey, A. Chambaudet, C. R. Acad. Sci., Paris, t. 322, Série IIb, (1996) 507

[53] F. Hillenkamp, M. Karas, R.C. Beavis, B.T. Chait, Anal. Chem., 63(24) (1993) 1193A

[54] J.F. Muller, Spectra 2000, 15(20) (1987) 23

[55] F.R. Verdun, G. Krier, J.F. Muller, Anal. Chem., 59 (1987) 1383

[56] L. Moenke-Blankenburg, Laser microanalysis. A Wiley-Interscience publication, chapitre 3, p 21, (1989)

[57] G.S. Hurst, M.G. Payne, S.D. Kramer, J.P. Young, Rev. Mod. Phys., 51(4), (1979) 767

[58] J.F. Muller, F. Verdun, G. Krier, M. Lamboulé, S. Gondouin, J.L. Tourmann, D. Muller, S. Lorek, C. R. Acad. Sci., t. 299, série II 16 (1984) 1113

[59] G. Rothschopf, J. Zoller, R. Lewis, C. Grant, R. Schur, R. Estler, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 151 (1995) 167

[60] K. Wendt, J. V. Kratz, J. Lantzsch, P. Müller, . Nörtershäuser, A. Seibert, N. Trautmann, A. Waldek, K. Zimmer, Kerntechnik, 62 (1997) 81

[61] R. K. Wunderlich, G. J. Wasserburg, I. D. Hutcheon, G. A. Blake, Anal. Chem., 65 (1993) 1411

[62] S. Köhler, R. Deissenberger, K. Eberhardt, N. Erdmann, G. Herrmann, G. Huber, J. V. Kratz, M. Nunnemann, G. Passler, P. M. Rao, J. Riegel, N. Trautmann, K. Wendt, Spectrochimica Acta, B52 (1997) 717

[63] L. Johann, R. Stuck, P. Kern, P. Siffert, Analusis, 21 (1993) 149

[64] S. W. Downey, A. B. Emerson, Anal. Chem., 63 (1991) 916

[65] M. Townie, S. L. T. Drysdale, R. Jennings, A. P. Land, K. W. D. Ledingham, P. T. McCombes, R. P. Singhal, M. H. C. Smyth, C. J. McLean, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 96 (1990) 309

[66] G. K. Nicolussi, M. J. Pellin, W. F. Calaway, R. S. Lewis, A. M. Davis, S. Amari, R. N. Clayton, Anal. Chem., 69 (1997) 1140

[67] H. F. Arlinghaus, N. Thonnard, M. T. Spaar, R. A. Sachleben, F. W. Larimer, R. S. Foote, R. P. Woychik, G. M. Brown, F. V. Sloop, K. B. Jacobson, Anal. Chem., 63. (1991) 402

[68] J. D. Blum, M. J. Pellin, W. F. Calaway, C. E. Young, D. M. Gruen, I. D. Hutcheon, G. J. Wasserburg, Anal. Chem., 62 (1990) 209

[69] D. R. Spiegel, W. F. Calaway, A. M. Davis, J. W. Burnett, M. J. Pellin, S. R. Coon, C. E. Young, R. N. Clayton, D. M. Gruen, Anal. Chem., 64 (1992) 469

[70] D. R. Spiegel, W. F. Calaway, G. A. Curlee, A. M. Davis, R. S. Lewis, M. J. Pellin, D. M. Gruen R. N. Clayton, Anal. Chem., 66 (1994) 2647

[71] I. K. Perera, I. C. Lyon, G. Turner, P. van Lierde, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 132 (1994) 225

[72] N. S. Nogar, R. C. Estler, J. Conia, P. J. Jackson, Anal. Chem., 64 (1992) 2972

[73] S. S. Alimpiev, M. E. Belov, S. M. Nikiforov, Anal. Chem., 65 (1993) 3194

[74] K. Wendt, K. Blaum, B. A. Bushaw, F. Juston, W. Nörtershäuser, N. Trautmann, B. Wiche, Fresenius J. Anal. Chem., 359 (1997) 361

[75] B. A. Bushaw, F. Juston, W. Nörthershäuser, N. Trautmann, P. Voss-de Haan, K. Wendt, Resonance ionization spectroscopy 1996 ; Winograd N. Parks J. E. Ed. ; AIP Conf. Proc. 388, American Institute of Physics : New York, (1996), p. 115

[76] M. Andersson, H. Fallgren, A. Rosén, Resonance Ionization spectroscopy 1990, p. 459, J. E. Parks and N. Omenetto Ed., Institute of Physics Conference Series Number 114, Institute of Physics, Bristol, Philadelphia and New York (1991)

[77] N. Erdmann, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J. V. Kratz, A. Mansel, M. Nunnemann, G. Passler, N. Trautmann, A. Turchin, A. Waldek, Fresenius J. Anal. Chem., 359 (1997) 378

[78] S. F. Boulyga, N. Erdmann, H. Funk, M. K. Kievets, E. M. Lomonosova, A. Mansel, N. Trautmann, O. I. Yaroshevich, I. V. Zhuk, Radiation Measurements, 28 (1997) 349

[79] K. Wendt, G. Passler, Physica Scripta, T58 (1995) 104

[80] M.V. Suryanarayana, M. Sankari, S. Gangadharan, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 173 (1998) 177

[81] a. F. Hillenkamp, E. Insold, R. Kaufmann, Appl. Phys., 8 (1975) 341
b. F. R. Kaufmann, Hillenkamp, R. Wechsung, H.J. Heinen, M. Schurmann, Scanning Electron Microscopy, 23 (1979) 279

[82] a. J.F. Muller, F. Tolitte, G. Krier, M. Pelletier, Brevet Français n° 8809438 (1989)
b. M. Pelletier, G. Krier, J.F. Muller, D. Weil, M. Johnston, Rapid Commun. Mass Spectrom., 2 (1988) 146

[83] J.F. Muller, C. Berthe, J.M. Magar, Fresenius Z. Anal. Chem., 308 (1981) 312

[84] J.F. Muller, A. Richard, M. Ricard, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 62 (1984) 125

[85] J. Dennemont, J.C. Landry, J.Y. Chevalley, J. Jaccard, Analusis, 17 (1989) 139

[86] H. Struyf, W. Van Roy, L. Van Vaeck, R.E. Van Grieken, P. Caravatti, Rapid Commun. Mass Spectrom., 8 (1994) 32

[87] a. L. Van Vaeck, H. Struyf, W. Van Roy, F. Adams, Mass Spectrom. Rev., 13 (1994) 189
b. L. Van Vaeck, H. Struyf, W. Van Roy, F. Adams, Mass Spectrom. Rev., 13 (1994) 209

[88] G. Krier, J.F. Muller, Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, (1987) 275

[89] G. Krier, F. Verdun, J.F. Muller, Fresenius Z. Anal. Chem., 322 (1985) 379

[90] J.F. Muller, G. Krier, F. Verdun, M. Lamboule, D. Muller, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes., 64 (1985) 127

[91] K.P. Hinz, R. Kaufman, B. Spengler, Aerosol Sci. Technol., 24 (1996) 233

[92] E. Gard, J.E. Mayer, B.D. Morrical, T. Dienes, D.P. Fergenson, K.A. Prather, Anal. Chem., 69 (1997) 4083

[93] M. G. Comisarow, A.G. Marshall, Chem. Phys. Lett., 25 (1974) 282

[94] A.G. Marshall, F.R. Verdun, Fourier transforms in NMR, optical, and mass spectrometry, Elsevier Scientific. Amsterdam (1990)

[95] A.G. Marshall, P.B. Grosshans, Anal. Chem., 63 (1991) 215A

[96] S. Guan, A.G. Marshall, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 146/147 (1995) 261

[97] T. Dienes, S. J. Pastor, S. Schürch, J.R. Scott, J. Yao, S. Cui, C.L. Wilkins, Mass Spectrom. Rev., 15. (1996) 163

[98] M.B. Comisarow, A.G. Marshall, J. Mass Spectrom., 31 (1996) 581

[99] C. Masselon, Thèse de l'Université de Metz (1997)

[100] C. Schmitt, Thèse de l'université de Metz (1999)

[101] G.S. Jackson, F.M. White, S. Guan, A.G. Marshall, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 10 (1999) 759

[102] C. Gill, A.W. Garrett, B.H. Hemberger, .S. Nogar, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 7 (1996) 664

[103] S. Martinovic, Thèse de l'Université de Metz (1997)

[104] A. Hachimi, J.F. Muller, Chem. Phys. Lett., 268 (1997) 485

Chapitre III

Choix et caractérisation des composés chromés de référence

Chapitre III Choix et caractérisation des composés chromés de référence

III-1 Introduction

Cette partie a pour objet de choisir un certain nombre de composés de référence. Ce choix doit nous permettre de répondre à un double objectif : d'une part, assurer l'établissement d'un protocole de différenciation des degrés d'oxydation trivalent et hexavalent du chrome et d'autre part être à même de mieux comprendre les mécanismes de formation des agrégats ionisés par ablation ionisation laser.
Notre choix s'est donc porté sur plusieurs classes de composés :

- Les oxydes trivalent et hexavalent ;
- Les composés du chrome hexavalent (chromates) ;
- Les composés anhydres du chrome trivalent (chromites) ;
- Les sels hydratés du chrome trivalent.

Le choix de près de vingt composés de valence +III et +VI du chrome sera à même de nous permettre d'établir un protocole de différenciation fiable de la valence de l'élément chrome. De plus, l'étude de chromates de série différentes (alcalin, alcalino-terreux,...) sera mise à profit dans l'étude des mécanismes de formation des agrégats ionisés.

Pour compléter notre étude sur les mécanismes de formation des ions prenant place lors du processus d'ablation ionisation laser, nous avons également entrepris l'étude de sels alcalins d'éléments des groupes VA, VB, VIA, VIB, VIIA et VIIB et d'un nombre important d'oxydes de métaux de transition, principalement de la première série.

Après avoir présenté les différents composés de référence que nous avons retenus dans cette étude, nous détaillerons les protocoles que nous avons mis en place afin d'effectuer la synthèse d'un certain nombre de composés standard.
Afin d'étudier la topologie et de vérifier la pureté et la structure et des vingt composés chromés de référence, les expériences de diffraction des rayons X et de microscopie électronique couplée à l'analyse élémentaire (EDX) mises en œuvre seront détaillées.

III-2 Les composés de référence

L'ensemble des données cristallographiques présentées dans ce paragraphe est issu du traité de chimie minéral de Paul Pascal [1].

III-2-1 Les oxydes trivalent et hexavalent du chrome

L'oxyde de chrome trivalent Cr_2O_3 est de couleur verte. Il cristallise dans le système rhomboédrique, les paramètres de maille sont a = 5,35±0,03 Å et α = 54°58'. La maille est isomorphe du corindon et contient deux molécules.
L'oxyde de chrome hexavalent CrO_3, de couleur rouge avec des reflets violacés presque noirs, cristallise quant à lui dans le système orthorhombique bipyramidale, la maille contenant quatre molécules. Les paramètres de maille sont a = 4,789±0,005 Å, b = 8,557±0,005 Å et c = 5,743±0,005 Å.
Autour de chaque atome de chrome, six atomes d'oxygène forment un octaèdre irrégulier. Le chrome forme quant à lui un tétraèdre irrégulier autour de chaque atome d'oxygène. Ces tétraèdres sont reliés les uns aux autres par un sommet commun et forme ainsi des alignements parallèlement à l'arête c de la maille.

III-2-2 Les composés du chrome hexavalent

III-2-2-1 Les chromates alcalins

L'ensemble des chromates alcalins a été retenu, il s'agit des chromates de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium et de césium, respectivement, Li_2CrO_4, Na_2CrO_4, K_2CrO_4,

Rb_2CrO_4 et Cs_2CrO_4. Leurs caractéristiques physiques et cristallographiques sont réunies dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Caractéristiques physiques et cristallographiques des chromates alcalins.

Composé	Couleur	Réseau cristallin	Paramètres de maille	Nombre de molécules par maille
Li_2CrO_4	Jaune ocre	Rhombique	a:b:c = 0,662:1:0,466	nd[a]
Na_2CrO_4	Jaune	Monoclinique	a:b:c = 1,113:1:1,213 β = 107°13'	nd[a]
K_2CrO_4	Jaune	Rhombique bipyramidal	a = 5,92 Å, b = 10,40 Å c = 7,61 Å	4
Rb_2CrO_4	Jaune	Orthorhombique	a = 6,288 Å, b = 10,704 Å c = 7,983 Å	4
Cs_2CrO_4 β	Jaune	Hexagonal	a = 6,226 Å, b = 11,135 Å c = 8,363 Å	4

[a] *Données non disponibles.*

III-2-2-2 Les chromates alcalino-terreux

Les chromates alcalino-terreux étudiés sont le chromate de magnésium $MgCrO_4$, le chromate de calcium $CaCrO_4$, le chromate de strontium $SrCrO_4$ et le chromate de baryum $BaCrO_4$. Leurs caractéristiques physiques et cristallographiques sont réunies dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Caractéristiques physiques et cristallographiques des chromates alcalino-terreux.

Composé	Couleur	Réseau cristallin	Paramètres de maille	Nombre de molécules par maille
$MgCrO_4$	Ocre	nd[a]	nd[a]	nd[a]
$CaCrO_4$	Jaune	Quadratique	a = 7,25 Å, c = 6,34 Å	4
$SrCrO_4$	Jaune citron	Monoclinique	a:b:c = 0,9666:1:0,9173 β = 102°43'	nd[a]
$BaCrO_4$	Jaune vert	Rhombique	a:b:c = 0,8038:1:1,2149	nd[a]

[a] *Données non disponibles.*

Le chromate de magnésium pentahydraté de couleur jaune cristallise quant à lui dans le système triclinique, ses paramètres de maille sont a:b:c = 0,5883:1:0,538, α = 82°43' β = 108°14' et γ = 103°51'.

III-2-2-3 Chromate de plomb et hydroxychromate de zinc

Si aucune donnée cristallographique n'a pu être obtenue sur l'hydroxychromate de zinc jaune $Zn_2(OH)_2CrO_4$, il a été établi que le chromate de plomb de couleur ocre cristallisé dans le système monoclinique, la maille constituée de quatre molécules adopte les paramètres de maille suivants : a = 6,82 Å ; b = 7,48 Å ; c = 7,16 Å et β = 102°33'.

III-2-3 Les composés du chrome trivalent anhydre

Les composés trivalent anhydres que nous avons retenus dans cette étude correspondent à quatre chromites de métaux de transition. Ces quatre composés appartiennent au groupe des spinelles. Il s'agit des chromites de fer, de manganèse, de nickel et de zinc, certaines de leur caractéristiques physiques et cristallographiques sont détaillées dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Caractéristiques physiques et cristallographiques des chromites étudiés.

Composé	Couleur[a]	Réseau cristallin	Paramètres de maille
$FeCr_2O_4$	Noir à brun noir	Cubique	a = 8,344 Å
$MnCr_2O_4$	Vert sombre	Cubique	a = 8,436 Å
$NiCr_2O_4$	Vert grisâtre	Cubique	a = 8,3 Å
$ZnCr_2O_4$	Vert foncé	Cubique	a = 8,292 Å

[a] *D'après P. Pascal [1]*

III-2-4 Les composés du chrome trivalent hydratés

Trois sels du chrome trivalent hydratés ont été étudié, il s'agit des nitrate, sulfate et chlorure de chrome III, respectivement $Cr(NO_3)_3,9H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3,xH_2O$ et $CrCl_3,6H_2O$.

Le nitrate de chrome nonahydraté de couleur violette presque noire cristalliserait dans un réseau monoclinique de paramètres de mailles non encore bien défini. Le réseau cristallin du composé $Cr(NO_3)_3,7.5H_2O$ est également monoclinique, les paramètres de maille étant a:b:c = 1,425:1:1,1158 avec β = 93°10'.

Le sulfate de chrome trivalent de couleur verte, violette, bleue ou noire cristalliserait dans un réseau cubique. La nature de l'hydrate est délicate à préciser, des composés à 3, 6, 9, 12, 14, 15, 17 et 18 molécules d'eau ayant, par ailleurs, été signalés.

Le chlorure de chrome trivalent hexahydraté est quant à lui de couleur vert sombre. Aucune donnée cristallographique n'a pu être obtenue concernant ce composé si ce n'est qu'il cristallise dans un système monoclinique.

III-3 Synthèse de certains composés de référence

A l'exception des chromates de magnésium, de strontium et de baryum et des chromites de fer, de manganèse et de zinc, l'ensemble des composés étudiés sont des produits commerciaux vendus sous la dénomination "qualité pour analyse". L'impossibilité de trouver des composés de cette qualité pour les chromates et chromites cités plus haut, nous a conduit à en entreprendre la synthèse.

III-3-1 Synthèse du chromate de magnésium pentahydraté

La synthèse de $MgCrO_4,5H_2O$ a été entreprise à l'aide des travaux de Henrich [2] et de Darie [2] par réaction directe entre les oxydes de magnésium et de chrome hexavalent.

42,3 g d'oxyde de chrome hexavalent sont dissous dans 250 ml d'eau déionisée. A la solution obtenue, maintenue sous agitation, de petites quantités de magnésie sont ajoutées. On observe alors une élévation de la température et une augmentation du pH qui est amené à une valeur voisine de 7. Après refroidissement et filtration, on évapore l'eau, sous pression réduite, à 60°C, jusqu'à obtenir une solution sirupeuse de couleur orangée. Placée alors dans un bain de glace, le chromate de magnésium prend en masse et devient jaune citron.

Après filtration, rinçage par 5 fois 100 ml d'éthanol et par 50 ml de diéthyl éther, on obtient après séchage à la trompe à vide, 71,4 g de chromate de magnésium cinq fois hydraté, soit un rendement de réaction de 73%.

III-3-2 Synthèse des chromates de strontium et de barium

Ces chromates sont obtenus par réaction de double décomposition entre le chromate de sodium et le nitrate du métal alcalino-terreux retenu : strontium ou baryum selon les procédures définies respectivement par Authenrieth [4] et Schröder [5]. La réaction mise en jeu est la suivante :

$$(2Na^+ + CrO_4^{2-})_{aq} + (M^{2+} + 2NO_3^-)_{aq} \longrightarrow \underline{MCrO_{4sol}} + 2(Na^+ + NO_3^-)_{aq}$$

M désignant le strontium ou le baryum.

Pour réaliser la synthèse, nous préparons 250 ml de solution de nitrate de strontium et de nitrate de baryum dans des conditions proches de la saturation. Les quantités de nitrate de strontium et de nitrate de baryum respectivement utilisées sont de 31,8 g et de 25,4 g. Une solution de chromate de sodium Na_2CrO_4 à 40 g/L est également préparée. On mélange ensuite de façon équivolumique les solutions de nitrate de strontium et de chromate de sodium d'une part et de nitrate de baryum et de chromate de sodium d'autre part. L'utilisation d'un fort excès de nitrate de strontium ou de baryum est nécessaire afin qu'il ne subsiste pas de chromate de sodium dans le produit final, l'ensemble des ions chromates précipitant avec les cations alcalino-terreux. Après avoir filtré les solutions, les précipités sont lavés par deux fois avec 20 ml d'eau déionisée, puis avec deux fois 20 ml d'éthanol absolu. Après séchage à l'étuve pendant douze heures à 120°C, on obtient 7,5 g de chromate de strontium se présentant sous forme d'aiguilles jaune et 16,2 g de chromate de baryum se présentant sous forme d'une poudre fine de couleur jaune-vert, soit des rendements de réaction de 23 et 66% respectivement.

III-3-3 Synthèse des chromites de fer, de manganèse et de zinc

La synthèse des chromites est effectuée à l'aide de la méthode décrite par S. Sundar Manoharan [6]. Celle-ci consiste en la décomposition de nitrate de chrome trivalent et de nitrate du métal que l'on veut insérer dans le chromite à 350°C en présence de tétraformal trisazine (TFTA).

La décomposition du TFTA et des nitrates conduit à la formation d'oxydes d'azote, d'ammoniac, d'hydrazine, de méthane et d'éthane. Ce mélange de gaz, hypergolique, prend feu quand la densité critique est atteinte. L'ignition et la combustion qui se produit alors conduisent à la formation de chromites très finement dispersés de surface spécifique élevée.

III-3-3-1 Synthèse du TFTA

L'octahydro-[1,2,4,5]tétrazino[1,2-a][1,2,4,5]tétrazine (Figure III-1) ou tétraformal trisazine (TFTA) résulte de la condensation de formaldéhyde et d'hydrazine. Il est obtenu à l'aide de la méthode décrite par R. Stollé [7].

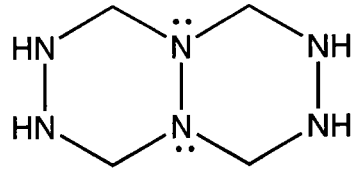


Figure III-1 : La molécule de TFTA.

66,7 grammes de formaldéhyde sont ajoutés goutte à goutte à une solution d'hydrate d'hydrazine maintenue sous agitation à 0°C. On obtient ainsi une solution limpide qui est filtrée. 500 ml d'éthanol sont alors ajoutés et la solution obtenue est abandonnée 90 heures. Un précipité blanc se forme alors que la solution devient jaune dégageant une odeur caractéristique d'ammoniac. Le précipité est filtré, lavé par deux fois avec 50 ml d'éthanol et séché à la trompe à vide. 5,4 grammes de TFTA sont ainsi obtenus.

III-3-3-2 Synthèse des chromites

Le nitrate de chrome, le nitrate de fer (respectivement de zinc ou de manganèse) et le TFTA sont mélangés dans les proportions molaires 2/1/1,8. Un minimum d'eau est ajouté pour assurer la parfaite dissolution et le parfait mélange de ces trois composés. Les solutions ainsi obtenues sont alors introduites dans un four à moufle chauffé à 350°C. Après quelques minutes (nécessaires à l'évaporation de l'eau), le mélange prend feu avec une brusque augmentation de la température (plusieurs dizaines de degrés).

Les spinelles ainsi obtenus présentent d'après S. Sundar Manoharan des surfaces spécifiques très importantes : 18,5 ; 15 et 24,5 m^2/g respectivement pour $MnCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$ et $ZnCr_2O_4$. Des rendements de réaction voisins de 100% sont obtenus pour l'ensemble des synthèses.
Les couleurs des spinelles différent parfois de celle décrites dans la littérature [1,6]. Le chromite de fer est brun noir, celui de manganèse gris et enfin celui de zinc gris-vert.

III-4 Analyse topologique et contrôle de pureté

Ce paragraphe a pour objet, d'étudier la topologie des composés chromés de référence à l'aide de la microscopie à balayage. L'identification d'éventuelles pollutions est quant à elle réalisée par microanalyse en dispersion d'énergie (EDX). Pour finir, la structure des composés étudiés est vérifiée par diffraction des rayons X.
Les manipulations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope ZEISS DSM 960A, piloté par microprocesseur. Equipé d'une chambre de grande dimension, il possède une résolution en électrons secondaires de 3,5 nm et permet l'acquisition d'images numériques sur un micro-ordinateur type PC. La détection des électrons secondaires est assurée par un détecteur de type Everhart-Thormley. Les électrons rétrodiffusés, quant à eux sont détectés par un scintillateur. Le système de microanalyse TRACOR TN 525 interfacé au MEB permet la détection des rayonnements X au travers d'une diode Si(Li). La microanalyse en dispersion d'énergie (EDX) est semi-quantitative et permet avec une résolution de 1 µm une détection des éléments à partir du sodium. Pour en permettre une lecture plus facile et une comparaison plus aisée, l'ensemble des observations par microscopie électronique à balayage, microanalyse X et diffraction des rayons X est regroupé pour chaque classe de composés (chromates alcalins, alcalino-terreux, sels de chrome trivalent,...) dans différents tableaux dans les paragraphes suivants.

III-4-1 Les composés du chrome hexavalent

III-4-1-1 L'oxyde de chrome hexavalent

L'analyse MEB de l'oxyde de chrome hexavalent conduit à l'observation d'une surface hétérogène possédant des zones grenues et non grenues. De gros grains de quelques micromètres à quelques dizaines de microns sont observés (Figure III-2). Aucune impureté

n'est mis en évidence par analyse EDX. La structure du composé correspond à celle de CrO_3 anhydre.

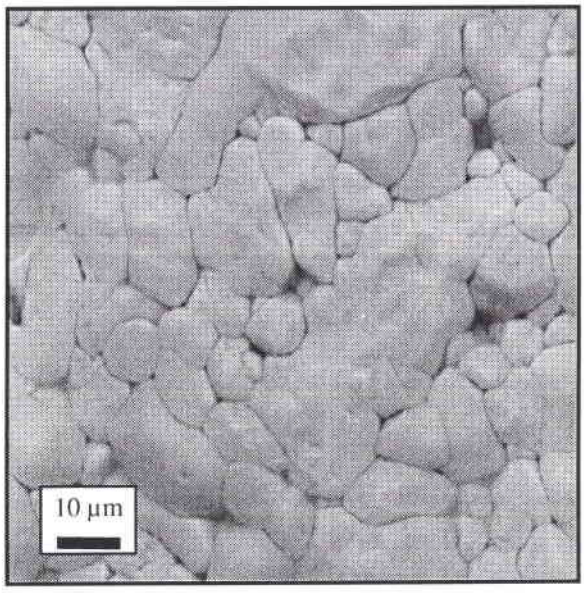


Figure III-2 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés de CrO_3.

III-4-1-2 Les chromates alcalins

L'ensemble des résultats correspondant à l'étude de ces composés est regroupé dans le tableau III-4 et sur les figures III-3-(a à c).

Tableau III-4 : Résultats synthétiques des observations MEB, EDX et par diffraction des rayons X réalisées sur les chromates alcalins.

Composé	Grains	Agrégation	Analyse EDX	Structure(s) Identifiée(s) par analyse DRX
Li_2CrO_4	Grains de taille variable (d'un à quelques centaines de µm)	Légère agrégation des petites grains sur les plus gros	Chrome[a]	Li_2CrO_4 $Li_2CrO_4,2H_2O$
Na_2CrO_4	Gros grains pouvant atteindre plusieurs centaines de µm	Aucune	Sodium Chrome	$Na_2CrO_4,4H_2O$
K_2CrO_4	Gros grains pouvant atteindre plusieurs centaines de µm	Aucune	Potassium Chrome	K_2CrO_4

[a] *Le lithium ne peu être détecté par analyse EDX.*

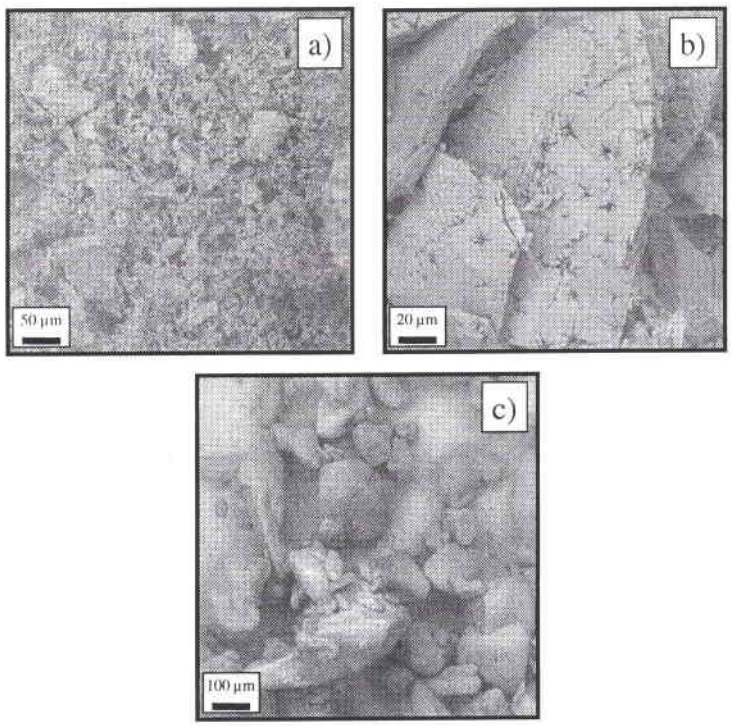


Figure III-3 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés des chromates de lithium (a), de sodium (b) et de potassium (c).

III-4-1-3 Les chromates alcalino-terreux

L'ensemble des résultats correspondant à l'étude de ces composés est regroupé dans le tableau III-5 et sur les figures III-4-(a à d).

Tableau III-5 : Résultats synthétiques des observations MEB, EDX et par diffraction des rayons X réalisées sur les chromates alcalino-terreux.

Composé	Grains	Agrégation	Analyse EDX	Structure(s) Identifiée(s) par analyse DRX
$MgCrO_4$	Grains globulaires (de 1 à 10 µm)	Importante	Magnésium Chrome	$MgCrO_4,5H_2O$
$CaCrO_4$	Grains de faible granulométrie : quelques µm	Importante : unité de près de 100 µm	Calcium Chrome	$CaCrO_4$
$SrCrO_4$	Aiguilles d'une centaine de µm	Importante sous forme de faisceau ou de boule de 250 µm	Strontium Chrome	$SrCrO_4$
$BaCrO_4$	Gros grain jusqu'au millimètre	Aucune	Baryum Chrome	$BaCrO_4$

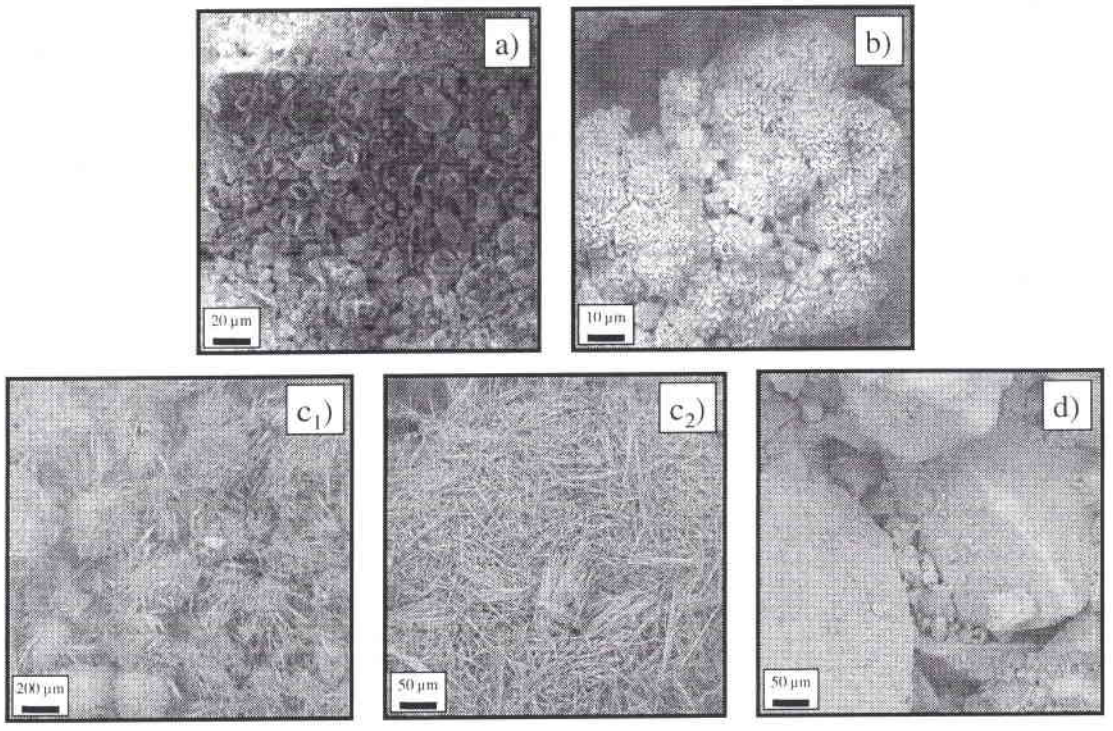


Figure III-4 : Analyse MEB en électrons secondaire du chromate de magnésium (a) et en électrons rétrodiffusés des chromates de calcium (b), de strontium (c_1 et c_2) et de baryum (d).

III-4-1-4 Chromate de plomb et hydroxychromate de zinc

L'analyse MEB du chromate de plomb (Figure III-5-a) conduit à l'observation de deux types de grains, les premiers de forme anguleuse de plus de 5 µm de long et les seconds de forme ovoïde n'excèdent pas quelques µm.

La structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X est celle du chromate de plomb anhydre $PbCrO_4$. Aucune pollution n'a été mise en évidence par l'analyse EDX.

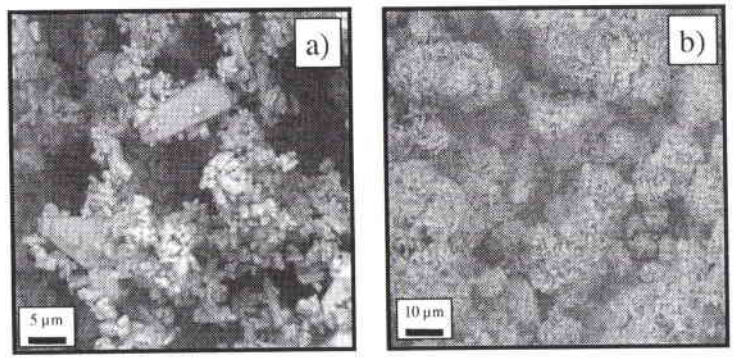


Figure III-5 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés du chromate de plomb (a) et de l'hydroxychromate de zinc (b).

L'analyse MEB de l'hydroxychromate de zinc (Figure III-5-b) permet d'observer des grains de quelques µm et d'épaisseur très faible. Aucune impureté n'est mise en évidence. La structure cristalline correspond au composé $Zn_2(OH)_2CrO_4$.

III-4-2 Les composés du chrome trivalent

III-4-2-1 Les composés du chrome trivalent anhydre

Nous regroupons sous le terme de composé du chrome trivalent, l'ensemble des spinelles $M^{+II}Cr_2O_4$ étudiées, à savoir les chromites de fer, de manganèse, de nickel et de zinc, et le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3. Les résultats MEB, EDX et de diffraction des rayons X sont regroupés dans le tableau III-6, les photographies MEB sur les figures III-6 (a à e)

Tableau III-6 : Résultats synthétiques des observations MEB, EDX et par diffraction des rayons X réalisées sur les composés trivalents anhydres.

Composé	Grains	Agrégation	Analyse EDX	Structure(s) Identifiée(s) par analyse DRX
Cr_2O_3	- Petits grains de 0,1 à 1 µm - Gros grains ~10 µm)	Peu présente	Chrome	Cr_2O_3
$FeCr_2O_4$	Grains de quelques dizaines de µm	Importante	Fer Chrome	$FeCr_2O_4$ (plus composés d'insertion)
$MnCr_2O_4$	Grains de quelques dizaines de µm	Importante	Manganèse Chrome	$Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ Mn_3O_4
$NiCr_2O_4$	Grains de faible taille quelques µm	Importante	Nickel Chrome	$NiCr_2O_4$
$ZnCr_2O_4$	Grains de quelques dizaines de µm	Importante	Zinc Chrome	$ZnCr_2O_4$ Cr_2O_3 en faible quantité

Les résultats de diffraction des rayons X montrent que la synthèse des chromites de fer et de zinc nous ont conduit à l'obtention de produits de relativement bonne qualité, seule la présence, en faible proportion d'éléments en insertion pour le premier et de Cr_2O_3 pour le second est à déplorer. Dans le cadre de l'analyse du chromite de manganèse, les résultats sont plus mitigés. La présence du spinelle Mn_3O_4 et d'un composé $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ différent de celui attendu est à noter. Cependant, l'impossibilité d'obtenir un composé de meilleure qualité nous à conduit à retenir ce composé sous la dénomination impropre de chromite de manganèse.

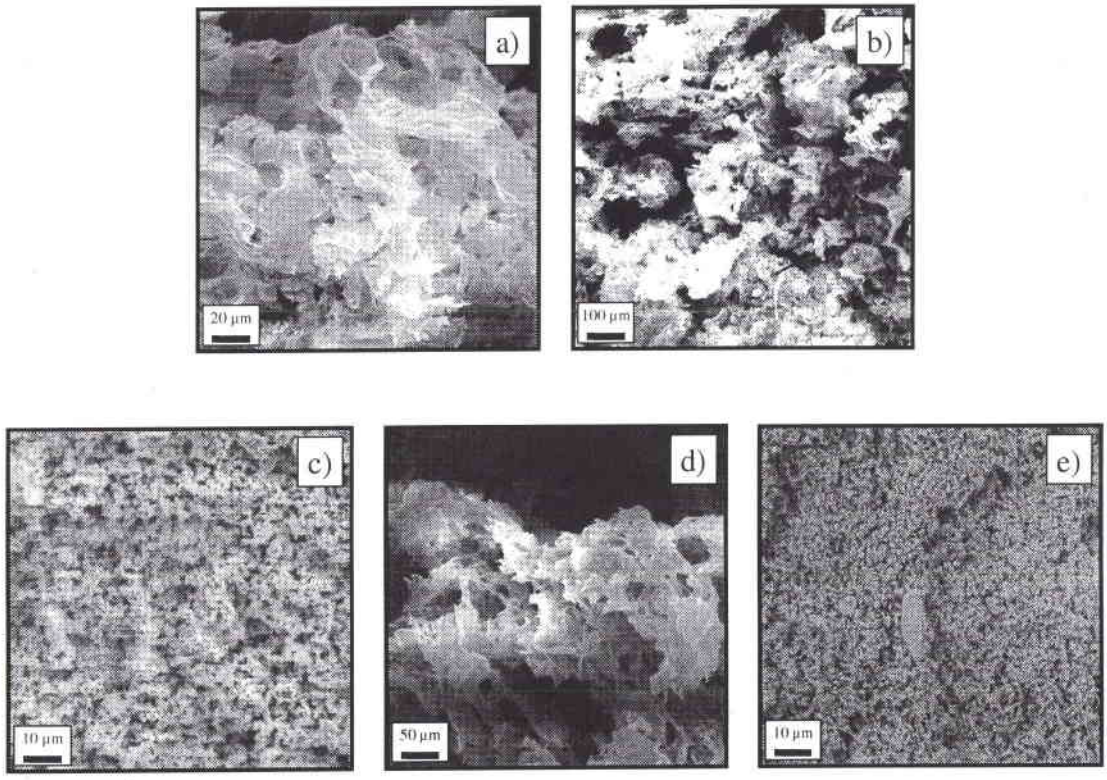


Figure III-6 : Analyse MEB en électrons secondaires des chromites de fer (a), de manganèse (b), de nickel (c) et de zinc (d) et en électrons rétrodiffusés de l'oxyde de chrome trivalent (e).

III-4-2-2 Les composés du chrome trivalent hydratés

L'ensemble des résultats de microscopie électronique à balayage, d'analyse par microsonde et par diffraction des rayons X correspondant à l'analyse des chlorure, nitrate et sulfate de chrome trivalent hydraté est regroupé dans le tableau III-7 et sur les figures III-7-(a à d).

Le caractère trop fortement isolant de ces trois composés, nous a conduit à effectuer une métallisation à l'or pour réaliser les études par microscopie électronique à balayage.

Une analyse thermogravimétrique détaillée, présentée par ailleurs dans le chapitre IV, nous a permis d'identifier deux hydrates du sulfate de chrome trivalent, l'un noir $Cr_2(SO_4)_3,12.2H_2O$, l'autre vert $Cr_2(SO_4)_3,11.25H_2O$. Chacun d'eux, conduit, après mise sous vide à une pression de 1 pascal, à un composé $Cr_2(SO_4)_3,10H_2O$, qui se déshydrate ensuite lors de la montée en

température de façon différente ; Le premier perdant 6 puis 4 molécules d'eau, le second 5 puis 5.

Tableau III-7 : Résultats synthétiques des observations MEB, EDX et par diffraction des rayons X réalisées sur les composés trivalent hydratés.

Composé	Grains	Agrégation	Analyse EDX	Structure(s) Identifiée(s) par DRX
$CrCl_3,6H_2O$	Gros grains (10 à 50 µm)	Très importantes unités de 250 µm	Chlore Chrome	$[Cr(H_2O)4Cl_2]Cl, 2H_2O$
$Cr(NO_3)_3,9H_2O$	Gros grains ~50 µm de forme arrondie	Importante : tous les grains sont soudés	Chrome	$Cr(NO_3)_3,9H_2O$
$Cr_2(SO_4)_3,xH_2O$	Gros grains de plusieurs mm	Aucune	Soufre Chrome	Non cristallin

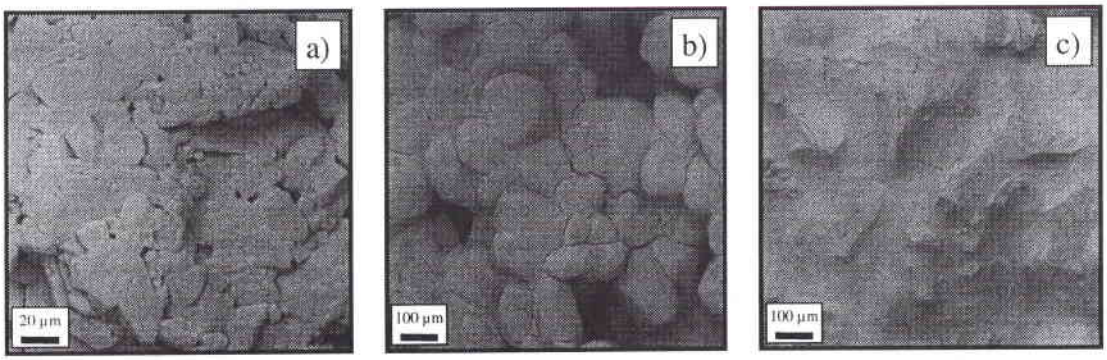


Figure III-7 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés des chlorure (a), nitrate (b) et sulfate (c) hydratés du chrome trivalent après métallisation à l'or.

III-5 Conclusion

L'analyse de ces composés standard par microscopie électronique couplée à l'analyse EDX nous a permis :

- de déterminer et de comparer la granulométrie et la topographie ;
- d'identifier la nature des polluants lorsqu'ils sont présents.

De nombreux composés ont des morphologies très voisines et se présentent sous forme de petits grains de faible granulométrie, de quelques dixièmes de micromètres à quelques micromètres, plus ou moins agglomérés. D'autres se présentent sous forme de gros grains,

atteignant parfois 100 ou 200 µm de diamètre et peuvent être isolés ou bien soudés entre eux. Il apparaît clairement que chaque composé possède des caractéristiques morphologiques et granulométriques qui lui sont propres, même si parfois elles sont très proches dans certains cas : par exemple la structure en rose des sables du chromate de calcium et du chromate de zinc. Les chromites de fer, de manganèse et de zinc présentent la particularité d'avoir une structure très poreuse et d'être très finement divisés. Enfin, les derniers possèdent des structures plus imposantes, leur surface ayant une rugosité plus ou moins marquée.

Pour finir, le contrôle des synthèses que nous avons mises en place a pu être réalisé à l'aide des techniques de microscopie électronique par balayage, de microsonde X et de diffraction des rayons X. A l'exception du chromite de manganèse, les chromates et chromites synthétisés correspondent aux composés attendus et présentent une pureté acceptable (supérieure à 95%).

Références bibliographiques

[1] Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome XIV, Masson, Paris, (1957)

[2] G. Henrich, Zeitschrift fur Electrochemie, 58 (1954) 183

[3] R. G. Darrie, W. P. Doyle, I. Kirkpatrick, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 979

[4] B. Authenrieth, Ber., 34 (1904) 3882

[5] F. Schröder, Ann. Chem., 174 (1874) 249

[6] S. Sundar Manoharan, N. R. S. Kumar, K. C. Patil, Mat. Res. Bull., 25 (1990) 731

[7] R. Stollé, Chem. Ber., 40 (1907) 1505

Chapitre IV

Caractérisation des composés de référence par spectrométrie de masse

Chapitre IV Caractérisation des composés de référence par spectrométrie de masse

IV-1 Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude des composés de référence que nous avons retenus dans le cadre de ce travail. La caractérisation de l'ensemble de ces composés a été effectuée à l'aide des techniques TOF-LMMS et LA-FTICRMS dans les deux modes de détection (positif et négatif).

Les longueurs d'onde utilisées correspondent en analyse TOF-LMMS, à une raie de résonance du chrome (357,89 nm) pour améliorer la sensibilité de la détection en ions positifs et en analyse FTICRMS à la troisième harmonique d'un laser Nd-YAG (355 nm). L'obtention des empreintes spectrales pour l'ensemble des composés standard est réalisée sous une irradiance comprise entre 2.10^7 et 6.10^7 W/cm^2 en analyse TOF-LMMS et dans une gamme d'irradiance généralement comprise entre 10^7 et 5.10^8 W/cm^2 lorsque les expérimentations sont menées à l'aide de la microsonde laser FTICRMS.

Plus que le catalogue des résultats obtenus, ce quatrième chapitre consistera en une approche critique des empreintes spectrales observées à l'aide des deux techniques de spectrométrie de masse employées. Cette démarche apportera d'une part, les premiers éléments pour la compréhension générale des mécanismes de formation des agrégats ionisés minéraux par ablation/ionisation laser et d'autre part, les bases pour l'établissement d'un protocole de différenciation des degrés d'oxydation du chrome par spectrométrie de masse.

La différence de conception des deux microsondes laser utilisées, en transmission pour la technique TOF-LMMS et en réflexion pour la LA-FTICRMS et la différence de délai entre la formation et la détection des ions entre ces deux techniques, moins de 100 µs pour la première et quelques dizaines de millisecondes pour la seconde, nous permettra de mettre en évidence, d'une part la stabilité relative des ions et d'autre part les différences de cinétique de formation.

L'analyse dans un premier temps des chromates alcalins puis des chromates alcalino-terreux et du chromate de plomb nous renseignera sur la corrélation qui existe entre la nature du contre ion du chromate et l'empreinte spectrale obtenue. D'autre part, l'importance de la taille du cation sur l'évolution des empreintes spectrales à l'intérieur de chacune de ces deux séries sera démontrée.

L'analyse des oxydes de chrome trivalent et hexavalent suivie de celle des sulfates et des nitrates de chrome III, nous conduira à montrer les possibilités de la technique LA-FTICRMS dans la différenciation des degrés d'oxydation + III et + VI du chrome. D'autre part, cette partie de l'étude nous permettra d'évaluer l'importance de la formation de petites molécules gazeuses, produites durant l'ablation laser, dans les processus de formation des agrégats ionisés. L'examen des chromites de métaux de transition retenus, composés trivalent anhydres, clôturera ce quatrième chapitre.

Pour faciliter la compréhension de ce chapitre et dans un soucis de clarté, l'ensemble des spectres de masse relatifs à ces composés standard ne sera pas présenté dans le texte, néanmoins une base de donnée complète est disponible en annexe A.

De la même façon, à l'exception de la présentation des résultats concernant l'étude des chromates alcalins et alcalino-terreux, où les empreintes TOF-LMMS et FTICRMS constitueront deux parties distinctes de ce manuscrit, les résultats obtenus par ces deux techniques concernant les autres composés de référence seront regroupés et discutés simultanément. Seule une distinction entre les empreintes en mode de détection positif et négatif sera effectuée.

IV-2 Analyse des chromates alcalins

IV-2-1 Etude en mode de détection positif

IV-2-1-1 Etude par microsonde laser à temps de vol (TOF-LMMS)

L'analyse des chromates de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium et de césium en mode de détection positif par TOF-LMMS conduit à la détection de nombreux ions (figure IV-1). Ils peuvent être décrits à l'aide de la formule générale $M_nCr_xO_y^+$ (n = 1 à 5, x = 0 à 3 et y = 0 à 9). En fait, les ions induits par ablation/ionisation laser des chromates alcalins peuvent être répartis en trois séries.

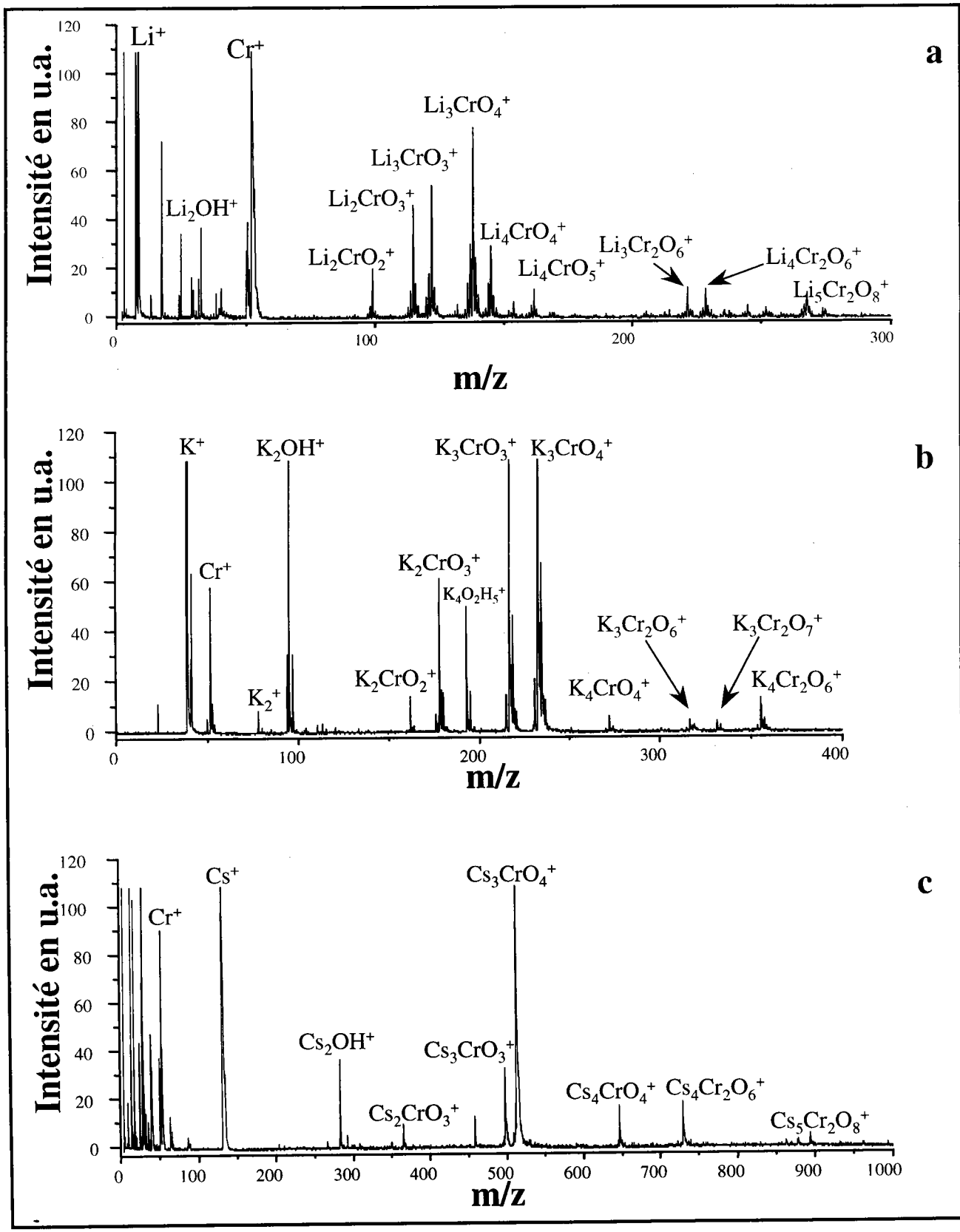


Figure IV-1 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs des chromates de lithium (a), de potassium (b) et de césium (c).

La première correspond aux ions ne contenant que des atomes alcalins et des atomes d'oxygène. L'adduit d'atome d'hydrogène sur ces structures ioniques est également souvent observé. Les ions de cette série peuvent de façon générale être notés $M_xO_y(H)^+$. L'ion le plus représentatif de cette série correspond à l'entité M_2OH^+ où M désigne l'atome alcalin.

Les structures contenant les trois atomes chrome–alcalin–oxygène, appelées agrégats mixtes oxygénés composent les seconde et troisième séries.

Les agrégats ionisés ne contenant qu'un atome de chrome, sont pour l'ensemble des chromates alcalins étudiés, les ions les plus intensément détectés. Ils peuvent être décrits à l'aide des deux formules $(MO)_nCr^+$ et $(MO)_nCrO^+$ où n peut prendre des valeurs comprises entre 2 et 4. Cependant quel que soit le chromate alcalin étudié, l'agrégat mixte oxygéné détecté de façon majoritaire est l'ion $M_3CrO_4^+$. Cette série d'agrégat, à l'inverse de la suivante a déjà été observée et décrite dans la littérature [1-4].

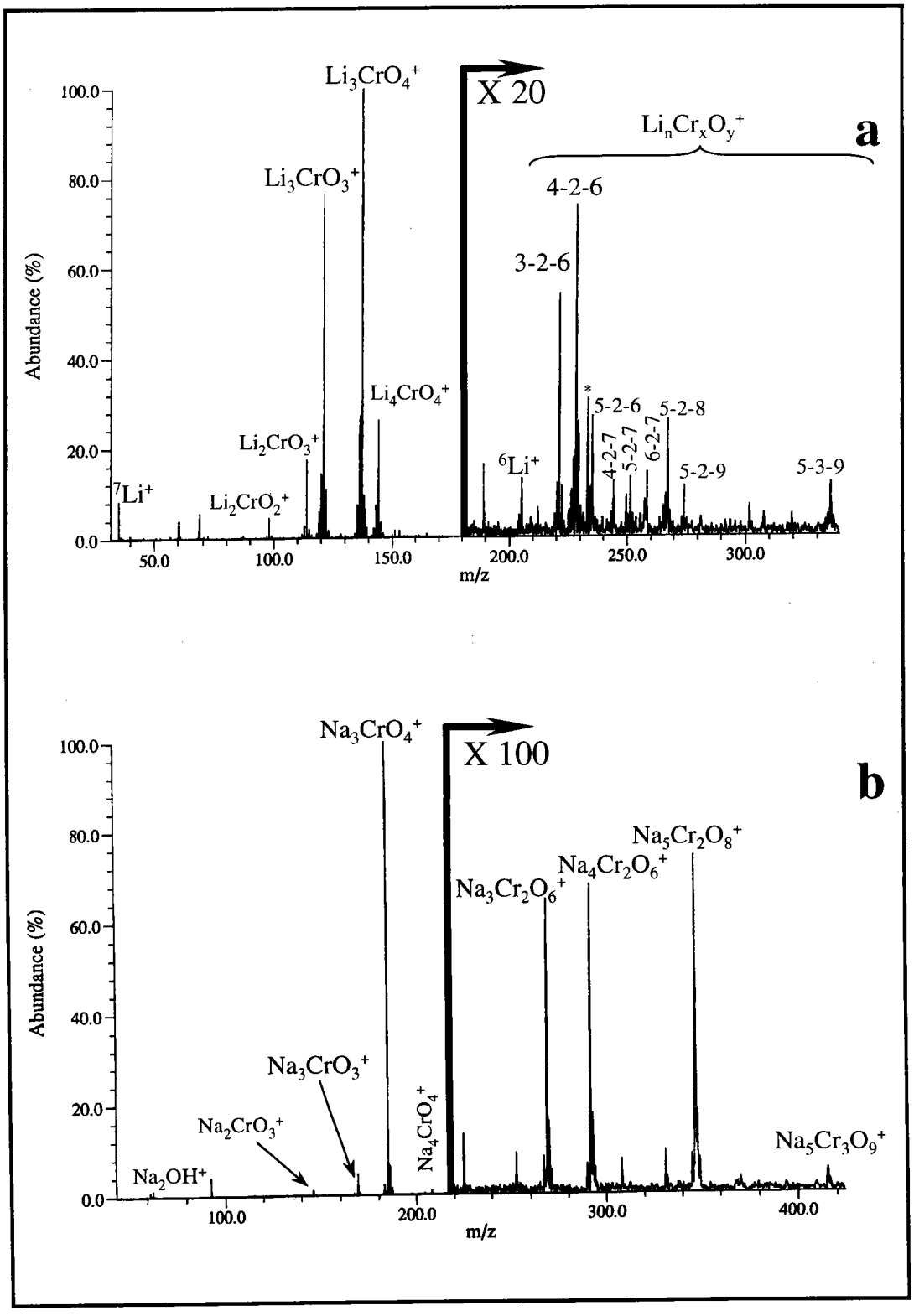
La dernière série d'agrégats mixtes oxygénés observé regroupe les ions qui possèdent dans leur structure deux ou trois atomes de chrome. Ils peuvent être décrits par les deux formules suivantes : $(CrO_2)_m(MO)_nCr^+$ et $(CrO_2)_m(MO)_nCrO^+$ avec m = 1 ou 2 et n = 3 à 5. Les agrégats ionisés les plus intenses de cette dernière famille correspondent, pour l'ensemble des chromates alcalins, aux structures $M_4Cr_2O_6^+$ et $M_5Cr_2O_8^+$. Néanmoins, dans le cadre de l'étude du chromate de potassium, la seconde de ces structures n'est que très faiblement détectée.

IV-2-1-2 Etude par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS)

Les spectres de masse en mode de détection positif obtenus dans l'analyse par FTICRMS confirment les études effectuées par spectrométrie de masse à temps de vol (figure IV-2). La similitude du comportement de l'ensemble des chromates alcalins est vérifiée. Chaque composé conduit en effet, à l'observation d'une empreinte spectrale comparable à celle des quatre autres chromates alcalins.

A l'exception des ions alcalin–oxygène $M_xO_y(H)^+$ de la première série, les agrégats ionisés détectés à l'aide des techniques TOF-LMMS et FTICRMS sont identiques.

La distribution relative des agrégats mixtes oxygénés subit d'importantes modifications lorsque l'on compare les empreintes spectrales obtenues à l'aide de ces deux techniques. La plus importante correspond à une augmentation significative de l'intensité de l'ion $M_3CrO_4^+$.



Voir légende page 120.

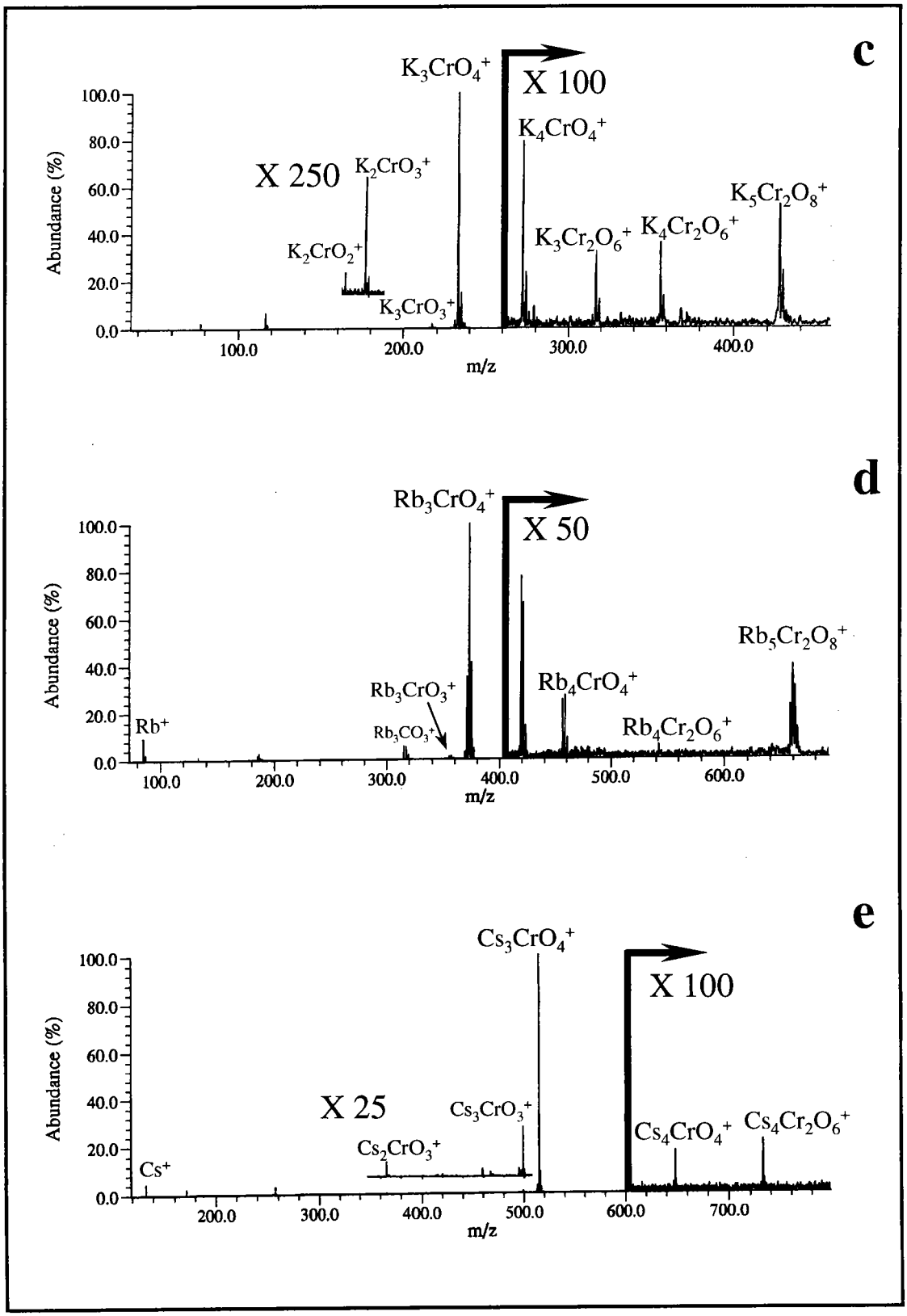


Figure IV-2 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des chromates de lithium (a), de sodium (b), de potassium (c), de rubidium (d) et de césium (e) à une irradiance de l'ordre de 5.10^7 W/cm^2.

A l'exception des résultats obtenus dans l'étude du chromate de lithium, l'intensité relative des autres ions $M_xCr_yO_z^+$ ne correspond plus, sur les empreintes spectrales FTICRMS qu'à quelques pour cents de l'intensité de l'ion $M_3CrO_4^+$. Il faut également noter, dans le cadre de l'analyse FTICRMS des chromates de lithium et de sodium, la présence de deux ions supplémentaires de faible intensité, à forte irradiance : les ions $LiCrO_2^+$ et $NaCrO_2^+$ (figure IV-3).

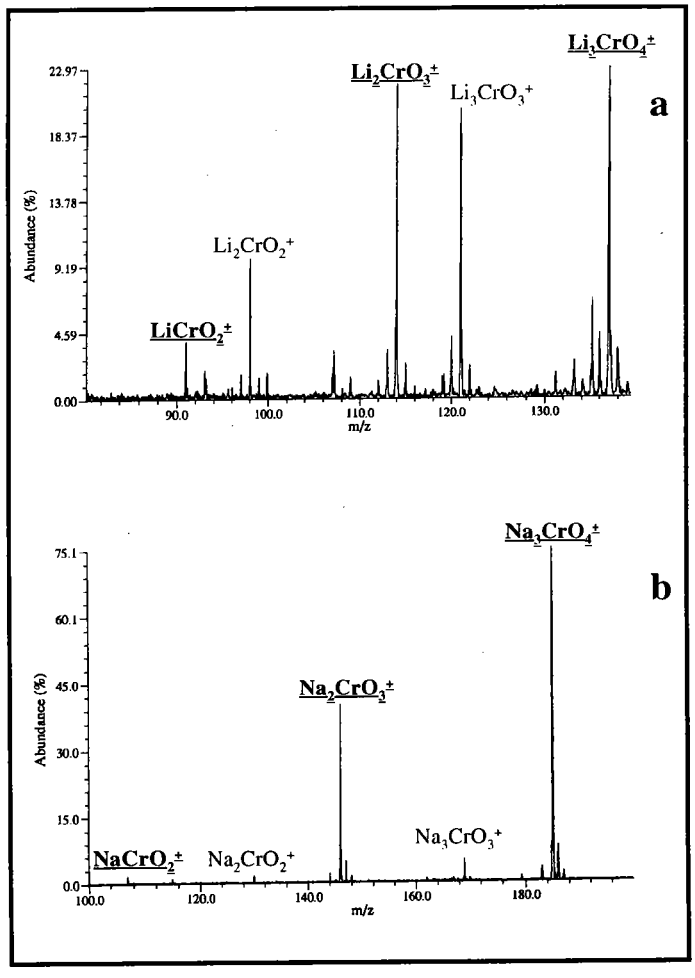


Figure IV-3 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs du chromate de lithium (a) et du chromate de sodium (b) à une irradiance de ~$2,2.10^9$ W/cm^2

De plus, l'évolution de l'empreinte spectrale obtenue en FTICRMS pour l'ensemble de ces cinq composés montre une forte corrélation entre le comportement des chromates alcalins et la taille du contre ion du chromate. En effet, l'importance de l'ion $M_3CrO_4^+$ croit avec le rayon ionique de l'ion alcalin alors que dans le même temps le nombre d'agrégats mixtes oxygénés diminue. Ce nombre passe ainsi de 13 pour le chromate de lithium à 7 pour les chromates de rubidium et de césium. L'évolution du nombre d'agrégats de la troisième série

(possédant plus d'un atome de chrome dans leur structure) est encore plus significative leur nombre passant de 7 à 2 pour les chromates de lithium et de césium respectivement (figure IV-2-a et IV-2-e).

Ces observations doivent être mises en relation avec la diminution de l'électronégativité de l'atome alcalin lorsque l'on passe du lithium au césium. Cette évolution peut être interprétée comme une augmentation de leur affinité vis à vis de l'oxygène et traduite dans une certaine mesure par l'évolution de l'enthalpie de formation des monoxydes MO en phase gazeuse (tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Enthalpie de formation des monoxydes MO*g* à 298 K et électronégativité selon Pauling et selon Sanderson des éléments alcalins et alcalino-terreux.

Elément	Electronégativité selon Pauling [a]	Electronégativité selon Sanderson[b]	Enthalpie de formation de MO_g en kJ/mol à 298 K[c]
Lithium	0,98	0,89	84,10
Sodium	0,93	0,56	83,68
Potassium	0,82	0,45	71,13
Rubidium	0,82	0,31	n.d.[d]
Césium	0,79	0,22	62,76
Magnésium	1,31	1,32	58,15
Calcium	1,00	0,95	43,93
Strontium	0,95	0,72	-13,39
Baryum	0,89	0,68	-123,80
Chrome	1,66	1,66	188,28[e]
Oxygène	3,44	3,65	-

[a] D'après A.M. James and M.P. Lord, Macmillan's Chemical and Physical Data, Macmillan, London, UK,1992. [b] D'après J.E. Huhcey, E.A. Keiter and R.L. Keiter, Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity 4th edition, Harper Collins, New-York, USA, 1993. [c] D'après Chase M.W. Jr, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998. [d] Pas de données disponibles. [e] Les enthalpies de formation de CrO_2 et de CrO_3 à 298K sont respectivement égales à –75,31 et à –292,88 kJ/mol (d'après c).

L'augmentation de l'affinité de l'alcalin pour l'oxygène induit au sein du nuage gazeux, lors de l'ablation laser, une diminution de la production d'espèces chromées oxygénées au profit de structures alcalines oxygénées. Ceci explique la faible abondance des agrégats ionisés fortement chromés dans l'étude des chromates de rubidium et de césium. De plus, l'augmentation du rayon de l'atome alcalin conduit à un accroissement de sa polarisabilité (tableau IV-2) et donc à une augmentation du moment dipolaire des sous unités MO. De plus en plus polaires, celles-ci possèdent, au niveau de l'oxygène, une charge effective (également appelée charge partielle) de plus en plus négative. Elles voient ainsi, leur affinité pour l'atome

de chrome chargé positivement augmenter de façon importante lorsque l'on passe du lithium au césium.

Tableau IV-2 : Polarisabilité des éléments alcalins et alcalino-terreux.

Elément	Polarisabilité[a,b]	Elément	Polarisabilité[a,b]
Lithium	24,3[c]	Magnésium	10,6[c]
Sodium	23,6[c]	Calcium	22,8[c]
Potassium	43,4[c]	Strontium	27,6[d]
Rubidium	47,3[c]	Baryum	39,7[d]
Césium	59,3[c]	Oxygène	0,802[c]

[a] D'après Miller T.M. and Bederson B Adv. At. Mol. Phys. 13, 1977, 1 [b] Exprimé en 10^{-24} cm^3. [c] Précision ± 2%. [d] Précision ± 8%

Ces deux explications sont en fait complémentaires. La première traduit la plus grande production d'espèces alcalines oxygénées, la seconde permet, quant à elle, d'établir l'augmentation relative de la stabilité et donc de la production d'agrégats ionisés ne possédant qu'un atome de chrome dans leur structure lorsque la taille de l'alcalin augmente.

La figure IV-2a présente en outre, un spectre de masse typiquement obtenu dans l'étude du chromate de lithium par LA-FTICRMS. Les ions $^6Li^+$ et $^7Li^+$ apparaissent à des masses m/z respectivement égale à 204,889 et 34,92. Ils subissent en fait, un phénomène de repliement de fréquence ou "foldover". Les ions possédant un rapport masse sur charge inférieure à 18 sont, avec un instrument équipé d'un aimant à 3,04 teslas, soumis à ce phénomène par non respect du critère de Nyquist (ou critère d'échantillonnage). La « fréquence effective » mesurée correspond alors à une combinaison de la fréquence vraie et de la fréquence d'échantillonage [5] (voir chapitre II page 74).

En première analyse, l'étude comparative des chromates alcalins par TOF-LMMS et LA-FTICRMS permet de mettre en évidence la forte stabilité des ions $M_3CrO_4^+$, M désignant l'alcalin. La conception d'une expérience FTICRMS est en effet à même de nous renseigner sur la stabilité relative des différents ions produits lors de l'interaction entre le faisceau laser et l'échantillon étudié. Le temps nécessaire à l'obtention d'un spectre de masse entre l'impact laser (formation des ions) et leur détection permet typiquement la dissociation des ions les moins stables [6]. La partition des résultats obtenus grâce à ces deux techniques peut donc être prise, en partie, comme révélatrice d'une différence de stabilité des différents agrégats ionisés induits par ablation/ionisation laser. En effet, alors que seules quelques dizaines de

microsecondes sont requises pour l'obtention d'un spectre TOF-LMMS, un temps 1000 fois plus important, de l'ordre de quelques dizaines demillisecondes est nécessaire entre la formation des ions sous l'effet de l'impact laser et leur détection lors une analyse LA-FTICRMS.

Cette différence de délai entre ionisation et détection conduit à une dissociation plus grande des espèces les moins stables lorsque la technique LA-FTICRMS est employée. Cette augmentation de l'intensité de l'ion $M_3CrO_4^+$ peut également être révélatrice d'une cinétique de formation plus lente de cet ion si on la compare à celle des autres ions observés sur le spectre de masse.

IV-2-2 Etude en mode de détection négatif

IV-2-2-1 Etude par microsonde laser à temps de vol (TOF-LMMS)

Les spectres de masse en ions négatifs des chromates alcalins obtenus par TOF-LMMS conduisent comme en mode de détection positif à l'observation d'un comportement identique pour l'ensemble de ces cinq composés (figure IV-4).

Deux séries d'agrégats ionisés sont détectées.

La première de faible intensité conduit à des agrégats ionisés spécifiques du chromate étudié. Ils peuvent être décrits à l'aide de la formule générale $M_nCr_xO_y^-$ avec n = 1 à 3 et y = 4 à 9. Une augmentation de l'electronégativité de l'alcalin conduit à une formation plus importante de ce type d'ions (accroissement de leur intensité relative).

La seconde est uniquement constituée d'agrégats ionisés chrome–oxygène $Cr_xO_y^-$ (x = 1 à 3 et y = 2 à 9). Alors que l'intensité de l'ion CrO_2^- est toujours inférieure à celle de l'ion CrO_3^- pour l'ensemble de ces composés, des disparités apparaissent dans la distribution des agrégats de seconde génération $Cr_2O_y^-$ (y = 4 à 6). En effet, contrairement à ce que l'on observe sur l'empreinte spectrale du chromate de lithium où l'intensité des ions $Cr_2O_4^-$, $Cr_2O_5^-$ et $Cr_2O_6^-$ croit dans cet ordre, le profil de ces ions s'inverse lorsque le chromate de césium est étudié. Cette évolution doit, comme en mode de détection positif, être mis en relation avec l'augmentation de l'affinité de l'alcalin pour l'oxygène lorsque sa taille augmente.

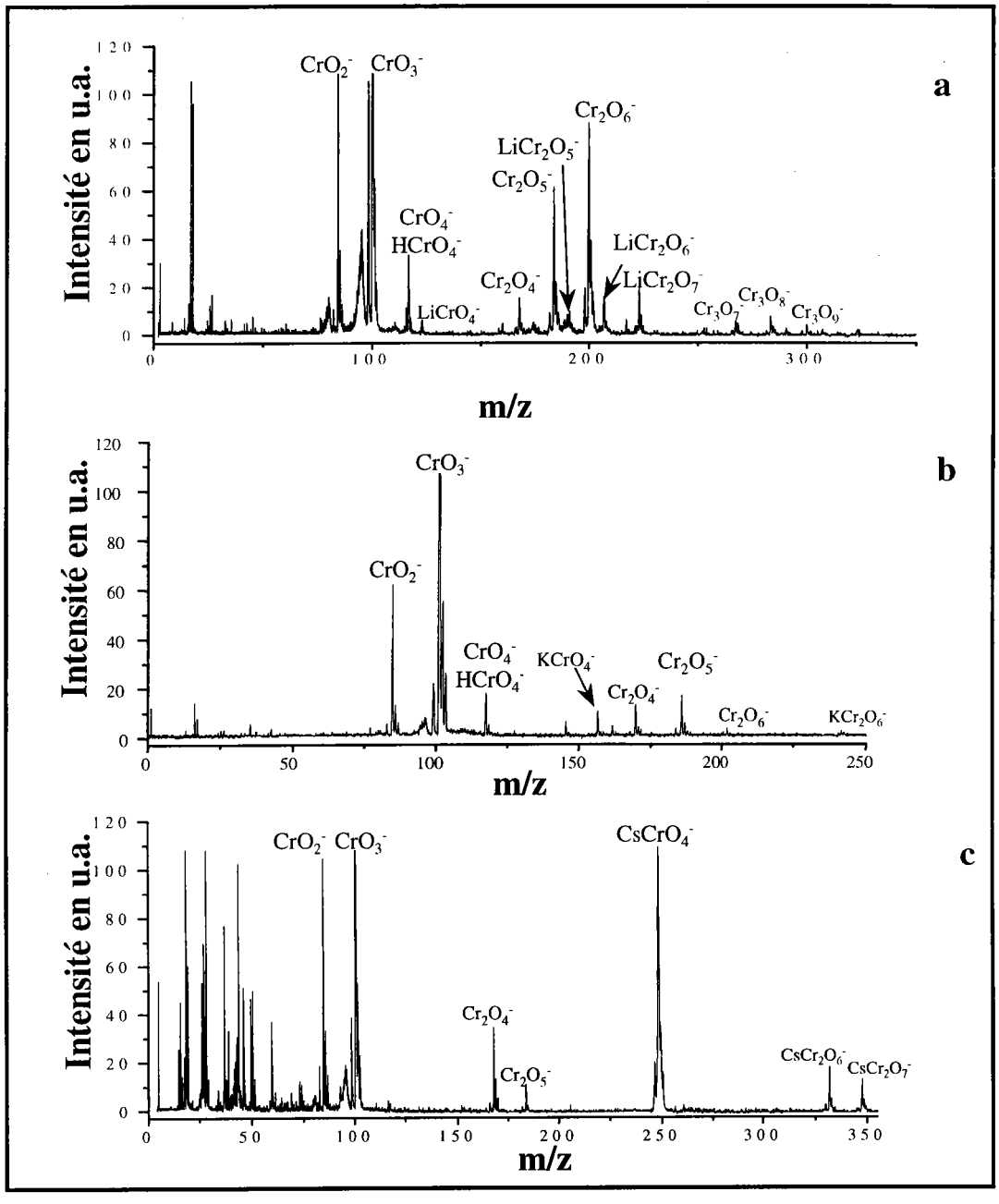


Figure IV-4 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions négatifs des chromates de lithium (a), de potassium (b) et de césium (c).

IV-2-2-2 Etude par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS)

Les deux types d'ions détectés sur les spectres TOF-LMMS ($Cr_xO_y^-$ et $M_nCr_xO_y^-$), le sont également par FTICRMS (figure IV-5). L'abondance des agrégats mixtes oxygénés ne représente là encore qu'une faible part des ions observés sur les spectres de masse obtenus après ablation/ionisation laser des chromates alcalins.

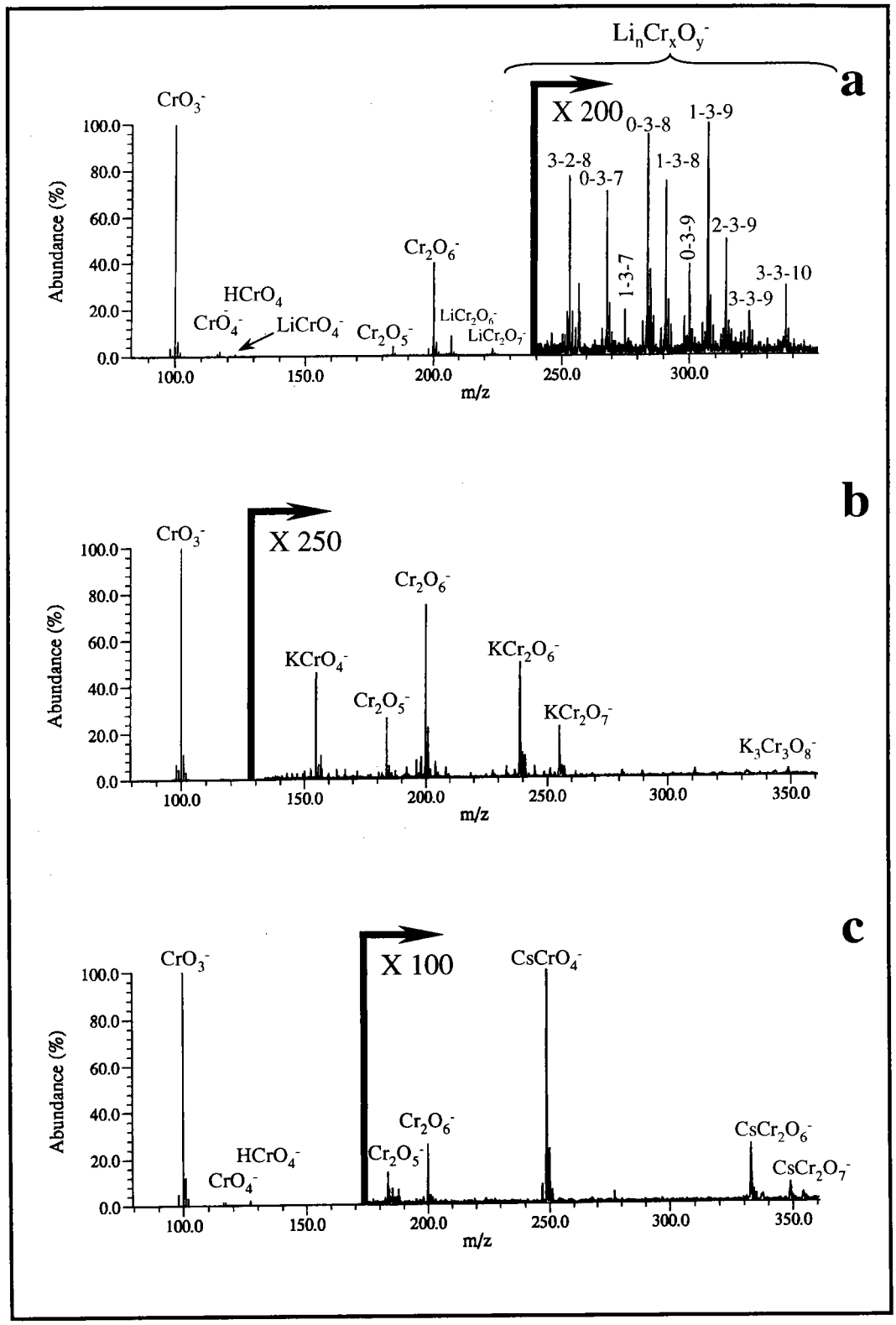


Figure IV-5 : Empreintes spectrales FT-ICR-MS en ions négatifs des chromates de lithium (a), de potassium (b) et de césium (c).

Cependant, de nombreuses modifications quant à la distribution relative des ions formés ont lieu lorsque les chromates alcalins sont successivement analysés par TOF-LMMS et par FTICRMS. Ainsi, l'intensité relative de l'ion CrO_2^- diminue fortement lorsque l'analyse est

menée par FTICRMS. Des considérations de stabilité expliquent, comme en mode de détection positif ces différences. Il a été en effet prouvé, expérimentalement et théoriquement, que l'ion CrO_2^- est moins stable que l'ion CrO_3^- [4].

D'autre part, contrairement aux résultats TOF-LMMS, aucune évolution dans la distribution des agrégats de la seconde génération : $Cr_2O_4^-$, $Cr_2O_5^-$ et $Cr_2O_6^-$ n'est observée lorsque les cinq chromates alcalins sont étudiés, même si l'on observe une baisse significative de leur intensité lorsque la taille de l'alcalin augmente. Cet appauvrissement de l'empreinte spectrale est également sensible au niveau des agrégats mixtes oxygénés. A une irradiance de 5.10^7 W/cm^2, moins l'atome alcalin est électronégatif et plus le nombre d'ions $M_nCr_xO_y^-$ est faible (tableau IV-3).

Tableau IV-3 : Ions mixtes alcalin-chrome-oxygène détectés en mode positif par analyse FTICRMS à une irradiance de 5.10^7 W/cm^2 dans le cadre de l'étude des cinq chromates alcalins.

Composé	Li_2CrO_4	Na_2CrO_4	K_2CrO_4	Rb_2CrO_4	Cs_2CrO_4
Agrégat					
$MCrO_4^-$	11,1%±3,1%	4,9%±0,5%	45,6%±4,2%	39,2%±6,2%	81,1%±8,2
$MCr_2O_5^-$	9,1%±1,6%	-	-	-	-
$MCr_2O_6^-$	51,1%±5,4%	66,8%±2,7%	31,9%±3,3%	40,2%±3,3%	13,5%±6,8%
$MCr_2O_7^-$	13,1%±4,6%	17,7%±2,4%	19,8%±1,5%	7,3%±3,3%	5,4%±1,6%
$MCr_3O_7^-$	2,6%±0,8%	-	-	-	-
$MCr_3O_8^-$	2,6%±0,7%	1,4%±0,2%	-	-	-
$MCr_3O_9^-$	1,3%±0,5%	-	-	-	-
$M_2Cr_2O_7^-$	-	0,8%±0,1%	-	-	-
$M_2Cr_3O_8^-$	2,1%±0,6%	-	-	-	-
$M_2Cr_3O_9^-$	1,9%±0,8%	1,2%±0,5%	-	-	-
$M_3Cr_2O_8^-$	2,8%±0,7%	5,9%±0,8%	2,6%±0,9%	13,2%±3,8%	-
$M_3Cr_3O_9^-$	1,0%±0,6%	-	-	-	-
$M_3Cr_3O_{10}^-$	1,2%±0,5%	1,5%±0,4%	-	-	-

La première valeur mentionnée dans chaque colonne correspond au rapport de l'intensité absolue de l'ion sur la somme des intensité absolues des ions mixtes $M_xCr_xO_y^-$. La seconde est égale à l'écart type de ce rapport pris sur 20 expériences FT-ICR-MS

On observe ainsi 12 de ces ions pour le chromate de lithium et seulement 3 pour le chromate de césium. L'intensité relative de ces trois derniers agrégats mixtes oxygénés à tendance, dans le même temps, à augmenter.

Cette évolution doit une nouvelle fois être mis en relation avec l'affinité de l'alcalin pour l'oxygène qui augmente lorsque son electronégativité diminue (tableau IV-1). Cette tendance explique la diminution de la production d'espèces purement chromées $Cr_2O_y^-$ (y = 4 à 6) au profit des espèces contenant un atome alcalin : $MCrO_4^-$, $MCr_2O_6^-$ et $MCr_2O_7^-$.

IV-2-3 Conclusion

Globalement, plus la différence d'électronégativité est grande entre le chrome et le métal alcalin, plus la production d'agrégats mixtes oxygénés positifs est importante et plus la production d'agrégats ionisés négatifs purement chromés est faible.

Jörst *et al.* [7] ont montré, dans l'étude d'un mélange NaCl-CsCl en concentration molaire 1000 : 1 par TOF-LMMS, que les ions majoritairement détectés appartenaient à l'empreinte spectrale du chlorure de césium. Expérimentalement, plus la différence d'électronégativité est importante entre l'atome alcalin et l'atome d'halogène et plus les processus de formation des ions sont efficaces. Les résultats obtenus dans le cadre de l'étude systématique des chromates alcalins par FTICRMS sont donc en accord avec ceux de Jörst *et al.* [7] effectués sur la série des halogénures alcalins mais également avec les résultats expérimentaux obtenus plus récemment par Cole *et al.* en ESMS [8]. Ces derniers montrent que dans plusieurs séries d'halogénures alcalin, l'abondance relative des agrégats ionisés augmente avec la taille du cation en mode de détection positif et avec la taille de l'anion en mode de détection négatif, ce qui se traduit dans les deux cas par une augmentation de la différence d'électronégativité entre l'alcalin et l'halogène.

IV-3 Analyse des chromates alcalino-terreux

IV-3-1 Etude en mode de détection positif

IV-3-1-1 Etude par microsonde laser à temps de vol (TOF-LMMS)

L'analyse des chromates de magnésium, de calcium, de strontium et de baryum par microsonde laser à temps de vol conduit à l'observation de deux groupes d'ions (figure IV-6).

Le premier est constitué d'agrégats ionisés également observés dans l'étude des oxydes, nitrates et carbonates de métaux alcalino-terreux [9-12] et regroupe les deux familles d'ions $M(MO)_n^+$ et $(MO)_n^+$. Dépendant de la taille de l'atome alcalino-terreux M, le nombre n varie de 0 à 4. De plus, des ions hydrogénés $(MO)_nH^+$ sont également détectés. Ces derniers ont également été mis en évidence dans l'étude des oxydes alcalino-terreux [13] même après chauffage de l'échantillon pour en éliminer toute l'eau absorbée [12]. Ils sont également

détectés de façon systématique dans l'analyse des nitrates de magnésium, de calcium, de strontium et de baryum. L'adduit d'un proton H^+ conduirait, selon certains auteurs, à une stabilisation de la structure ionique [12].

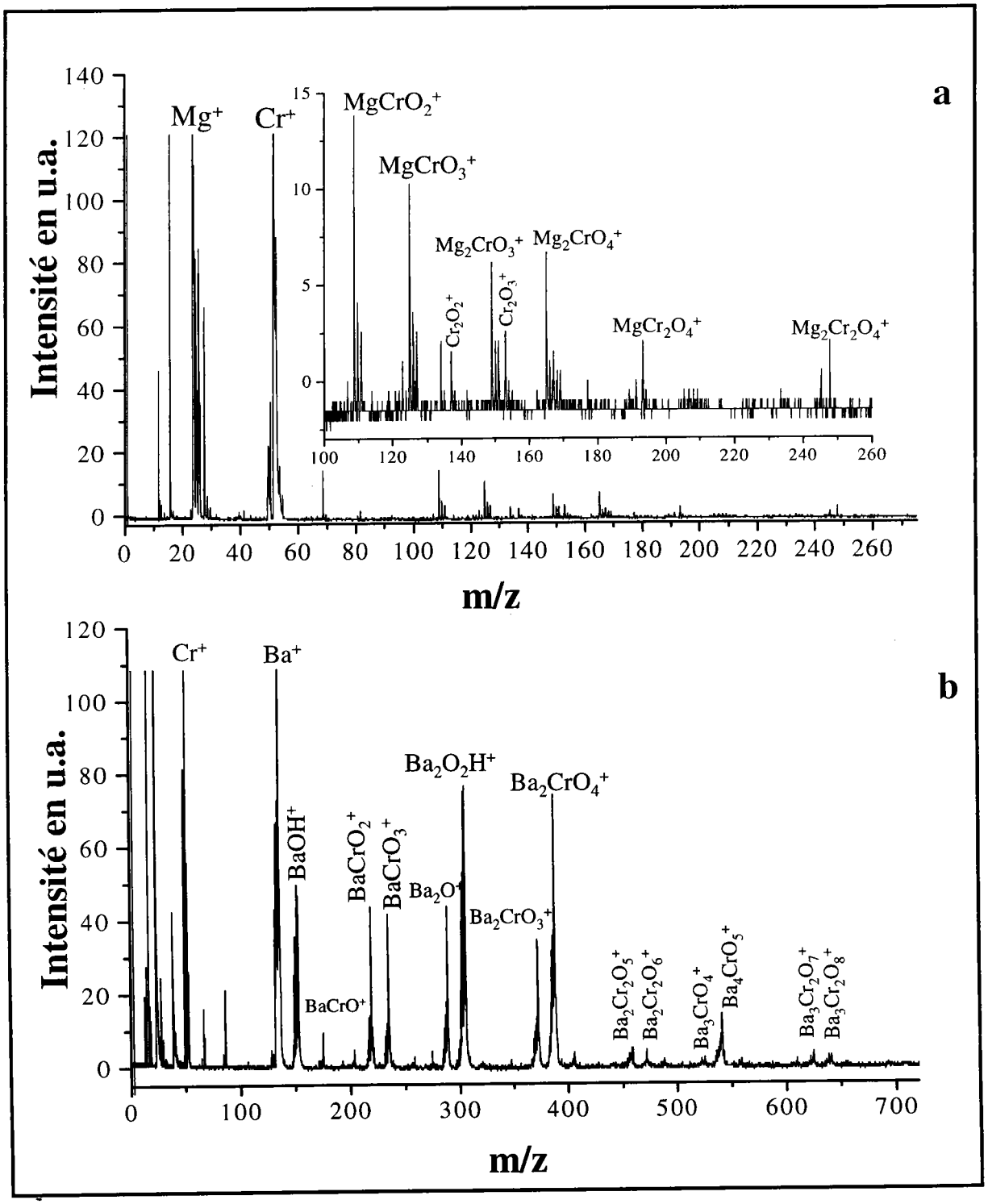


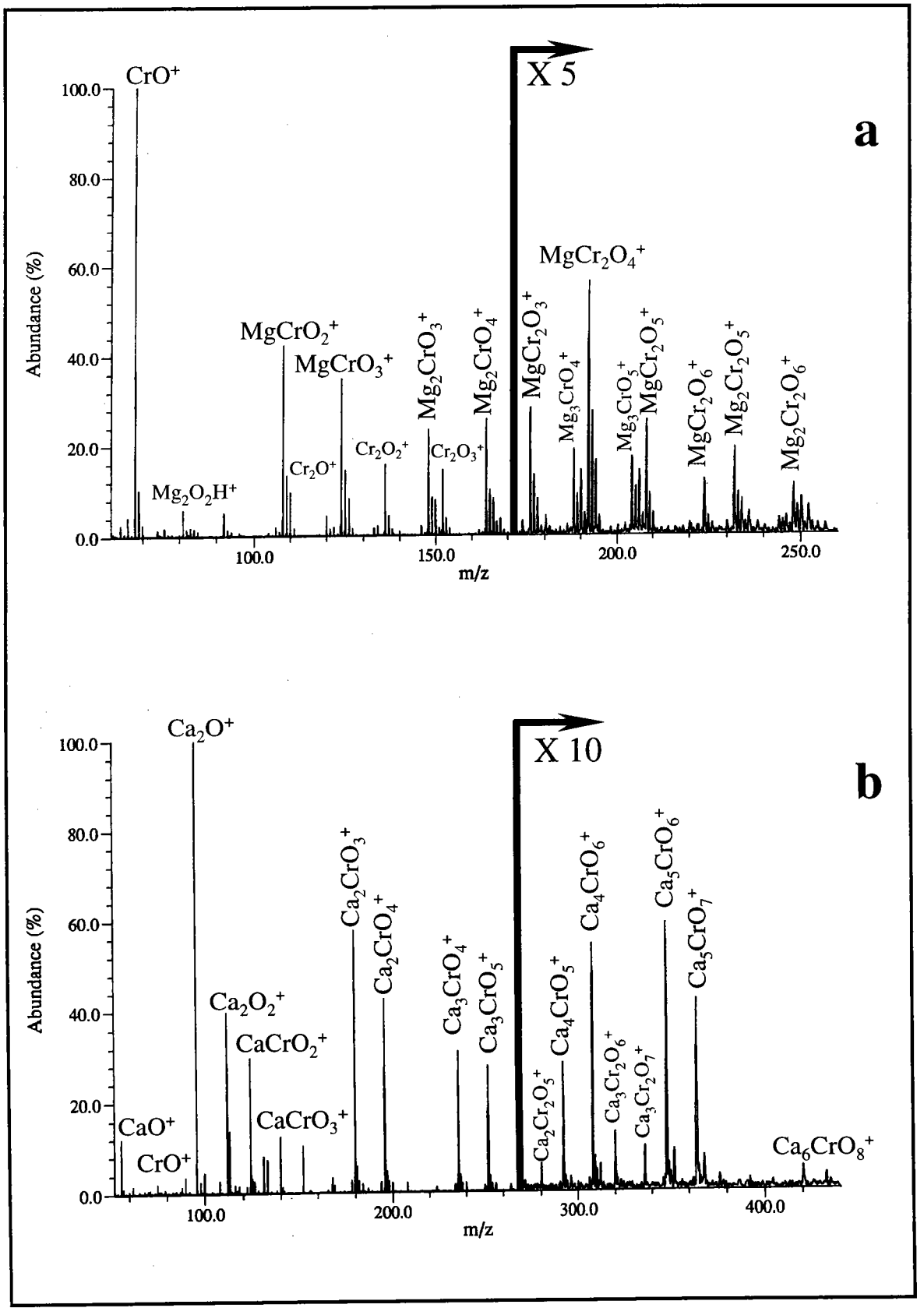
Figure IV-6 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs des chromates de magnésium (a) et de baryum (b).

Au côté de ce premier groupe d'agrégats ionisés, un second constitué uniquement d'agrégats mixtes oxygénés est également observé. Selon le nombre d'atomes de chrome dans leur structure, deux familles se distinguent.

La première est constituée des séries $(MO)_nCrO^+$ et $(MO)_nCrO_2^+$ (n= 1 à 4). Elle a déjà été observée dans des études précédentes [1-4].
La seconde est composée de deux séries $(MO)_n(CrO_2)CrO_x^+$ et $(MO)_n(CrO_3)CrO_x^+$ avec x = 1 à 2 et n = 1 à 3, n prenant les valeurs les plus faibles lorsque l'atome alcalino-terreux est le plus petit (magnésium). Cette modification des empreintes spectrales des chromates alcalino-terreux lorsque l'on passe du magnésium au baryum est fortement dépendante de l'affinité de l'alcalino-terreux avec l'oxygène (tableau IV-1) et de sa polarisabilité (tableau IV-2). Les considérations établies dans le cadre de l'étude des chromates alcalins peuvent en effet, être transposées à l'étude des chromates alcalino-terreux.
La similarité des comportements de ces quatre chromates est remarquable, notamment en ce qui concerne les chromates de calcium, de strontium et baryum.
Quelques modifications interviennent néanmoins, dans la distribution relative des ions $(MO)CrO^+$ et $(MO)CrO_2^+$. Si dans le cadre de l'étude des chromates de magnésium et de calcium, l'agrégat ionisé majoritairement détecté est $(MO)CrO^+$, il s'agit du second lorsque l'on étudie des chromates de strontium et de baryum. A l'inverse, pour un nombre de motifs MO supérieure à 2, la structure $(MO)_nCrO_2^+$ est prépondérante pour l'ensemble des chromates alcalino-terreux.

IV-3-1-2 Etude par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS)

La comparaison des spectres obtenus à l'aide des deux techniques de spectrométrie de masse montre une très légère diminution des agrégats oxygénés $M(MO)_n^+$, $(MO)_n^+$ et $(MO)_nH^+$ au profit des agrégats mixtes oxygénés (figure IV-7). Cette diminution est d'autant plus sensible que la taille de l'atome alcalino-terreux augmente. La distribution des agrégats mixtes oxygénés qui constituent l'empreinte spectrale de ces chromates n'est que très faiblement modifiée par l'emploi de l'une ou l'autre des techniques de spectrométrie de masse. Cette constatation traduit une stabilité équivalente de l'ensemble des agrégats mixtes oxygénés induits par ablation/ionisation laser de ces composés.



Voir légende page 132.

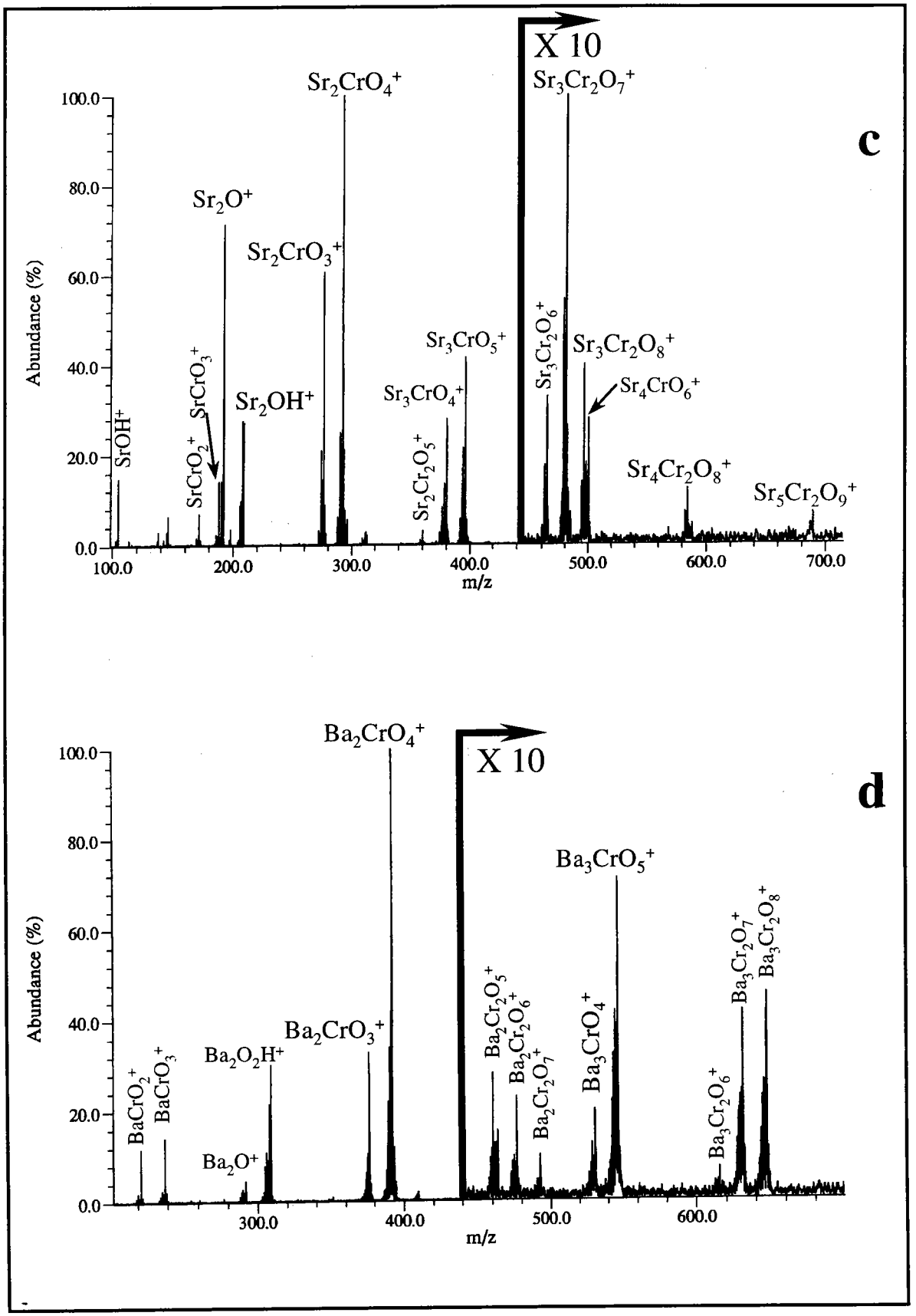


Figure IV-7 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des chromates de magnésium (a), de calcium (b), de strontium (c) et de baryum (d).

D'autre part, la présence d'une série supplémentaire d'agrégats ionisés, faiblement détectée lors de l'analyse TOF-LMMS, est observée de façon plus évidente sur l'empreinte spectrale FTICRMS du chromate de magnésium. Il s'agit des ions Cr_2O^+, $Cr_2O_2^+$ et $Cr_2O_3^+$. L'augmentation du signal de l'ion CrO^+ à la masse 68 ainsi que la diminution du rapport signal/bruit indique une plus faible production d'agrégats mixtes oxygénés au profit des espèces purement chromées comparée à celle qui est observée dans l'étude des autres chromates alcalino-terreux. La différence d'électronégativité selon Pauling entre le chrome et les métaux alcalino-terreux est à même d'expliquer cette évolution. Cette différence (tableau IV-1) est du même ordre pour le calcium (0,66), le strontium (0,71) et le baryum (0,77). A l'inverse, celle-ci est beaucoup plus faible pour le magnésium (0,35). La présence significative d'agrégats oxygénés purement chromés peut donc être expliquée par la faible différence d'affinité des deux métaux (chrome et magnésium) vis à vis de l'oxygène. Celle-ci conduit à la formation dans le nuage gazeux d'une plus grande quantité d'espèces chromées. Plus présentes, celles-ci voient leur importance augmenter dans les processus de formation des ions, ce qui explique d'une part la formation d'agrégats ionisés purement chromés et d'autre part la présence des ions $(MgO)(CrO_2)CrO_x^+$ et $(MgO)(CrO_3)CrO_x^+$ (x = 1 ou 2).

IV-3-2 Etude en mode de détection négatif

IV-3-2-1 Etude par microsonde laser à temps de vol (TOF-LMMS)

Comme dans le cadre de l'analyse des chromates alcalins, l'analyse des chromates alcalino-terreux par TOF-LMMS conduit principalement, figure IV-8 à la détection en ions négatifs d'agrégats ionisés purement chromés $Cr_xO_y^-$ avec (x=1 ou 2 et y = 1 à 6). Quelques agrégats mixtes sont obtenus dans l'étude des chromates de magnésium et de baryum, même si ce dernier conduit à une détection plus importante de ces espèces. En effet, alors que seul l'ion $MgCr_2O_7^-$ est observé dans l'étude du chromate de magnésium, les ions $BaCrO_4^-$, $BaCrO_5^-$, $BaCr_2O_7^-$ et $BaCr_2O_8^-$ sont obtenus avec une intensité significative lors de l'analyse du chromate de baryum.

A la différence du comportement des chromates alcalins en ions négatifs lors des analyses TOF-LMMS, ces quatre chromates adoptent, en ce qui concerne la distribution des ions de seconde génération $Cr_2O_y^-$, la même distribution. Aucune inversion de profil n'est observée, l'ion $Cr_2O_5^-$ étant systématiquement l'agrégat ionisé le plus intensément détecté.

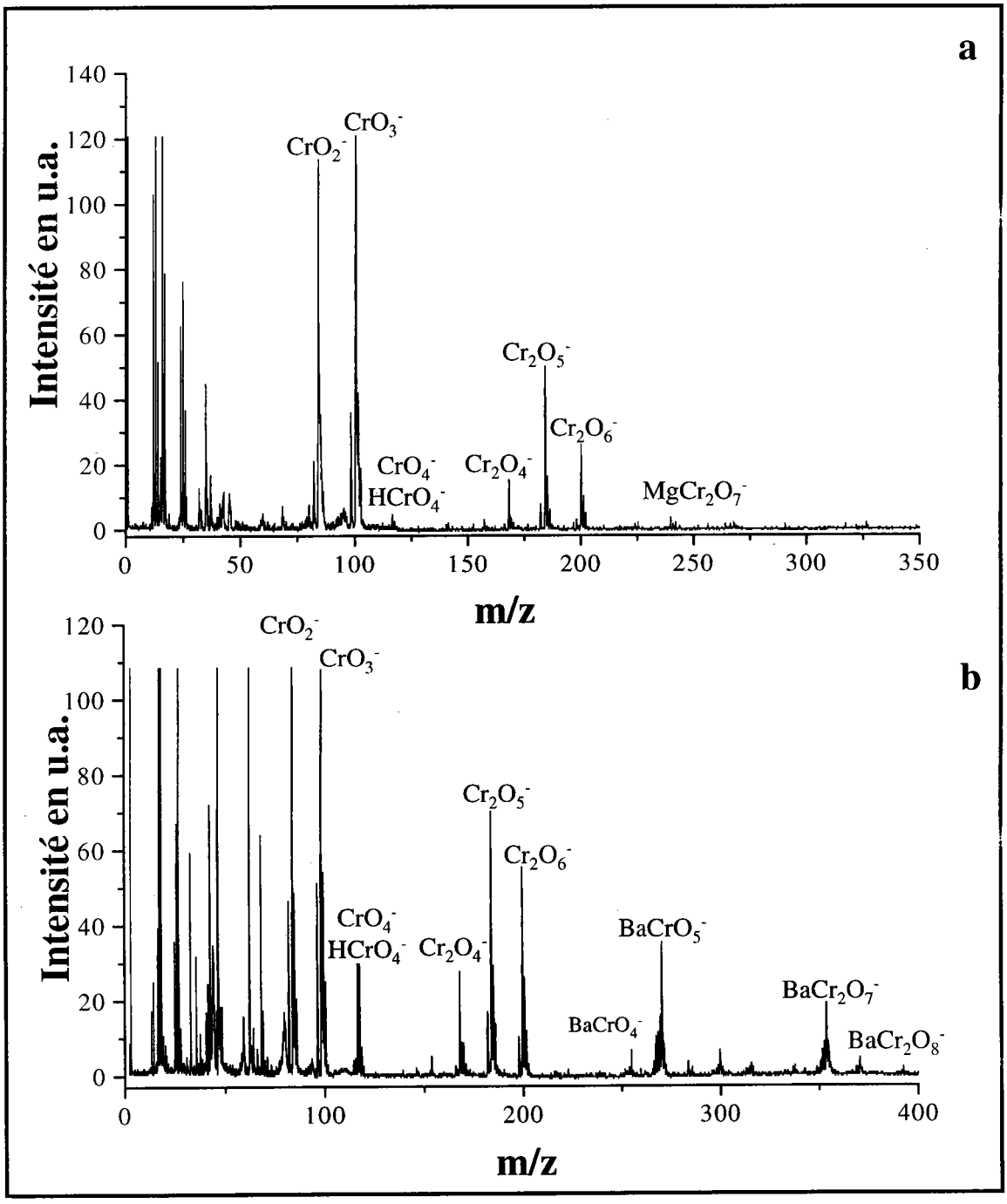


Figure IV-8 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions négatifs des chromates de magnésium (a) et de baryum (b).

IV-3-2-2 Etude par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS)

A la différence des études menées par spectrométrie de masse à temps de vol, seul l'analyse du chromate de magnésium conduit à la formation d'agrégats mixtes alcalino-terreux-chrome-

oxygène. Ceci est certainement à mettre en relation avec une instabilité particulière de ces entités dans le cadre de l'étude du chromate de baryum qui ne permet pas de les observer sur un spectre de masse de résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (figure IV-9).

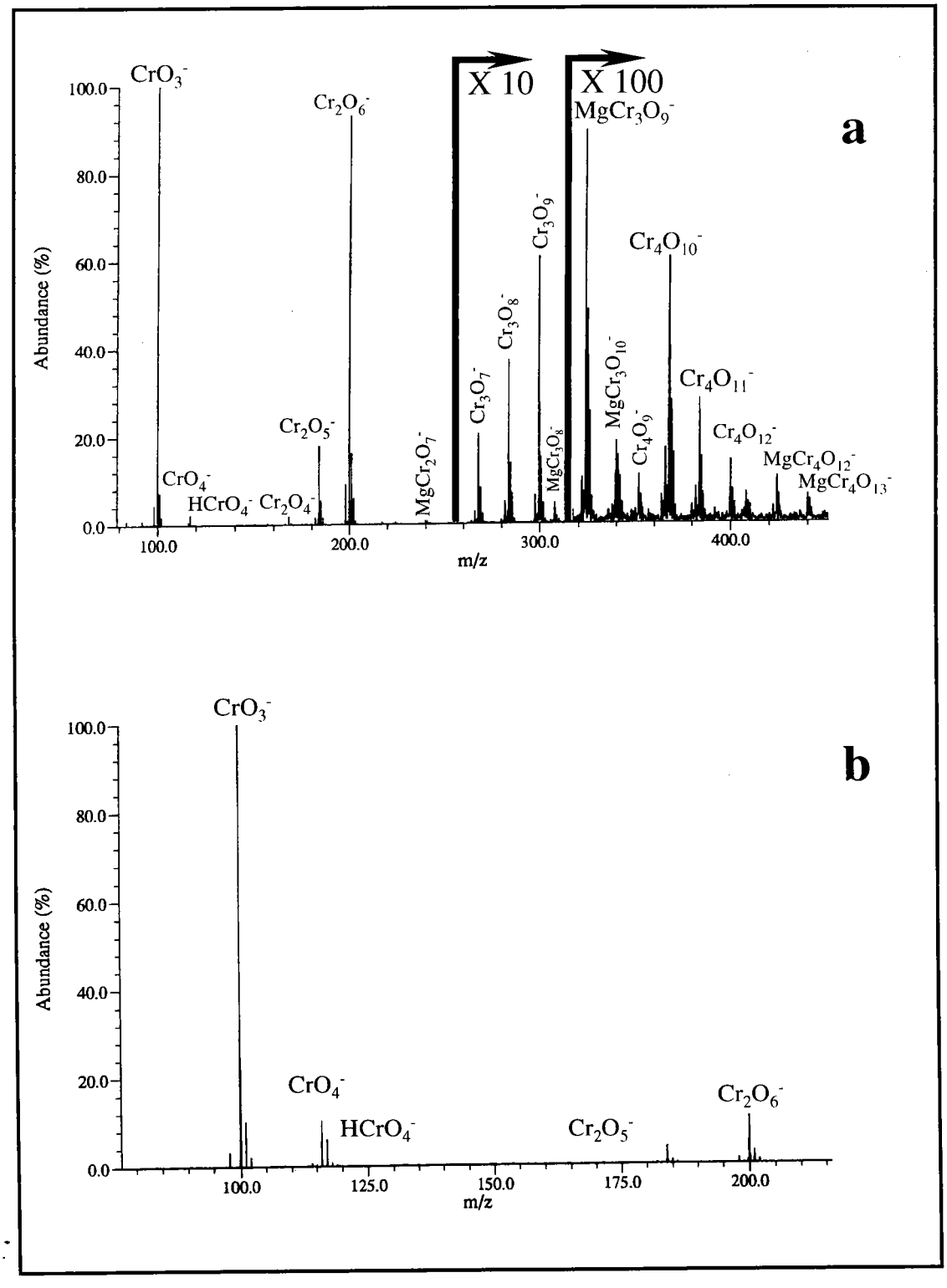


Figure IV-9 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des chromates de magnésium (a) et de baryum (b).

En conséquence, seuls les agrégats $Cr_xO_y^-$ ont été détectés, le nombre de familles mis en évidence diminuant lorsque l'on passe du magnésium au calcium, puis au strontium et enfin au baryum.

L'évolution des ions CrO_2^- et CrO_3^-, lorsque l'on compare les empreintes spectres TOF-LMMS et FTICRMS des alcalino-terreux en mode de détection négatif est, de part la plus faible stabilité de l'agrégat ionisé CrO_2^- [4] identique à celle rencontrée dans l'étude des chromates alcalins. Ce dernier voit son intensité diminuer fortement alors que dans le même temps, l'intensité de l'ion $Cr_2O_5^-$ devient inférieure à celle de l'ion $Cr_2O_6^-$. La simultanéité de ces deux comportements déjà observés dans l'étude des chromates alcalins tend à établir un lien direct entre ces deux familles d'ions et plus particulièrement entre les ions CrO_2^- et $Cr_2O_5^-$.

Enfin, il est intéressant de remarquer la singularité de l'empreinte spectrale du chromate de magnésium. Alors que pour les trois autres chromates alcalino-terreux, seul l'ion CrO_3^- est véritablement détecté de façon intense, le chromate de magnésium conduit à la production importante d'un grand nombre d'autres ions.

IV-3-3 Conclusion

Cette dernière constatation met en exergue l'importance de la différence d'électronégativité du chrome et de contre ion du chromate vis à vis de l'oxygène dans les processus de formation des ions par ablation/ionisation laser. Le rapport de production des espèces oxygénées chromées, d'une part et alcalino-terreuses d'autre part est dépendant de l'affinité du chrome et de l'alcalino-terreux pour l'oxygène (tableau IV-1). Si celle-ci est très proche, cas du chromate de magnésium, un plus grand nombre d'espèces chromées sera produit, ces dernières participeront activement à la formation des agrégats mixtes ionisés tant positifs que négatifs. Dans le cas contraire (calcium, strontium et baryum), un plus grand nombre d'espèces alcalino-terreuses est formé. Le nombre d'agrégats ionisés négatifs purement chromés diminue ainsi que celui des agrégats positifs contenant un nombre important d'atomes de chrome.

D'autre part, l'augmentation progressive de la stabilité des ions $M_2CrO_4^+$ (M = Mg, Ca, Sr et Ba), mise en évidence par l'augmentation progressive de son intensité relative sur les spectres FTICRMS lorsque la taille du contre ion croit, doit également être attribué à un accroissement

de l'énergie de liaison ou de l'ionicité de la liaison métal–oxygène lorsque la polarisabilité du cation augmente (tableau IV-2) [12].

IV-4 Analyse du chromate de plomb et de l'hydroxyde chromate de zinc

IV-4-1 Etude du chromate dplomb

IV-4-1-1 Etude en mode de détection positif

Les analyses FTICRMS effectuées sur le chromate de plomb dépendent largement de l'irradiance utilisée (figure IV-10). A forte et moyenne irradiance (10^8–10^9 W/cm^2), ce sont surtout des agrégats de faibles générations qui sont formés en particulier les ions $PbCrO^+$, $PbCrO^+$, $PbCrO_2^+$ et $PbCrO_3^+$ auxquels s'ajoutent les ions $Pb_2CrO_3^+$ et $Pb_2CrO_4^+$ de la seconde génération et l'ion de troisième génération $Pb_3CrO_5^+$. D'autre part quelques cations oxygénés purement chromés sont détectés avec néanmoins une faible intensité, il s'agit des ions Cr_2O^+, $Cr_2O_2^+$ et $Cr_2O_3^+$ (non montrés). L'empreinte obtenue par TOF-LMMS (figure IV-11) est identique à celle observée dans l'étude du chromate de plomb par FTICRMS (figure IV-10-a) dans ces conditions d'irradiance.

A irradiance plus faible (~2.10^7 W/cm^2), un certain nombre d'autres agrégats ionisés apparaissent. Un comportement similaire à celui rencontré dans le cadre de l'étude des chromates alcalins et alcalino-terreux est alors observé (figure IV-10-b).
En effet, aux côtés des agrégats ionisés ne contenant qu'un atome de chrome qui peuvent être regroupés en deux familles $(PbO)_nCrO^+$ et $(PbO)_nCrO_2^+$ (n variant de 1 à 4), deux nouvelles familles apparaissent. Il s'agit des ions $(PbO)_n(CrO_2)_u(CrO_3)_vCrO^+$ et $(PbO)_n(CrO_2)_u(CrO_3)_vCrO_2^+$, où u+v est rarement supérieur à 2.

D'autre part, la comparaison des résultats obtenus respectivement en analyse TOF-LMMS et FTICRMS permet de mettre en évidence la stabilité de l'ion $Pb_3CrO_5^+$. Il est en effet très abondant lorsque l'analyse du chromate de plomb est effectuée à faible irradiance à l'aide de la technique FTICRMS.

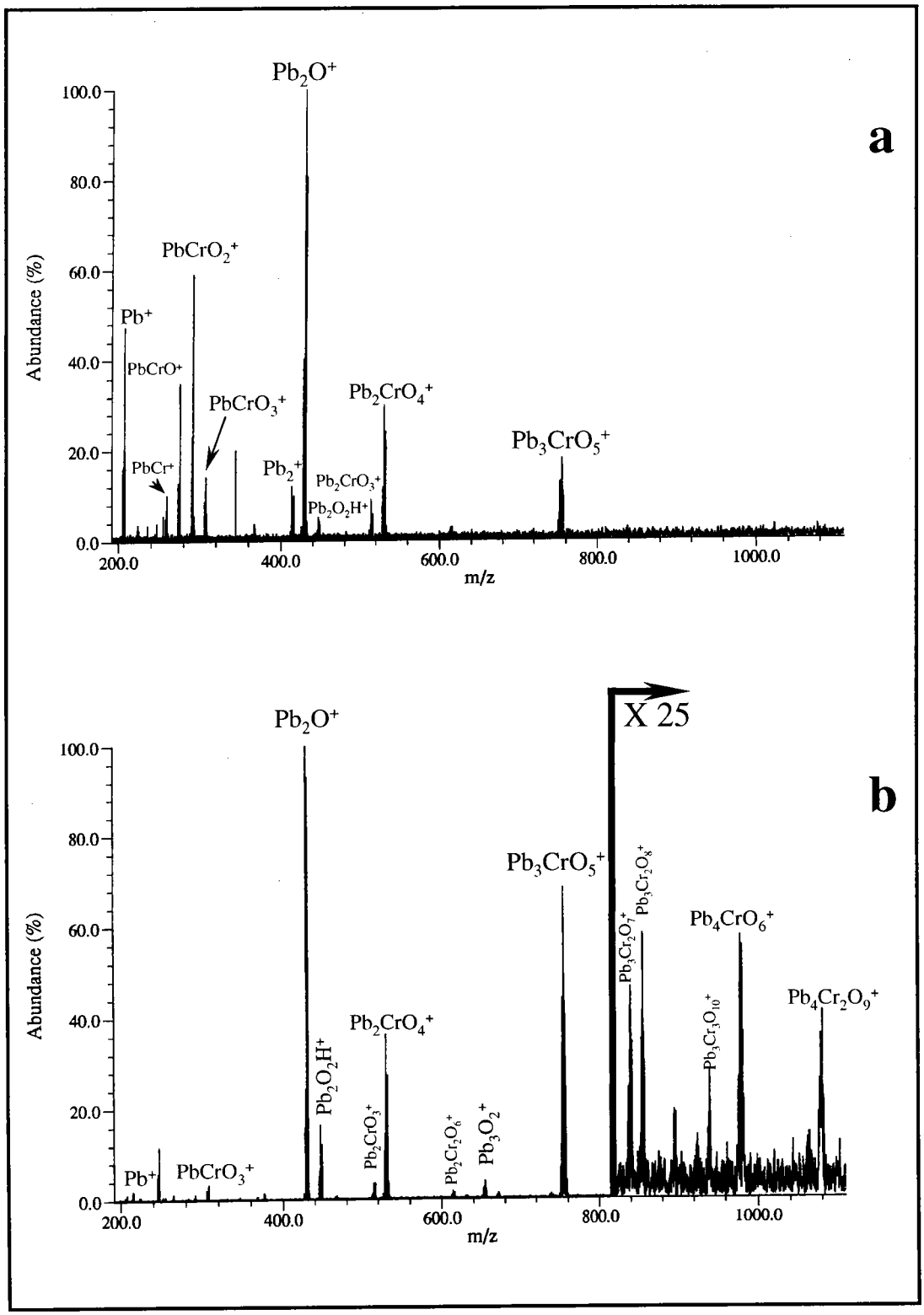


Figure IV-10 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs du chromate de plomb à des irradiances de 6.10^8 W/cm^2 (a) et de 2.10^7 W/cm^2

La disparition des ions $PbCr^+$ et $PbCrO^+$ lorsque l'irradiance diminue, nous indique qu'ils ne sont pas issus des mêmes processus de formation (en particulier par des mécanismes

d'agrégation) que l'ensemble des autres ions. L'ion $PbCrO^+$ ne résulte donc pas de l'adduit de neutres PbO sur l'ion Cr^+. D'autres hypothèses, quant à la formation de ces deux entités, doivent être émises.

Ainsi, la formation de ces ions pourrait être le résultat de réactions ion-molécules entre les ions Cr^+ et CrO^+ (respectivement Pb^+ et PbO^+) avec le neutre PbO (respectivement CrO). La molécule de dioxygène ou l'atome d'oxygène libéré jouant le rôle de tiers corps permettant d'éliminer l'excès énergétique (tant cinétique que ro-vibrationnelle) de l'entité ionique formée, assurant ainsi sa stabilité. Ce type de mécanismes a par ailleurs déjà été démontré au laboratoire dans le cadre de l'étude des oxydes de fer [14] et sera discuté dans le chapitre V.

Au coté des agrégats mixtes oxygénés plomb–chrome, des familles d'ions uniquement constitués d'atomes de plomb et d'oxygène sont également détectées de façon importante quelle que soit l'irradiance utilisée. Il s'agit principalement des ions $(PbO)_nPb^+$ et $(PbO)_nH^+$ également observés dans l'étude d'oxydes et de titanate de plomb par TOF-LMMS réalisée par Chaoui *et al.* [15].

Globalement, le comportement du chromate de plomb en mode de détection positif à faible irradiance se rapproche fortement de celui des chromates alcalino-terreux.

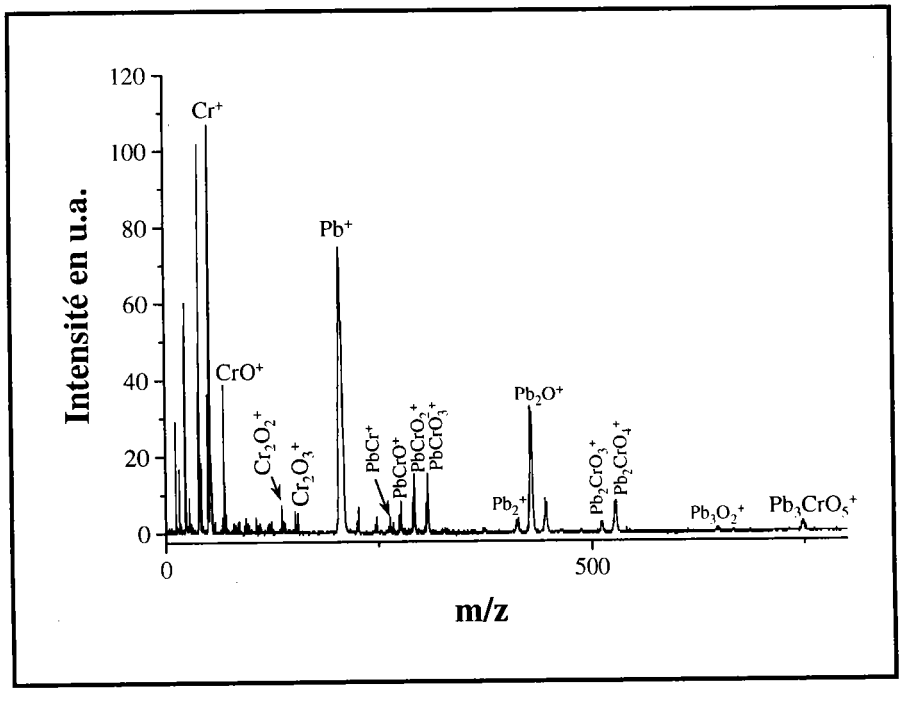


Figure IV-11 : Empreinte spectrale TOF-LMMS en ions positifs du chromate de plomb à une irradiance de 4.10^7 W/cm^2

IV-4-1-2 Etude en mode de détection négatif

Les agrégats majoritaires observés sur l'empreinte spectrale du chromate de plomb (figure IV-12) sont majoritairement les agrégats ionisés $Cr_xO_y^-$, x = 1 à 4 et y = 1 à 11 tant en analyse TOF-LMMS que FTICRMS. A leur coté, on détecte un certain nombre d'agrégats mixtes caractéristiques, en particulier, les ions $PbCrO_4^-$, $PbCr_2O_7^-$ et $PbCr_3O_9^-$. Ceux-ci ne sont obtenus que dans des conditions douces d'irradiance. Au dessus de 5.10^8 W/cm^2, seuls les agrégats purement "chromés" sont détectés. Cependant, même dans les conditions les plus favorables, ces agrégats mixtes ne sont détectés qu'avec une très faible intensité.

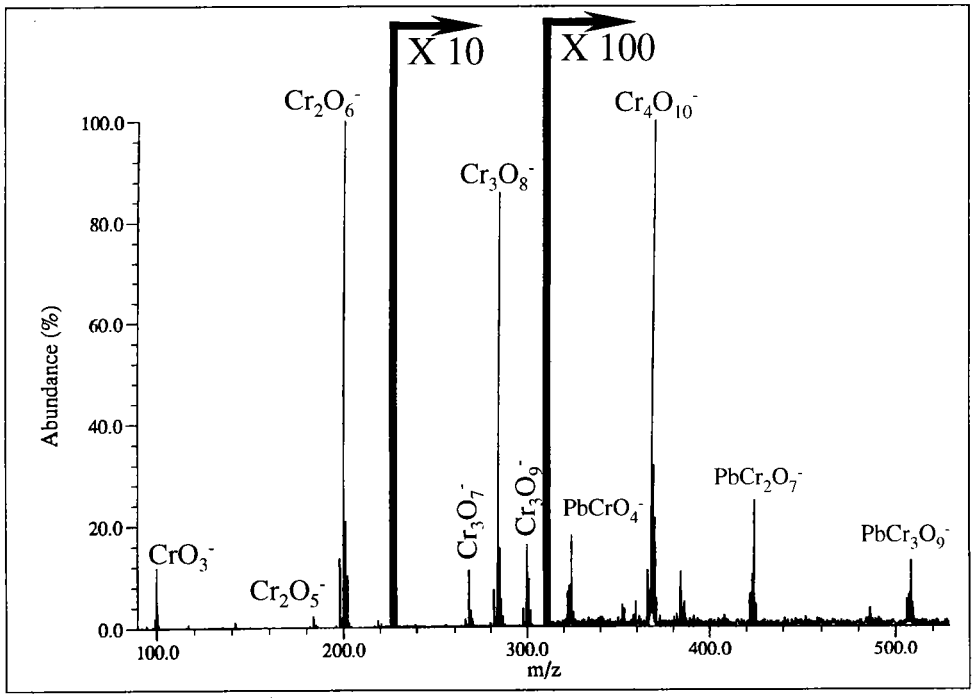


Figure IV-12 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs du chromate de plomb à une irradiance de 2.10^7 W/cm^2.

IV-4-1-3 Conclusion

La similitude des résultats obtenus par Chaoui *et al.* [15] dans le cadre de l'analyse du titanate de plomb par TOF-LMMS et du chromate de plomb dans le cadre de cette étude est en tout point remarquable. Le comportement de ces deux composés est en effet identique. Le mode de détection positif se caractérise dans les deux cas par une importante production d'agrégats mixtes plomb–oxygène–titane (respectivement chrome) et une faible détection d'agrégats ionisés $Ti_xO_y^+$ respectivement $Cr_xO_y^+$.

A l'inverse, le mode de détection négatif se caractérise par une intense formation d'agrégats $Ti_xO_y^-$ (respectivement $Cr_xO_y^-$) et une faible abondance des agrégats mixtes oxygénés. Cette comparaison permet ainsi de mieux comprendre l'influence respective des trois entités de systèmes ternaires Pb–M–O, M désignant le métal de transition (Ti ou Cr). En mode de détection négatif, seuls les ions $(MO_y)_n(MO_z)^-$ sont détectés, les nombres y et z étant fortement dépendant de la nature de M (y = 2 et z = 1 à 3 pour le titane ; y = 2 ou 3 et z = 2 ou 3 pour le chrome).

En mode de détection positif, les agrégats ionisés détectés appartiennent aux familles $(PbO)_nMO_y^+$, la valeur de y étant là aussi intimement liée à la nature de M (y = 0 à 2 pour le titane ; y = 1 ou 2 pour le chrome).

Globalement, le plomb conditionne la nature des empreintes spectrales, le métal M le rapport métal/oxygène à l'intérieur des agrégats ionisés.

IV-4-2 Etude de l'hydroxychromate de zinc : $Zn_2(OH)_2CrO_4$

IV-4-2-1 Etude en mode de détection positif

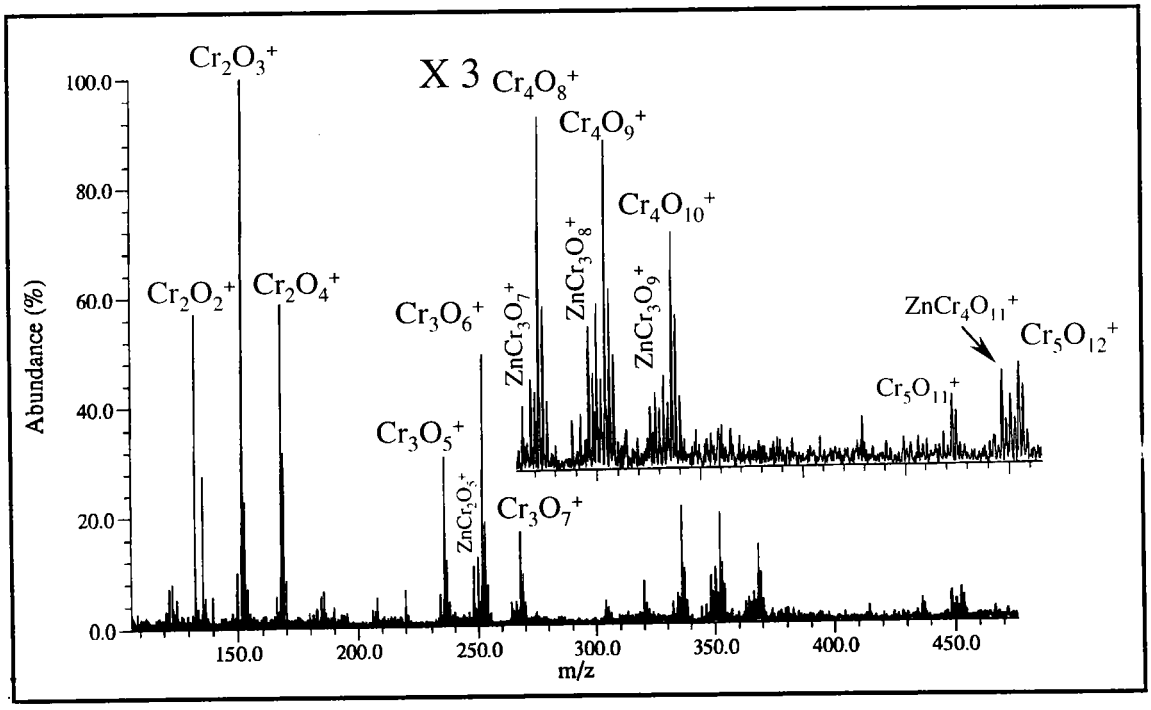


Figure IV-3 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs de l'hydroxychromate de zinc $Zn_2(OH)_2CrO_4$

L'empreinte spectrale relative à l'hydroxy-chromate de zinc, figure IV-13, se démarque fortement de celles de l'ensemble des autres chromates étudiés.

En effet, alors que pour tous les autres chromates la présence importante d'agrégats mixtes oxygénés a été mise en évidence, l'empreinte spectrale de l'hydroxychromate de zinc est dominée par les agrégats ionisés $Cr_xO_y^+$ (x = 1 à 5 et y = 1 à 12). Cependant, la présence d'ions peu intenses du type $ZnCr_xO_y^+$ (x = 1 à 4 et y = 1 à 11) assure son identification. Les empreintes obtenues par TOF-LMMS et FTICRMS sont en tout point comparables. La meilleure sensibilité et la possibilité d'effectuer des accumulations de spectres permettent cependant d'obtenir quelques agrégats de taille supérieure lorsque cette dernière technique est employée.

IV-4-2-2 Etude en mode de détection négatif

Les agrégats majoritaires observés sur l'empreinte spectrale de l'hydroxychromate de zinc correspondent à des ions purement chromé (figure IV-14). Ils sont en effet du type $Cr_xO_y^-$, x = 1 à 4 et y = 1 à 11 tant en analyse TOF-LMMS que FTICRMS.

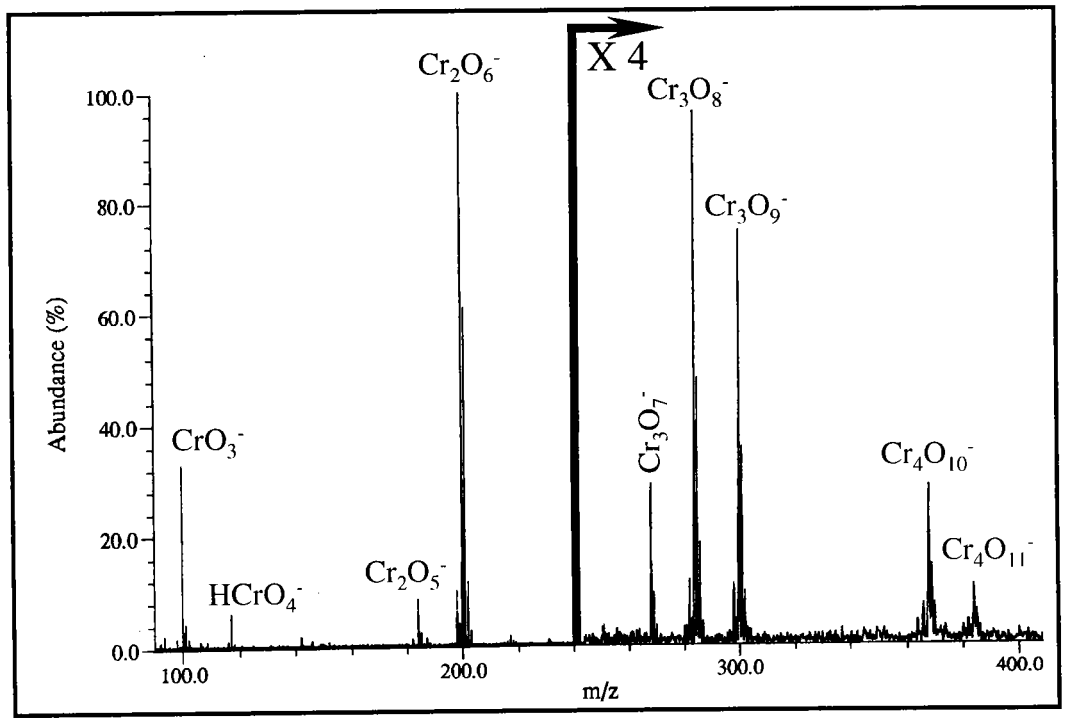


Figure IV-14 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs de l'hydroxychromate de zinc à une irradiance de 9.10^7 W/cm^2.

L'étude de l'hydroxy-chromate de zinc conduit également, à l'observation de deux ions caractéristiques, que sont $ZnCr_2O_7^-$ et de $ZnCr_2O_8^-$. Il faut cependant noter que ces derniers ne sont détectés qu'en très faible abondance et contrairement à ce qui est observé dans l'analyse du chromate de plomb uniquement à forte irradiance. Enfin, la présence de groupements hydroxyls dans la structure de ce composé explique la formation abondante des ions $HCrO_4^-$ et $H_2Cr_2O_7^-$.

IV-4-2-3 Conclusion

L'empreinte spectrale de l'hydroxychromate de zinc en mode de détection négatif est remarquable. Alors que dans le cadre de l'étude des autres chromates, la formation d'agrégats ionisés $Cr_xO_y^-$ de haute masse n'était que faiblement observée, l'empreinte spectrale de ce composé révèle la présence importante de ce type d'entités. Cette constatation doit être mise en relation avec les résultats que Freiser *et al.* ont obtenu dans l'étude de mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde d'argent [16].

L'analyse de l'oxyde d'argent AgO seul ne conduit qu'à des agrégats ionisés de taille relativement faible (jusqu'à Ag_3O^+). A l'inverse, l'étude du mélange des deux oxydes (AgO et ZnO) assure la détection d'ions argent–oxygène de haute masse (jusqu'à Ag_9O^+) alors qu'aucun agrégat ionisé contenant des atomes de zinc n'est détecté. Cet effet est attribué par Freiser *et al.* [16] à l'inertie de l'atome de zinc en phase gazeuse du fait de sa configuration électronique $3d^{10}4s^2$ et aux rapides réactions par transfert de charge auquelles conduit l'ion Zn^+. Les atomes et les espèces neutres du zinc produits au sein du nuage gazeux après l'ablation ionisation laser joueraient le rôle de troisième corps. L'excès d'énergie des agrégats ionisés argent–oxygène serait éliminé par collision avec les espèces du zinc, ce qui assurerait leur stabilisation. D'autre part, la présence de ZnO conduirait également à des effets de matrice induisant la réduction artificielle de l'irradiance à la surface de l'échantillon.

La présence d'espèces neutre du zinc au sein du nuage gazeux après l'ablation/ionisation de l'hydroxychromate de zinc, pourrait de la même façon conduire à une stabilisation plus importante des agrégats de haute masse par élimination de l'énergie ro-vibrationnelle en excés.

IV-5 Analyse des oxydes de chrome trivalent et hexavalent.

IV-5-1 Etude en mode de détection positif

Les empreintes spectrales obtenues par microsonde laser FTICRMS sont sensiblement similaires à celles obtenues par TOF-LMMS pour ces deux oxydes. En effet, on observe, figure IV-15, la formation d'un nombre plus important d'agrégats ionisés après l'irradiation de l'oxyde de chrome hexavalent comparé à ce que l'on obtient dans l'étude de l'oxyde trivalent. Dans les deux cas, les agrégats ionisés produits correspondent à des structures $Cr_xO_y^+$, cependant alors que x varie de 1 à 3 et que y est compris entre 0 et 4 pour le sesquioxyde de chrome, x et y peuvent atteindre les valeurs 6 et 14 respectivement lors de l'ablation/ionisation de l'oxyde de chrome hexavalent à 355 nm.

De plus, les agrégats de seconde génération (x>1) sont nettement moins intenses sur l'empreinte spectrale du chrome trivalent en FTICRMS. Des rapports d'intensité des pics différentes au niveau de cette famille nous permettent de distinguer ces deux oxydes.

L'agrégat Cr_2^+, obtenu dans l'analyse de Cr_2O_3 par TOF-LMMS et par FTICRMS est spécifique à l'oxyde trivalent. La différenciation des deux oxydes est également possible grâce à la détection d'agrégats ionisés de haute masse en ce qui concerne l'oxyde hexavalent et à la valeur du rapport d'intensité des ions $Cr_2O_2^+$ et $Cr_2O_3^+$. La valeur de ce rapport est de l'ordre de 0,2 pour l'oxyde trivalent alors qui est de 4 pour l'oxyde hexavalent.

Il faut également noter que l'évolution de l'empreinte spectrale de ces deux oxydes avec l'irradiance est totalement différente. Seul l'emploi d'une irradiance élevée ($>10^9$ W/cm^2) permet dans l'analyse de l'oxyde CrO_3, la détection d'agrégats ionisés $Cr_xO_y^+$. Dans l'étude de l'oxyde trivalent, il est au contraire nécessaire de réduire de façon importante l'énergie déposée sur l'échantillon (jusqu'à 10^8 W/cm^2) pour assurer la détection de ions $Cr_xO_y^+$.

Si les agrégats formés par ablation/ionisation laser de ces deux composés sont du même type, cette caractéristique tant à prouver l'existence de voies différentes de formation des ions, aspect traité dans le chapitre V.

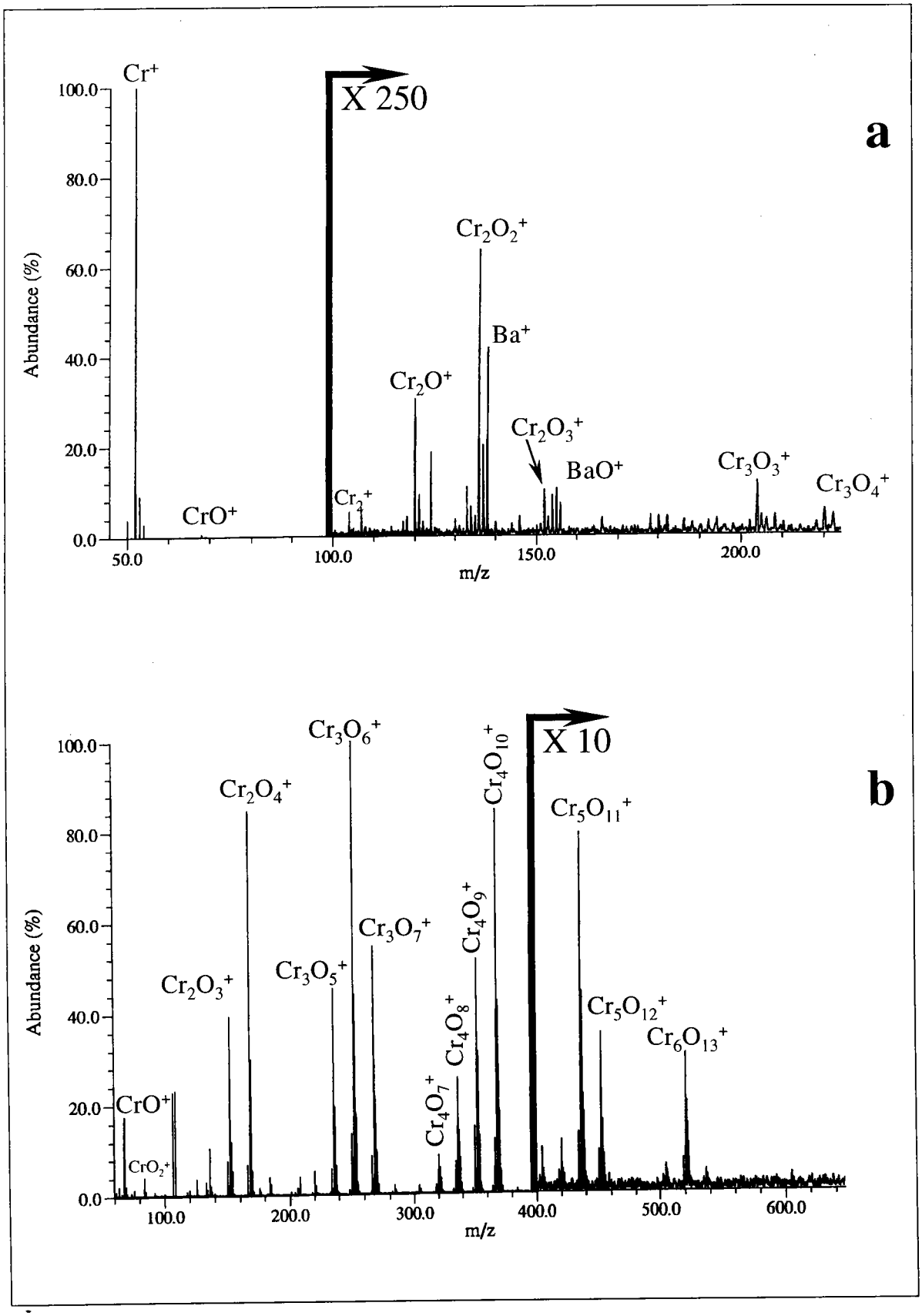


Figure IV-15 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des oxydes de chrome trivalent (a) et hexavalent (b) à des irradiances respectivement égales à 6.10^7 et $3{,}5.10^{10}$ W/cm^2.

IV-5-2 Etude en mode de détection négatif

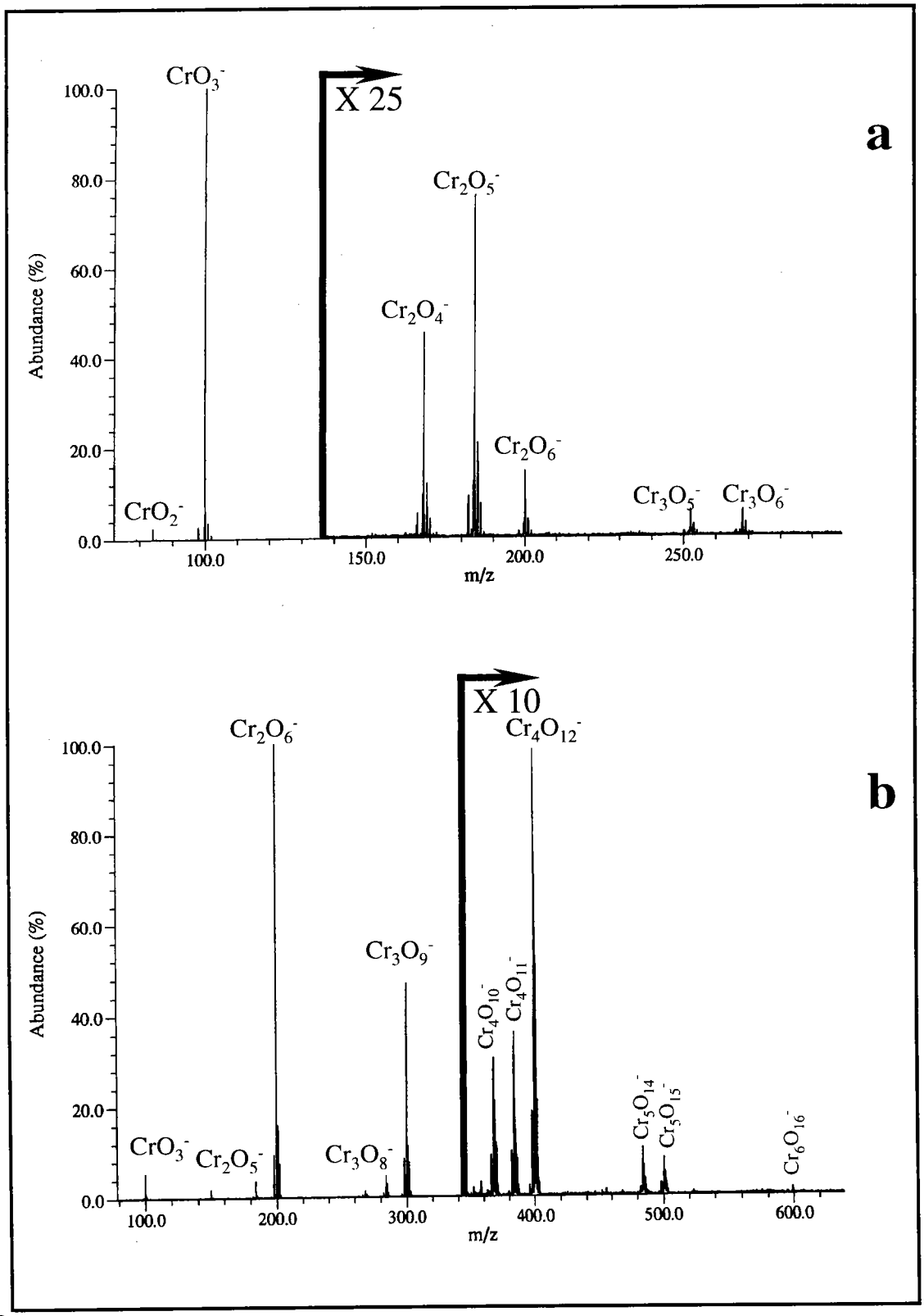


Figure IV-16 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des oxydes de chrome trivalent (a) et hexavalent (b) à une irradiance de 2.10^7 W/cm^2.

L'analyse des oxydes de chrome trivalent et hexavalent conduit à la détection des mêmes agrégats (figure IV-16). Qu'il s'agisse d'analyses effectuées par microsonde TOF-LMMS ou FTICRMS, les ions $Cr_xO_y^-$ ($0<x<6$ et $1<y<16$) sont prédominants. Les agrégats les plus lourds sont obtenus lors de l'ablation/ionisation du chrome hexavalent. D'autre part, l'oxyde CrO_3 conduit de façon systématique à une production plus importante d'agrégats ionisés. Ces derniers se caractérisent par une plus grande richesse en oxygène, avec une stœchiométrie des ions les plus intenses proche de celle de CrO_3 (figure IV-16-b).

L'ensemble des ions obtenus dans l'analyse de ces deux oxydes peut de façon générale être réparti en deux familles : $(CrO_2)_u(CrO_3)_vCrO_2^-$ et $(CrO_2)_u(CrO_3)_vCrO_3^-$. Les nombre u et v varient de 0 à 4, mais prennent néanmoins des valeurs remarquables pour l'un ou l'autre des oxydes. L'analyse de l'oxyde trivalent conduit à l'observation d'une empreinte spectrale dominée par les ions $(CrO_2)_uCrO_2^-$ et $(CrO_2)_uCrO_3^-$, alors qu'il s'agit des ions $(CrO_3)_vCrO_3^-$ pour l'oxyde hexavalent.

La distribution des agrégats ionisés permet, quelle que soit l'irradiance choisie, de distinguer ces deux oxydes. Il faut, néanmoins, remarquer que plus l'irradiance est faible, meilleure est la discrimination. En effet, qu'il s'agisse de l'un ou de l'autre des oxydes, la diminution de l'irradiance a pour effet de favoriser la formation des agrégats ionisés $Cr_xO_y^-$ de haute génération (x = 5). Les deux oxydes conduisent alors, pour une même génération (même valeur du nombre x) à des séries d'ions de plus en plus différentes. La troisième génération, par exemple, comporte pour l'oxyde Cr_2O_3 les ions $Cr_3O_5^-$ et $Cr_3O_6^-$ alors qu'il s'agit des ions $Cr_3O_7^-$; $Cr_3O_8^-$ et $Cr_3O_9^-$ pour l'oxyde CrO_3. Une diminution de l'irradiance assure ainsi l'obtention de critères de spéciation de plus en plus fiables, notamment en dessous de 10^8 W/cm^2.

IV-6 Analyse des sulfate et nitrate hydratés de chrome

IV-6-1 Etude en mode de détection positif

Ces composés ont une empreinte spectrale très similaire à celle obtenue dans le cadre de l'étude de l'oxyde de chrome hexavalent, que ce soit en analyse TOF-LMMS ou FTICRMS

(figure IV-17). Cette seconde technique conduit néanmoins à la formation d'espèces plus oxygénées. Le nombre d'agrégats ionisés de haute génération $Cr_xO_y^+$ est pour ces deux composés important (jusqu'à $Cr_8O_{16}^+$ pour le sulfate).

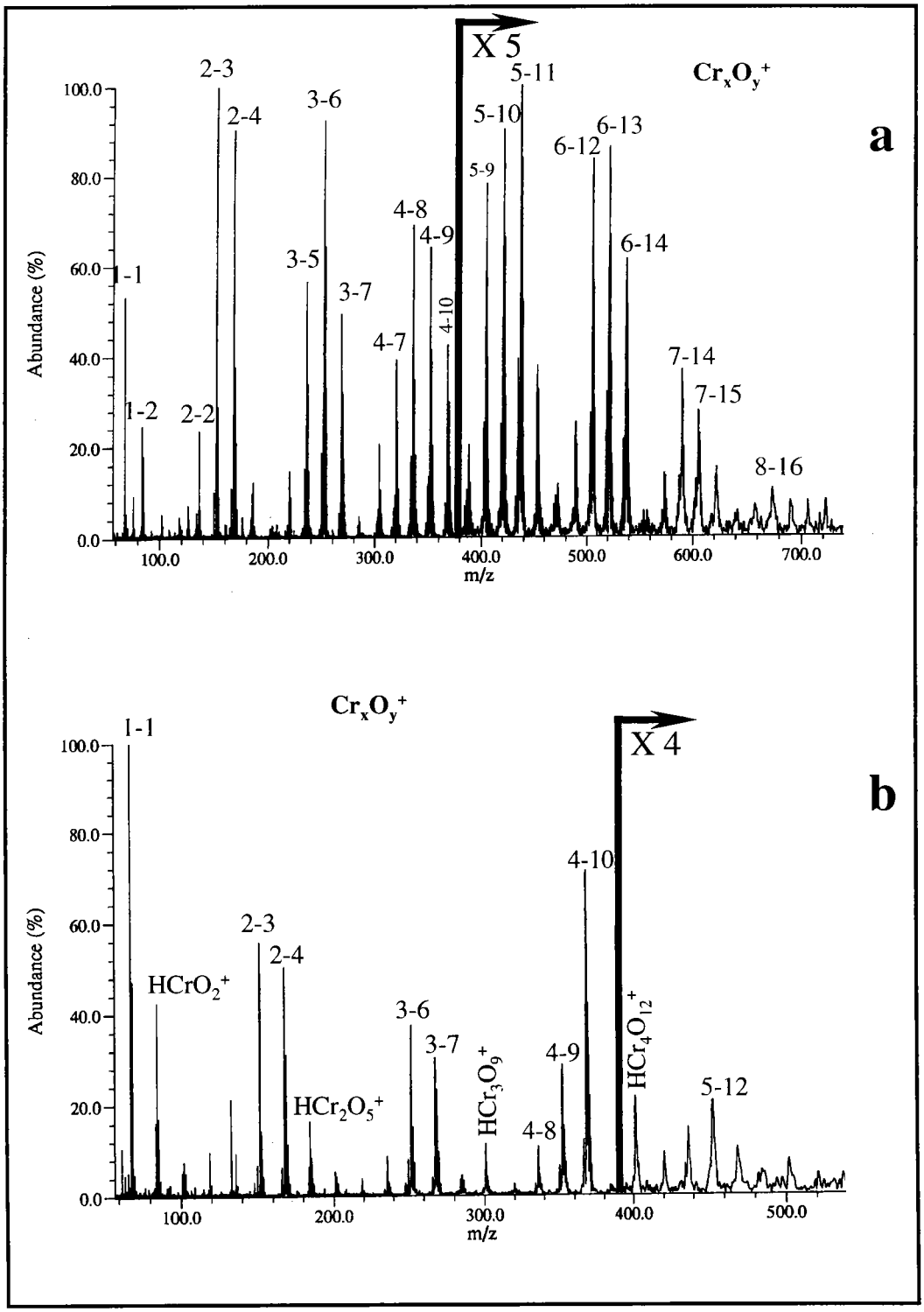


Figure IV-17 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs du sulfate (a) et du nitrate (b) de chrome trivalent respectivement à des irradiances de 5.10^8 et 3.10^7 W/cm^2.

L'absence d'agrégats ionisés caractéristiques incluant des atomes de soufre ou des atomes d'azote rend aux premiers abords délicate la différenciation de ces trois composés.

Cependant, une approche plus détaillée et un examen plus approfondi des résultats permettent d'obtenir des critères de spéciation.

Le sulfate de chrome trivalent, figure IV-17-a, produit par ablation/ionisation laser un nombre très important d'agrégats de très haute génération, puisque des ions $Cr_8O_y^+$ ont pu être détectés à 355 nm. A l'inverse, les agrégats formés dans l'étude du nitrate de chrome trivalent ne dépasse guère la cinquième génération (figure IV-17-b).

La différence essentielle existant entre ces deux composés concerne le rapport O/Cr au sein des agrégats formés. Pour le sulfate de chrome, il est proche de deux, l'ion majoritaire de chaque groupe d'ions est en effet l'ion $(CrO_2)_n^+$ (n = 3-8).
L'étude du nitrate de chrome trivalent conduit quant à elle à l'observation d'agrégats plus riches en oxygène. Elle se rapproche ainsi très fortement de l'empreinte spectrale de l'oxyde de chrome hexavalent (figure IV-15-b).
Néanmoins, l'observation d'agrégats ionisés hydrogénés permet, de différencier sans ambiguïté les empreintes spectrales des composés hydratés du chrome trivalent, et en particulier de $Cr(NO_3)_3$ et celle de l'oxyde hexavalent. En effet, le nitrate de chrome trivalent donne naissance à de multiples ions de ce type, on peut ainsi citer les agrégats : $HCrO_2^+$; $H_2CrO_3^+$; $H_3CrO_4^+$; $HCr_2O_5^+$; $HCr_2O_6^+$ et $H_3Cr_2O_7^+$ pour ce qui concerne uniquement les deux premières générations d'agrégats obtenues en mode de détection positif.

IV-6-2 Etude en mode de détection négatif

La difficulté dans la différenciation des deux empreintes spectrales de ces composés est, comme en mode positif, importante. Cependant, des agrégats ionisés caractéristiques, bien que de faible intensité, permettent de distinguer ces deux sels de chrome trivalent hydraté. Il s'agit des ions $SO_3CrO_2^-$; $SO_3CrO_3^-$ et $SO_3CrO_5^-$ pour le sulfate (figure IV-18-a) et $NO_3CrO_3^-$ pour le nitrate (figure IV-18-b). De plus, des rapports O/Cr différents au sein des ions $Cr_xO_y^-$ assurent, comme en mode de détection positif, l'obtention de profils de plus en plus différents lorsque le nombre d'atomes de chrome augmente au sein des agrégats.

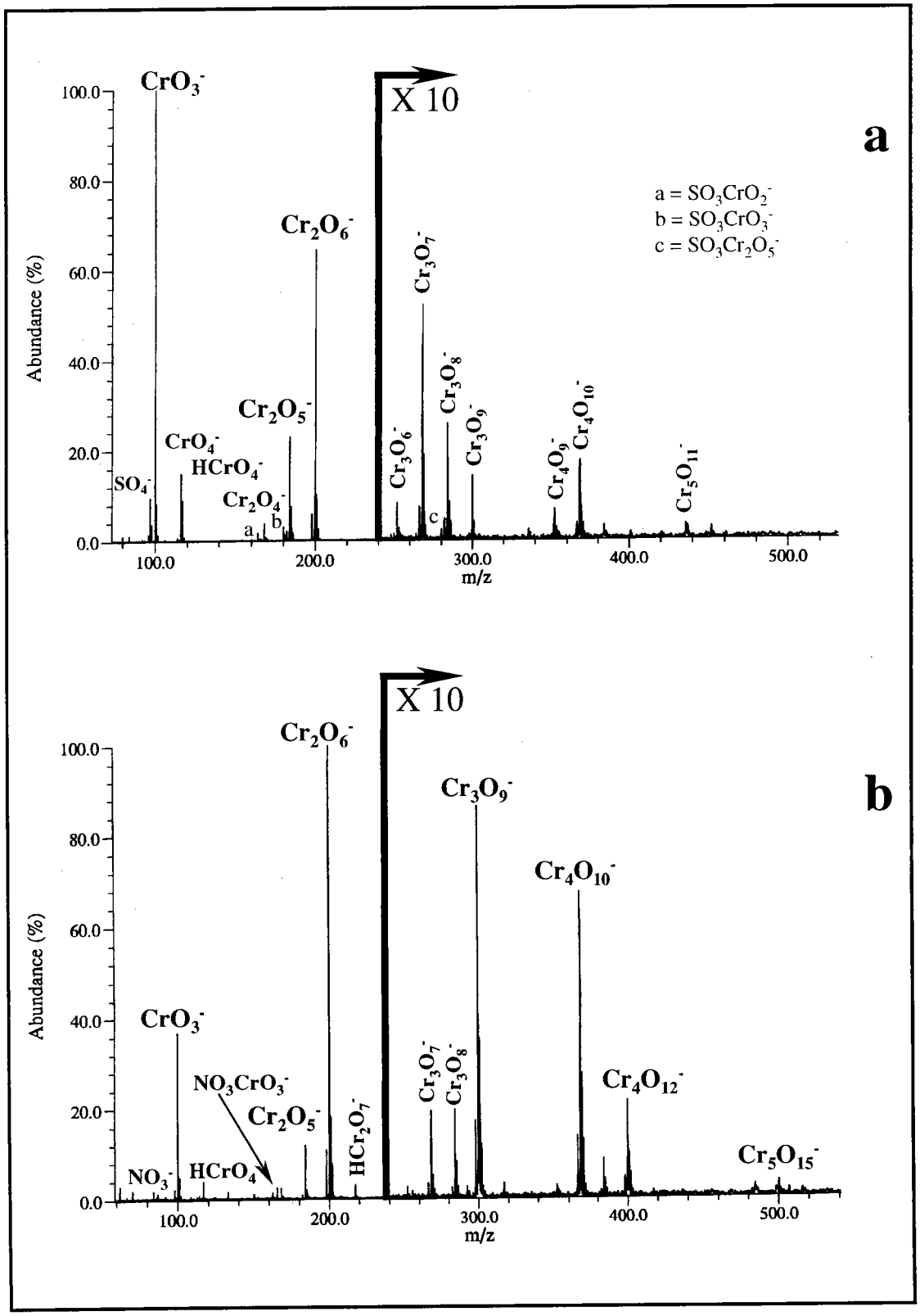


Figure IV-18 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs du sulfate de chrome trivalent (a) et du nitrate de chrome trivalent (b).

Cependant, un rapport O/Cr proche de trois rend délicate, la comparaison de l'empreinte spectrale du nitrate de chrome trivalent avec celle de l'oxyde CrO_3. Néanmoins, comme en

ions positifs, la présence de nombreux ions protonés du type $(H)(CrO_3)_nCrO_4^-$ souvent avec des intensités importantes permet de s'affranchir de cet écueil. Ces derniers sont également observables sur l'empreinte spectrale du sulfate hydraté de chrome trivalent.

Enfin, il est intéressant de noter la présence des ions SO_2^- et SO_3^- sur l'empreinte spectrale du sulfate de chrome trivalent et celle des ions NO_2^- et NO_3^- dans le cadre de l'étude en ions négatifs du nitrate de chrome trivalent.

IV-6-3 Discussion

Les empreintes spectrales des sels oxygénés du chrome trivalent et des oxydes de chrome trivalent et hexavalent sont dans l'ensemble comparables, qu'il s'agisse du mode de détection positif ou négatif. La plus faible production d'agrégats ionisés après ablation/ionisation laser de Cr_2O_3 permet cependant de le distinguer des trois autres composés (nitrate et sulfate de chrome trivalent hydraté et oxyde de chrome hexavalent) dans les deux modes de détection. Ces derniers ont en effet des empreintes spectrales très similaires, même si les sels de chrome trivalent hydratés ont la particularité de conduire à une plus grande formation d'agrégats, tant en nombre qu'en intensité. Cette particularité a par ailleurs déjà été observée dans de nombreuses études et peu être attribué à deux causes distinctes.

L'étude comparative des fluorure et tétrafluoroborate de sodium par IT-SIMS conduit à une observation plus importante d'agrégats $(NaF)_nNa^+$ et $(NaF)_nF^-$ lorsque $NaBF_4$ est analysé. Gresham *et al.* [17] attribue ce comportement à une énergie de réseau plus importante pour le fluorure de sodium. Une relation a part ailleurs été établie, dans le cadre de l'analyse d'halogénures alcalins par Muller [18] entre l'énergie de réseau du composé analysé et l'énergie seuil à laquelle apparaît l'ion X^- (X désignant l'halogène).

D'autre part, l'observation entre autre, d'une empreinte plus riche dans l'analyse de chlorure de cuivre hydraté $CuCl_2,2H_2O$ par Zhang *et al.* [19], dans celle des oxalates hydratés de terres rares par Gibson [20-21] par rapport respectivement au chlorure de cuivre anhydre et aux oxydes de terres rares conduisent ces deux auteurs à émettre une autre hypothèse. La production lors de l'impact laser de petites molécules gazeuses, en particulier de H_2O, de CO, de CO_2, de Cl_2 mais aussi de NO_x et de SO_x conduirait à la formation d'un nuage gazeux

dense propice à l'augmentation de la taille des agrégats ionisés. Ces molécules gazeuses joueraient le rôle de gaz tampon et permettraient de confiner efficacement les espèces.
La présence de molécules de CO et de CO_2 a par ailleurs été mise en évidence après réionisation par impact électronique du plasma induit par ablation laser des oxalates de samarium, d'europium, de gadolinium, de terbium et d'ytterbium par Gibson [22].

L'impossibilité d'obtenir des données fiables quant aux énergies de réseau des oxydes trivalent et hexavalent du chrome d'une part et des sulfate et nitrate de chrome trivalent hydratés d'autre part, ne nous permet pas d'évaluer la justesse de l'hypothèse émise par Gresham *et al.* dans cette étude. Nous avons entrepris l'étude de la dégradation thermique des nitrate et sulfate de chrome III par analyse thermogravimétrique pour évaluer en quoi les hypothèses émises par Zhang et Gibson peuvent rendre compte des résultats que nous avons obtenus.
En effet, même s'il est réducteur de ne considérer à ce niveau que l'effet thermique de l'ablation laser, l'échauffement de l'échantillon au point d'impact peut en quelque sorte être modéliser par l'analyse thermogravimétrique et nous permettre d'identifier dans une certaine mesure, les espèces gazeuses produites par l'ablation laser.

IV-6-3-1 Analyses thermiques préliminaires

La recherche des conditions de l'analyse thermogravimétrique a été effectuée en chauffant, successivement pendant une heure, à 300, 500 et 1000°C les nitrate et sulfate de chrome trivalent dans un four à moufle. On mesure, à chaque étapes, les pertes de masse consécutives à la déshydratation et/ou à la décomposition des différents composés (figure IV-19).

Une étude par diffraction des rayons X, des deux produits résultants (1000°C) nous a permis de définir la nature du composé après dégradation des nitrate et sulfate de chrome trivalent hydratés. Il s'agit pour ces deux composés de l'oxyde de chrome Cr_2O_3.
Cette étude préliminaire nous a permis de déterminer le nombre de molécules d'eau présentes par molécule de composé standard (molécules d'eau absorbées par hygroscopie du composé ou intrinsèques au réseau cristallin). Nous avons ainsi montré que nous étions en présence des composés suivants : $Cr_2(SO_4)_3.12{,}2H_2O$ et $Cr(NO_3)_3.10{,}6H_2O$.

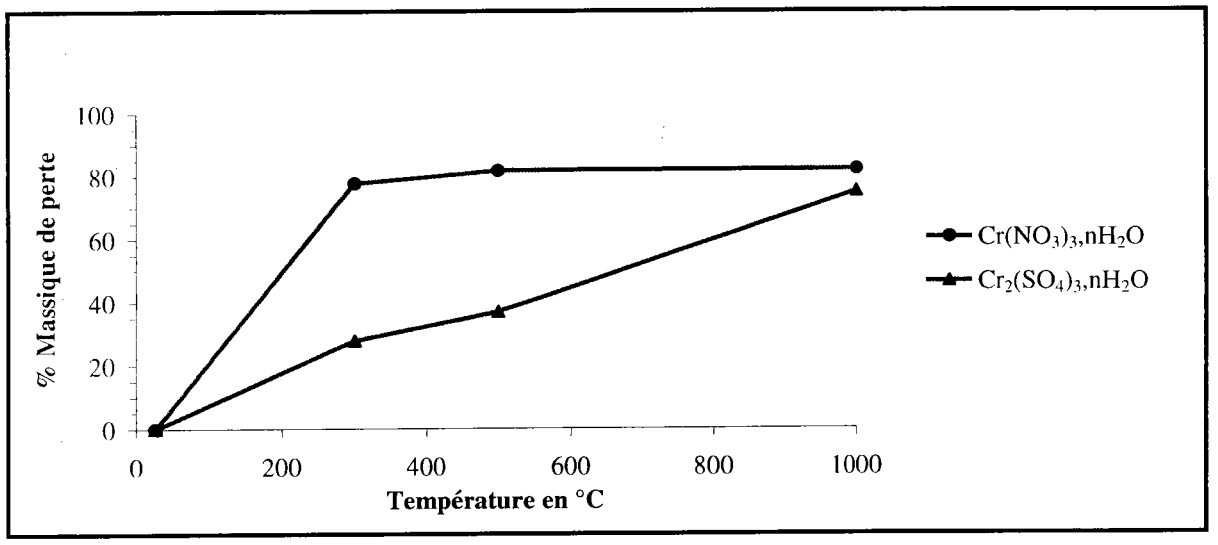


Figure IV-19 : Perte de masse des nitrate et sulfate de chrome trivalent hydratés à 300, 500 et 1000°C

A la vue des résultats préliminaires les conditions d'analyse ATG suivantes ont été définies :

— Prise d'essai entre 20 et 40 mg ;

— Mise sous vide primaire (~1 Pa) pendant 60 minutes pour le nitrate et pendant 6 ou 10 heures pour le sulfate;

— Chauffage jusqu'à 300°C pour le nitrate et jusqu'à 1000°C pour le sulfate à 1°C/min ;

La mise sous vide primaire nous permet d'établir avec précision quelle sont réellement les composés que l'on étudie que ce soit par FTICRMS, TOF-LMMS ou MEB. Les vides employés tant en FT-ICR-MS (10^{-6} Pa) qu'en microscopie électronique (10^{-4} Pa) jouent un rôle sur le degré d'hydratation du composé. En effet, deux observations marquantes tendant à prouver une modification de ce dernier, ont été réalisées.

Lorsque le nitrate de chrome trivalent est soumis au vide poussé de la microsonde laser FTICRMS, il y a modification de sa couleur qui passe du bleu-violet au bleu gris. Ce composé a également, un comportement singulier lorsqu'on l'étudie par MEB. Peu conducteur, une métallisation à l'or est nécessaire. L'analyse MEB révèle la présence de longues craquelures sombres en électrons rétrodiffusés. L'analyse EDX montre une absence d'or à leur niveau. Cette observation surprenante peut s'expliquer ainsi : pendant la mise sous vide qui dure anormalement longtemps pour ce composé, il y a évaporation d'une partie de l'eau qu'il

contient. Pour pouvoir s'échapper la vapeur d'eau formée provoque des fissures au niveau de la couche d'or.

IV-6-3-2 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil SETARAM TAG 24 équipé d'une balance à double fours. Seuls les thermographes relatifs à l'analyse du sulfate seront présentés dans le texte, les autres se trouvent en annexe B.

IV-6-3-2-1 Analyse du nitrate de chrome trivalent

L'analyse du nitrate de chrome trivalent hydraté a consisté en deux manipulations : la première correspond à l'expérimentation définie après dépouillement des résultats préliminaires (essai 1). La seconde correspond, quant à elle, à l'emploi d'une température maximale plus basse : 150°C (aucune perte de masse n'ayant été observée entre 150 et 300°C) et à une vitesse de chauffe plus faible 0,5°C/min (essai 2).
L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau VI-4.

Tableau IV-4 : Pertes de masse observées par ATG du nitrate de chrome III.

Perte de masse	Température	Essai 1	Essai 2	Théorique
1	25°C (~1Pa)	13.4%	13.3%	13.1%
2	70-80°C	47.6%	44.7%	44.5%
3	95-105°C	76.1%	75.0%	76.7%

L'enchaînement d'événements qui nous a permis de déterminer les valeurs de pertes théoriques serait le suivant :

Etape 1 : $Cr(NO_3)_3,9H_2O,1.6H_2O \rightarrow Cr(NO_3)_3,7.5H_2O + 1.5H_2O + 1.6H_2O$

Etape 2 : $Cr(NO_3)_3,7.5H_2O \rightarrow Cr(NO_3)_3 + 7.5H_2O$

Etape 3 : $Cr(NO_3)_3 \rightarrow CrO_3 + 3NO_2$

Enfin la dernière étape ayant lieu entre 300 et 500°C serait :

$$CrO_3 \rightarrow \tfrac{1}{2}Cr_2O_3 + \tfrac{3}{4}O_2$$

Les valeurs obtenues expérimentalement sont très proches des valeurs théoriques à deux exceptions près :

— L'étape 2 de l'essai 1 qui tend à surévaluer la masse perdue. Ceci peut s'expliquer par la proximité des étapes de dégradation 2 et 3 et par une vitesse de balayage trop rapide, qui ne permet pas une séparation des deux processus.
— L'étape 3 de l'essai 2 qui tend à sous-évaluer la masse perdue, le processus d'élimination de NO_2 n'étant certainement pas totalement achevé à 150°C.

IV-6-3-2-2 Analyse du sulfate de chrome trivalent

L'analyse du sulfate de chrome trivalent hydraté a consisté en deux manipulations. En effet deux composés, l'un de couleur noire l'autre vert, peuvent être isolés manuellement à partir du composé commercial.
Les manipulations thermogravimétriques ont été menée selon le protocole suivant :

— Mise sous vide (1 Pa) pendant 6 ou 10 heures ;
— Chauffage jusqu'à 1000°C à une vitesse de chauffe de 1°C/min .

Le composé noir a été identifié comme possédant 12,2 molécules d'eau par mole, le composé vert seulement 11,25. L'ensemble des résultats est regroupé dans les tableaux IV-5 et IV-6 et sur les figures IV-20 et IV-21.

IV-6-3-2-3 Analyse du sulfate de chrome noir

Tableau IV-5 : Pertes de masse observées par ATG du sulfate de chrome III noir.

Perte de masse	Température	Essai 1	Théorique
1	25°C (~1Pa)	6,4 %	6,2 %
2	90-100°C	24,1 %	24,0 %
3	130 à 440°C	35,9 %	35,8 %
4	550°C	75,2 %	75,1 %

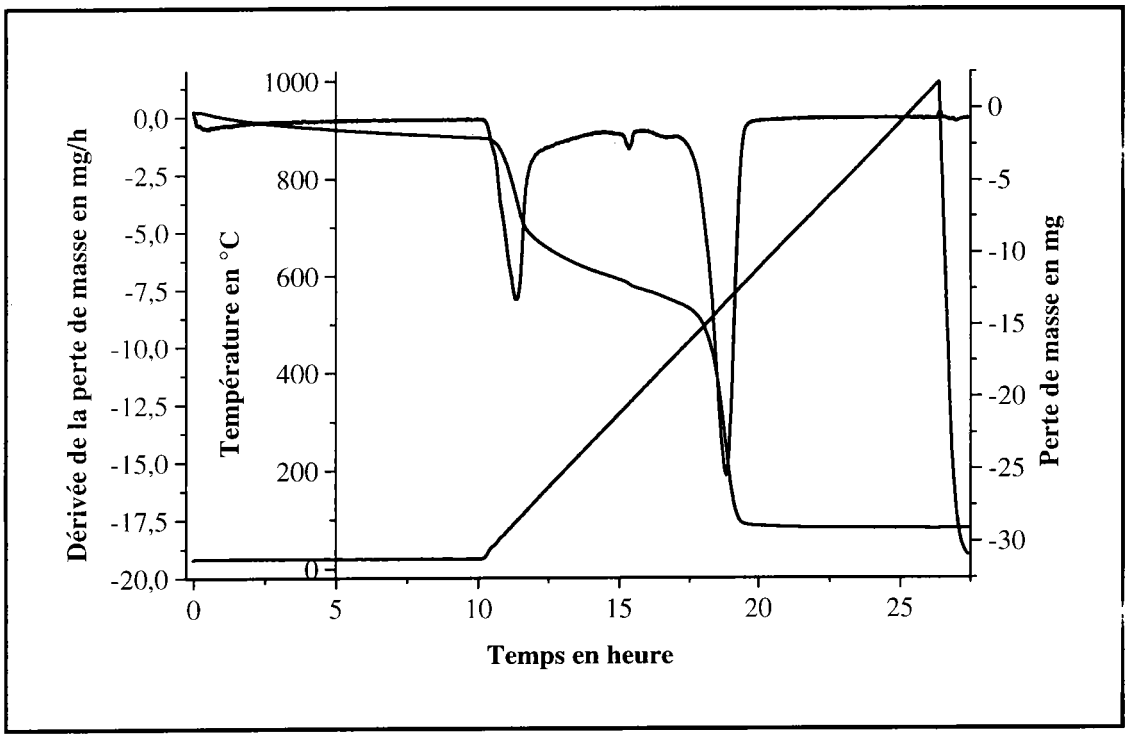


Figure IV-20 : Analyse thermogravimètrique du sulfate de chrome trivalent noir.

L'enchaînement d'événements qui nous a permis de déterminer les valeurs de pertes théoriques serait le suivant :

Etape 1 : $Cr_2(SO_4)_3,12.2H_2O \rightarrow Cr_2(SO_4)_3,10H_2O + 2,2H_2O$

Etape 2 : $Cr_2(SO_4)_3,10H_2O \rightarrow Cr_2(SO_4)_3,4H_2O + 6H_2O$

Etape 3 : $Cr_2(SO_4)_3,4H_2O \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$

Etape 4 : $Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3SO_3$

IV-6-3-2-4 Analyse du sulfate de chrome vert

Tableau IV-6 : Pertes de masse observées par ATG du sulfate de chrome III vert

Perte de masse	Température	Essai 1	Théorique
1	25°C (~1Pa)	4,4 %	3,8 %
2	90-100°C	19,6 %	18,9 %
3	140 à 470°C	34,1 %	34,1 %
4	550°C	74,4 %	74,4 %

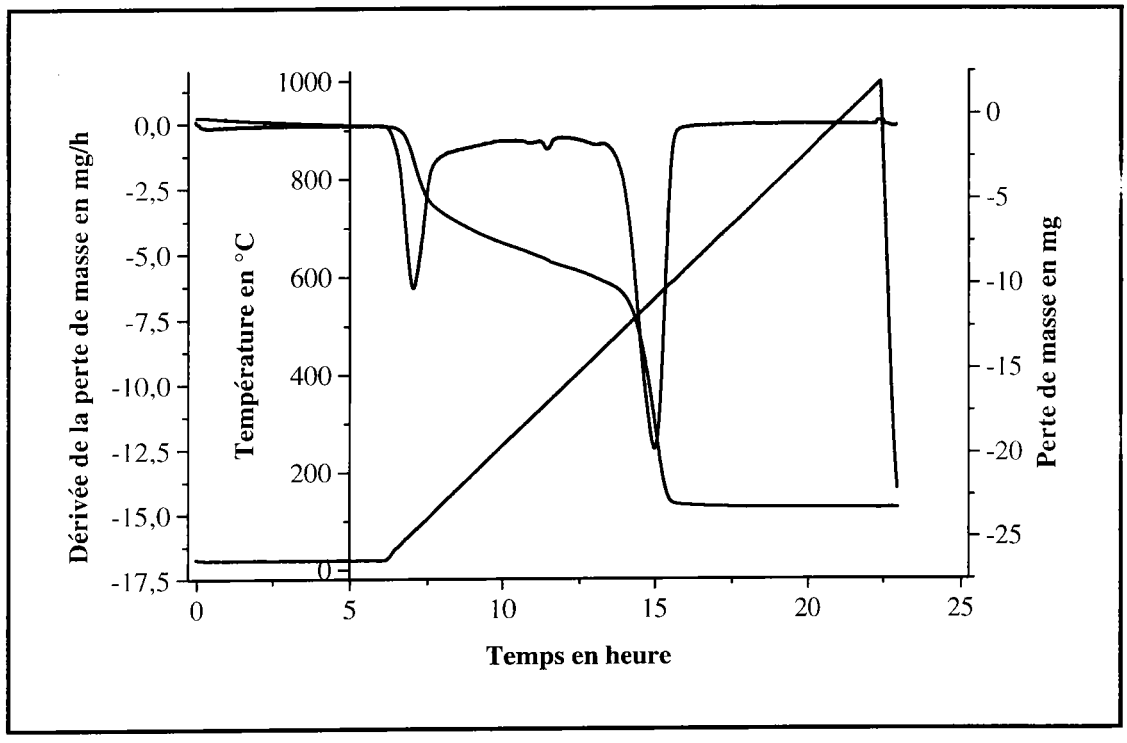


Figure IV-21 : Analyse thermogravimètrique du sulfate de chrome trivalent vert.

L'enchaînement d'événements qui nous a permis de déterminer les valeurs de pertes théoriques serait le suivant :

Etape 1 : $Cr_2(SO_4)_3,11.25H_2O \rightarrow Cr_2(SO_4)_3,10H_2O + 1.25H_2O$

Etape 2 : $Cr_2(SO_4)_3,10H_2O \rightarrow Cr_2(SO_4)_3,5H_2O + 5H_2O$

Etape 3 : $Cr_2(SO_4)_3,5H_2O \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2O$

Etape 4 : $Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3SO_3$

IV-6-4 Conclusion

La décomposition thermique du nitrate et du sulfate de chrome trivalent conduit à la formation d'un nombre important de petites molécules sous forme gazeuse. Les départs d'eau, de dioxyde d'azote (respectivement d'anhydride sulfurique) et de dioxygène sont en effet observés.

Les petites molécules gazeuses produites lors l'ablation/ionisation du nitrate et du sulfate hydraté de chrome trivalent permettraient, comme dans les études de Zhang et de Gibson de confiner les espèces produites et donc d'augmenter la taille des agrégats ionisés.

De plus, comme le souligne Zhang, ces espèces assurent par collision dans le nuage très dense induit par l'ablation laser [23] une thermalisation et une stabilisation des agrégats ionisés de haute masse, raison pour laquelle ils sont plus intensément détectés dans l'étude du sulfate et du nitrate de chrome trivalent.

Cette partie de l'étude nous a en outre permis de mettre en évidence une modification du degré d'hydratation du nitrate de chrome lorsqu'il est soumis à un vide de l'ordre de 1 pascal.

L'élimination sous pression réduite de l'eau absorbée sur l'échantillon et d'une partie de l'eau contenue au sein du réseau cristallin nous conduit à penser que les empreintes spectrales TOF-LMMS et FTICRMS décrites appartiennent, pour le nitrate de chrome hydraté au composé $Cr(NO_3).7,5H_2O$ et non au nonahydrate.

IV-7 Analyse du chlorure hexahydraté de chrome III

IV-7-1 Préambule

Lorsqu'un échantillon de chlorure de chrome trivalent est placé sous vide, on observe une modification de la coloration de celui ci même si le vide n'est que de l'ordre du pascal. Le composé passant du vert foncé à un vert beaucoup plus clair. Comme dans le cadre de l'étude du nitrate de chrome trivalent, une déshydratation se produit sous vide.

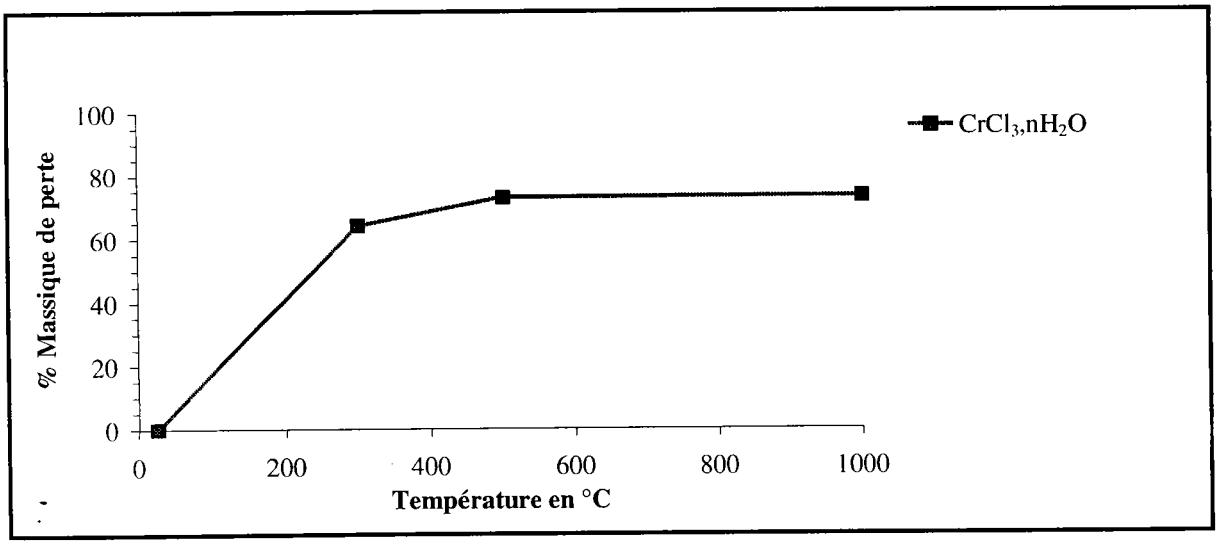


Figure IV-22 : Perte de masse du chlorure de chrome hexahydraté à 300, 500 et 1000°C

Une étude thermogravimétrique préliminaire identique à celle effectuée pour le nitrate et le sulfate de chrome a été menée. Elle a permis de déterminer que le composé étudié correspondait à $CrCl_3.7,1H_2O$. Cependant au vue de l'analyse par diffraction X, il serait plus juste de noter ce composé $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl,2H_2O.1,1H_2O$. De plus, le composé ultime de la dégradation correspond à l'oxyde trivalent Cr_2O_3.

Deux expérimentations ont été effectuées : la première (essai 1) dans les conditions définies dans le paragraphe IV-6-3-1 (la température maximum est cependant portée à 500°C), la seconde (essai 2) est réalisée en maintenant le chlorure de chrome III pendant 5h30 sous une pression de 0,5 Pa à température ambiante.

En effet, la première manipulation montre que la première perte de masse ayant lieu sous vide se poursuit bien au delà de la première heure et se termine à une température d'environ 50°C. La seconde manipulation nous permet de vérifier que la perte de masse observée sur la première manipulation est attribuable au vide et non pas à la température même si l'élévation de celle-ci entraîne une augmentation de la cinétique de perte. Les thermographes sont regroupés en annexe B.

L'ensemble des résultats est réuni dans le tableau IV-7 suivant :

Tableau IV-7 : Perte de masse observée par ATG du chlorure de chrome III

Perte de masse	Température	Essai 1	Essai 2	Théorique
1	25°C (~1Pa)[a]	13.6%[b]	13.6%[c]	13.3%
2	85-95°C	40.3%	—	38.9%
3	150-300°C	57.3%	—	57.7%

[a] Début de perte après 30 minutes sous 1Pa. [b] Pertes observées sous vide entre 25 et 50°C. [c] Pertes observées sans chauffage à 25°C pendant 5h 30

Un fait singulier est également à mettre en relief : la perte de masse sous vide ne se produit pas immédiatement, il y a d'abord une phase transitoire. En effet, le chlorure de chrome III hexahydraté est en équilibre sous différentes formes [24]:

$$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl.2H_2O \leftrightarrow [CrCl(H_2O)_5]Cl_2.H_2O \leftrightarrow [Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que nous étions en présence de façon majoritaire du composé $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl.2H_2O$, 1,1 molécules d'eau étant, par ailleurs, absorbées sur le composé. Le vide aurait pour effet de déplacer l'équilibre vers la droite favorisant la forme $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2.H_2O$, ce composé se déshydratant par la suite.

L'enchaînement des transformations du chlorure de chrome trivalent hexahydraté pendant une expérience d'analyse thermogravimétrique serait donc :

Etape préliminaire : $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl,2H_2O,1.1H_2O \rightarrow [CrCl(H_2O)_5]Cl_2.H_2O,1.1H_2O$

Etape 1 : $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2.H_2O,1.1H_2O \rightarrow [CrCl(H_2O)_5]Cl_2 + H_2O + 1.1H_2O$

Etape 2 : $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \rightarrow [CrCl(OH)_2(H_2O)_3] + 2HCl$

Etape 3 : $[CrCl(OH)_2(H_2O)_3] \rightarrow Cr(OH)_3,H_2O + HCl.H_2O$

Enfin la dernière étape ayant lieu entre 300 et 500°C serait :

$$Cr(OH)_3,H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}Cr_2O_3 + \tfrac{5}{2}H_2O$$

IV-7-2 Etude des chlorures de chrome III

A la vue des résultats obtenus lors de l'analyse thermique de ce composé, les empreintes spectrales que nous allons décrire, appartiennent au composé de structure $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$.
Les difficultés quant à l'interprétation des résultats obtenus tant en analyse TOF-LMMS que FTICRMS sont nombreuses et demandent des analyses complémentaires. Les spectres de masse présentent en effet, de nombreux ions dont les massifs isotopiques ont bien souvent tendance à se recouvrir.
La présence de quatre atomes différents : l'oxygène, l'hydrogène, le chlore et le chrome rend délicate l'identification des différents agrégats obtenus. En effet, les motifs ClO et ClOH possède une masse de 51 ou de 53, respectivement de 52 ou de 54 selon qu'il s'agisse de chlore 35 ou 37, il est donc isobarique de l'atome de chrome dont les isotopes se trouvent aux masses 50, 52, 53 et 54.

Pour cette raison, l'analyse du composé $CrCl_3$ anhydre a été réalisée, elle nous fournira la capacité de différencier les motifs purement chlorés des motifs faisant intervenir des atomes d'oxygène voire des atomes d'hydrogène.
Cette démarche rapide et simple a été préférée à une analyse en haute résolution, le grand nombre d'agrégats ionisés à analyser et la faiblesse des signaux observés rendant longue, délicate et aléatoire cette procédure.

IV-7-2-1 Etude du chlorure de chrome III anhydre

Seule une étude par FTICRMS a été menée, une analyse TOF-LMMS de part la faible résolution obtenue n'étant à ce niveau pas opportune.

IV-7-2-1-1 Analyse en mode de détection positif

Le spectre de masse obtenu est relativement fourni, figure IV-23-a, cependant un certain nombre de famille se dégagent. Il s'agit des séries $Cr(CrCl_2)_n^+$, $CrCl(CrCl_2)_n^+$ et $CrCl_2(CrCl_2)_n^+$, n atteignant des valeurs supérieures à 7.
A ces agrégats s'ajoutent des structures ionisées contenant des atomes d'oxygène. Ces derniers sont en toute vraisemblance le résultat de réactions ion-molécule entre les espèces contenant des atomes de chrome et de chlore issues de l'ablation laser de $CrCl_3$ et les molécules d'eau absorbées à la surface de l'échantillon ou présentes au sein de la cellule FTICRMS (atmosphère résiduelle). On peut les regrouper sous la formule générale $[CrCl_x(CrCl_2)_n - Cl + O]^+$, x = 0 à 2 et n = 1 à 5.

IV-7-2-1-2 Analyse en mode de détection négatif

Comme en mode de détection positif, au côté des familles majoritaires $(CrCl_2)_nCrCl_2^-$, $(CrCl_2)_nCrCl_3^-$ et $(CrCl_2)_nCrCl_4^-$ (n = 0 à 5), on détecte des ions négatifs, figure IV-24-a, renfermant des atomes d'oxygène qui correspondent à la formule générale $[(CrCl_2)_nCrCl_x + O - Cl]^-$. A la différence du mode de détection positif, il est observé une combinaison à "nombre magique" : l'agrégat ionisé $Cr_6Cl_{13}^-$. Ces structures possèdent de part leur structure moléculaire une stabilité et donc une intensité sur le spectre de masse supérieure

à celle des ions qui les précèdent ou qui les suivent. L'ion $Cr_6Cl_{13}^-$ possède ainsi une intensité supérieure à celle des ions qui le précèdent $Cr_4Cl_9^-$ et $Cr_5Cl_{11}^-$. Cette stabilité est généralement du à la présence d'une très grande symétrie dans leur structure [25].

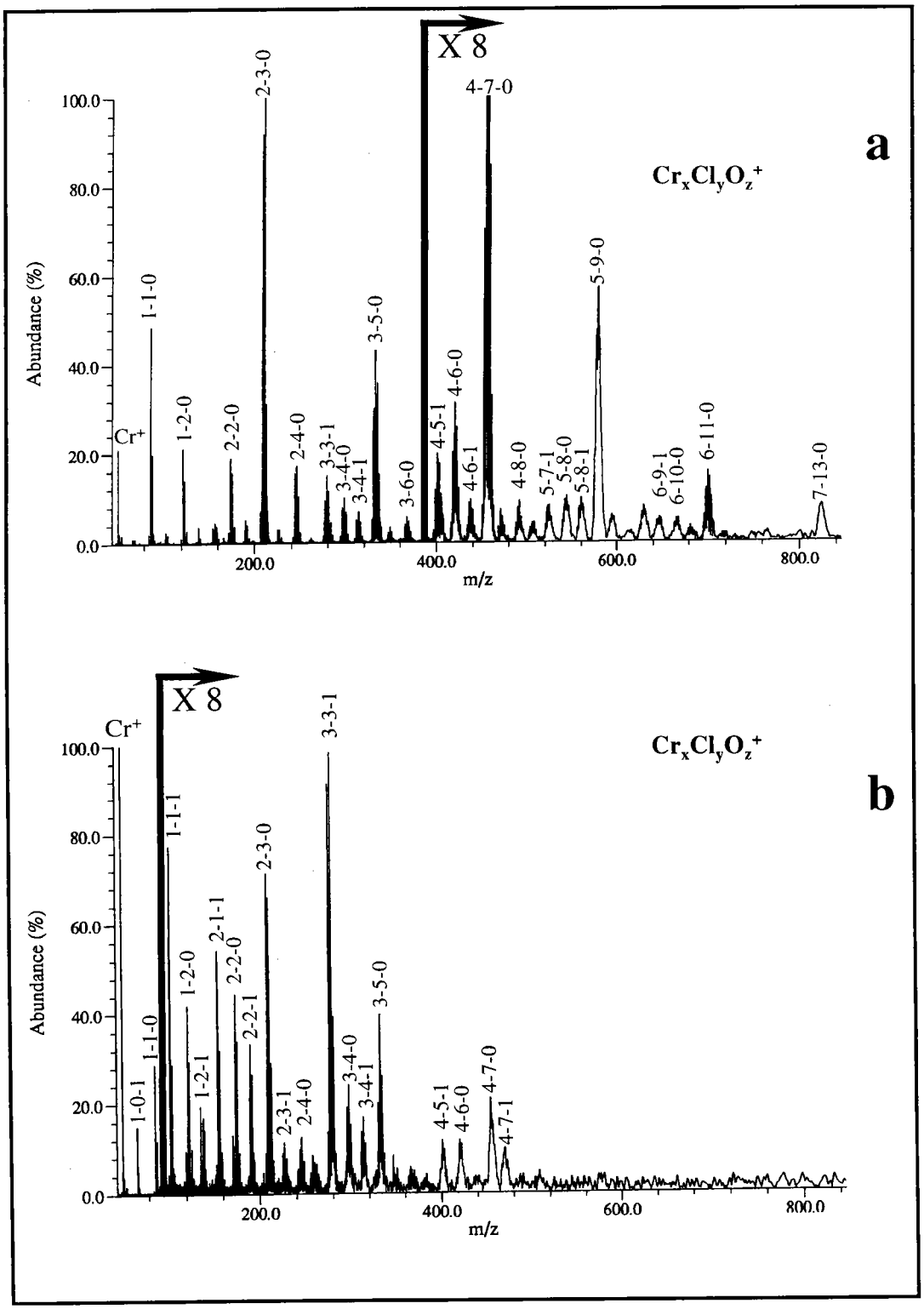


Figure IV-23 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs du chlorure anhydre de chrome trivalent (a) et du chlorure hydraté du chrome trivalent (b).

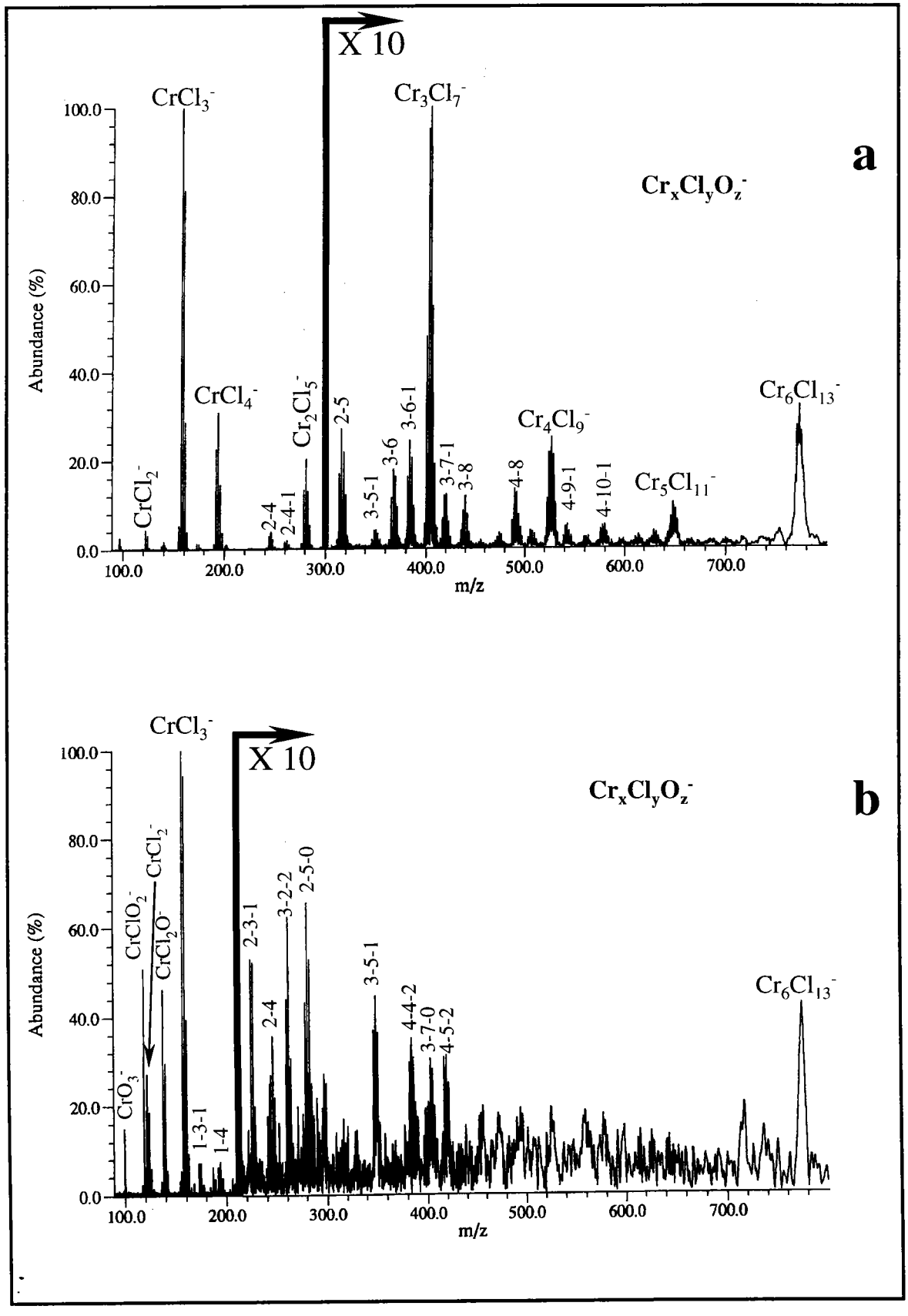


Figure IV-24 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs du chlorure anhydre de chrome trivalent (a) et du chlorure hydraté du chrome trivalent (b).

IV-7-2-1-3 Conclusion

L'analyse par FTICRMS du chlorure de chrome anhydre a permis de mettre en évidence les familles d'agrégats ionisés chrome–chlore produites lors de l'ablation ionisation laser. De plus l'observation systématique d'un écart de masse égal à un motif $CrCl_2$ entre deux ions de la même famille nous permettra d'attribuer plus facilement les ions obtenus dans l'analyse plus délicate de chlorure de chrome trivalent hexahydraté.

IV-7-2-2 Etude du chlorure de chrome III hydraté

IV-7-2-2-1 Analyse en mode de détection positif

L'analyse du chlorure de chrome trivalent hydraté conduit tant en TOF-LMMS qu'en FTICRMS à la production d'ions identiques à ceux obtenus dans l'analyse du composé anhydre. La proportion d'agrégats ionisés oxygénés est néanmoins beaucoup plus importante dans ce cas (figure IV-23-b). La production significative des ions CrO^+ et $CrClO^+$ en est un bon exemple. De plus la présence d'agrégats hydrogénés est observée grâce notamment à la détection de l'ion $CrOH^+$.

Enfin, il est à noter une diminution de la production d'agrégats de haute masse, le nombre d'atomes de chrome contenus dans la structure ionique des agrégats formés est au plus égal à quatre. Cependant, dans le cadre de l'analyse du composé anhydre seuls les ions contenant uniquement des atomes de chlore et de chrome étaient véritablement intenses au delà de la masse 500. La moindre production des ces espèces dans l'analyse du composé hydraté explique cet appauvrissement relatif de l'empreinte spectrale.

IV-7-2-2-2 Analyse en mode de détection négatif

Comme en mode de détection positif, l'hydratation du chlorure de chrome à pour effet de limiter la formation des espèces observées dans le cadre de l'étude du composé anhydre au profit des agrégats ionisés oxygénés. L'apparition ou l'augmentation de la production des ions CrO_2^-, CrO_3^-, $CrClO_2^-$ et $CrCl_2O^-$ en est un exemple frappant (figure IV-24-b). La diminution de la production des agrégats $Cr_xCl_y^-$ de haute masse est également observée en mode de détection négatif. A l'exception de l'ion $Cr_6Cl_{13}^-$ aucun autre ion n'est véritablement détecté au delà de la masse 400, ce qui confirme la combinaison à "nombre magique" de cet ion.

IV-7-3 Conclusion

La comparaison des résultats obtenus dans l'étude des chlorures de chrome trivalent anhydre et hexahydraté est en mesure de nous apporter quelques renseignements quant aux mécanismes de formation des ions.

La présence des ions CrO_2^-, CrO_3^-, $CrCl_2^-$ et $CrCl_3^-$ dans l'étude en ions négatifs du composé $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$ et d'agrégats ionisés oxygénés dans l'étude du composé anhydre, ne peut s'expliquer que par d'importants processus de réarrangements au sein du nuage gazeux induit par ablation laser.

IV-8 Analyse des chromites de fer, de manganèse, de nickel et de zinc

L'analyse de ces chromites par spectrométrie de masse à transformée de Fourier conduit à l'observation d'un comportement identique pour ces quatre composés tant en mode de détection positif que négatif en ce qui concerne l'allure globale des empreintes obtenues.

Il est bon de noter que celui-ci est très proche du comportement observé pour l'oxyde trivalent.

L'analyse TOF-LMMS en mode de détection négatif confirme cette approche.

En ions positif, aucun agrégats ionisés n'est détecté, seuls les ions métalliques Cr^+, Fe^+, Mn^+, Ni^+ et Zn^+ sont observés, il convient cependant de remarquer que l'analyse du sesquioxyde de chrome ne conduit lui aussi, en analyse TOF-LMMS, qu'à une faible production d'ions de masse élevée.

La discussion quant aux agrégats ionisés positifs ne prendra donc en compte que les résultats FTICRMS.

IV-8-1 Analyse de $FeCr_2O_4$

En mode de détection positif, seul les ions Cr^+ et Fe^+ sont observés de façon importante. Cependant, à des irradiances de l'ordre 9.10^7 W/cm^2, figure IV-25-a, des ions supplémentaires sont observés, en particulier CrO^+. De plus, des ions $Cr_xO_y^+$ de la seconde, voire de la troisième génération (x = 1 à 3 et y = 0 à 3), sont obtenus avec la présence notamment d'agrégats mixtes oxygénés fer-chrome $FeCrO_x^+$ (x = 1 à 3), $FeCr_2O_3^+$ et $Fe_2CrO_{3-4}^+$.

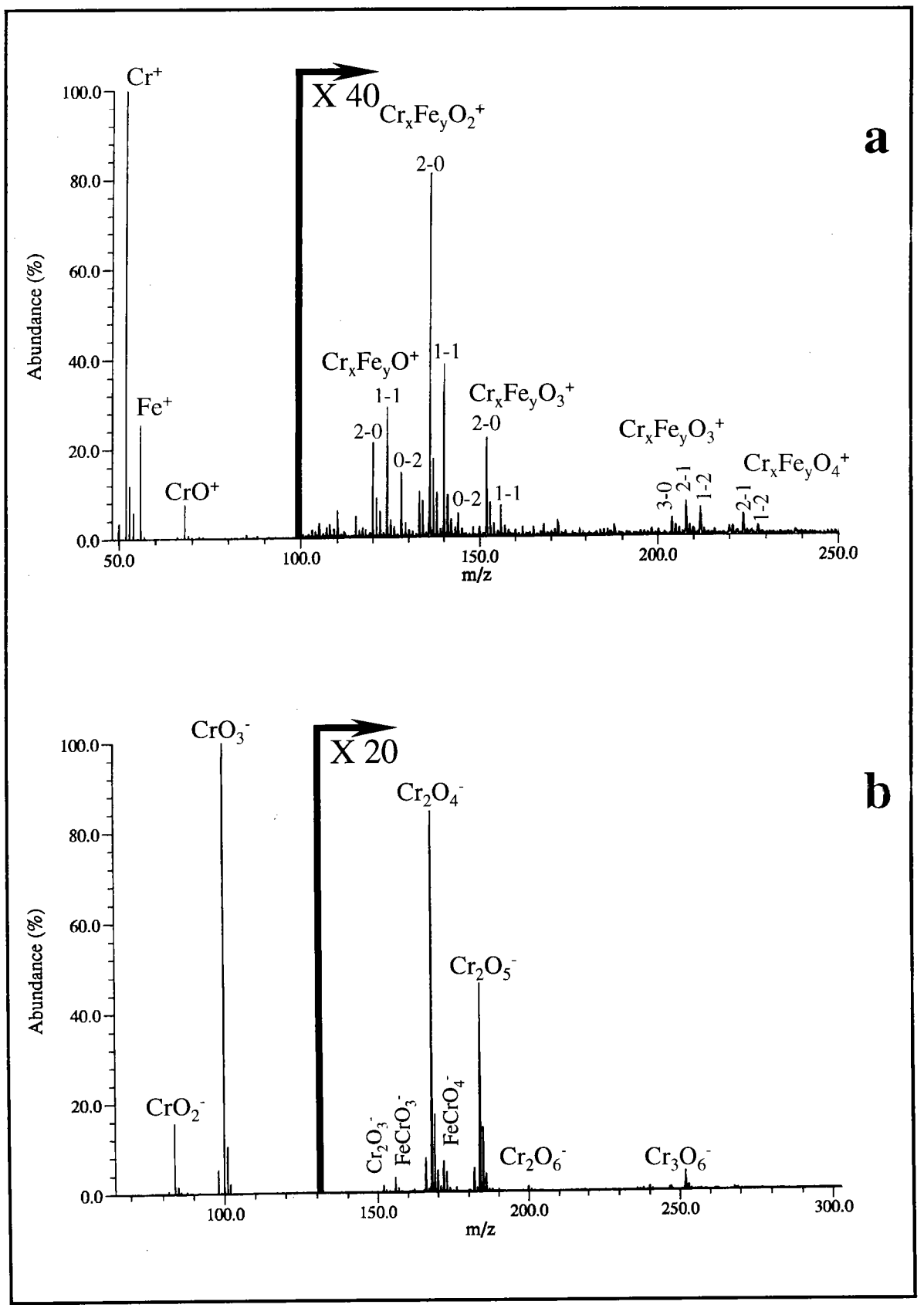


Figure IV-25 : Empreintes spectrale FTICRMS du chromite de fer en ions positifs (a) et négatifs (b).

L'empreinte spectrale en ions négatifs, figure IV-25-b, est d'une part beaucoup plus riche et d'autre part très similaire à celle obtenue dans le cadre de l'étude de Cr_2O_3 dans cette gamme d'irradiance. Un ion mixte chrome-fer-oxygène $FeCrO_4^-$ (m/z 172) est également observé de façon relativement intense.

Il est bon de noter également la présence de l'ion FeO_2^- (m/z 88).

IV-8-2 Analyse de $MnCr_2O_4$

L'analyse du chromite de manganèse est identique à celle du chromite de fer. En mode de détection positif, seuls les ions Cr^+ et Mn^+ sont observés à forte irradiance, avec l'apparition à une irradiance de 9.10^7 W/cm^2 de l'ion CrO^+. De la même façon, des ions $Cr_xO_y^+$ de faible intensité de la seconde voire de la troisième génération (x = 1 à 2 et y = 0 à 3), ainsi que des agrégats mixtes oxygénés manganèse-chrome $MnCrO_x^+$ (x = 0 à 2), sont également obtenus dans cette gamme d'irradiance.

En mode de détection négatif, l'empreinte spectrale de $MnCr_2O_4$ est identique à celle de l'oxyde trivalent. A forte irradiance (10^{10} W/cm^2), l'agrégat mixte $MnCrO_4^-$ (m/z 171) est détecté. L'intensité relative de celui-ci diminue de façon importante lorsque l'irradiance est abaissée.

IV-8-3 Analyse de $NiCr_2O_4$

Qu'il s'agisse du mode de détection positif ou négatif, les ions qui dominent l'empreinte spectrale du chromite de nickel sont identiques à ceux rencontrés lors de l'analyse de l'oxyde de chrome trivalent Cr_2O_3.
En effet, en mode de détection positif, les seuls ions rencontrés, outre les ions atomiques Cr^+ et Ni^+, sont CrO^+ ; Cr_2O^+ ; $Cr_2O_2^+$ et $Cr_2O_3^+$. La présence d'agrégats mixtes oxygénés nickel-chrome de faible intensité $NiCrO_x^+$ (x = 1 à 2) est également à noter.

En mode négatif, outre les ions typiques de l'oxyde trivalent qui dominent l'empreinte spectrale du chromite de nickel, des agrégats mixtes dont les intensités sont souvent faibles apparaissent. Il s'agit des ions $(CrO_2)_nNiCrO_x^-$ avec n = 0 à 3 et x = 2 à 4, et en particulier de l'ion $NiCrO_4^-$.

IV-8-4 Analyse de $ZnCr_2O_4$

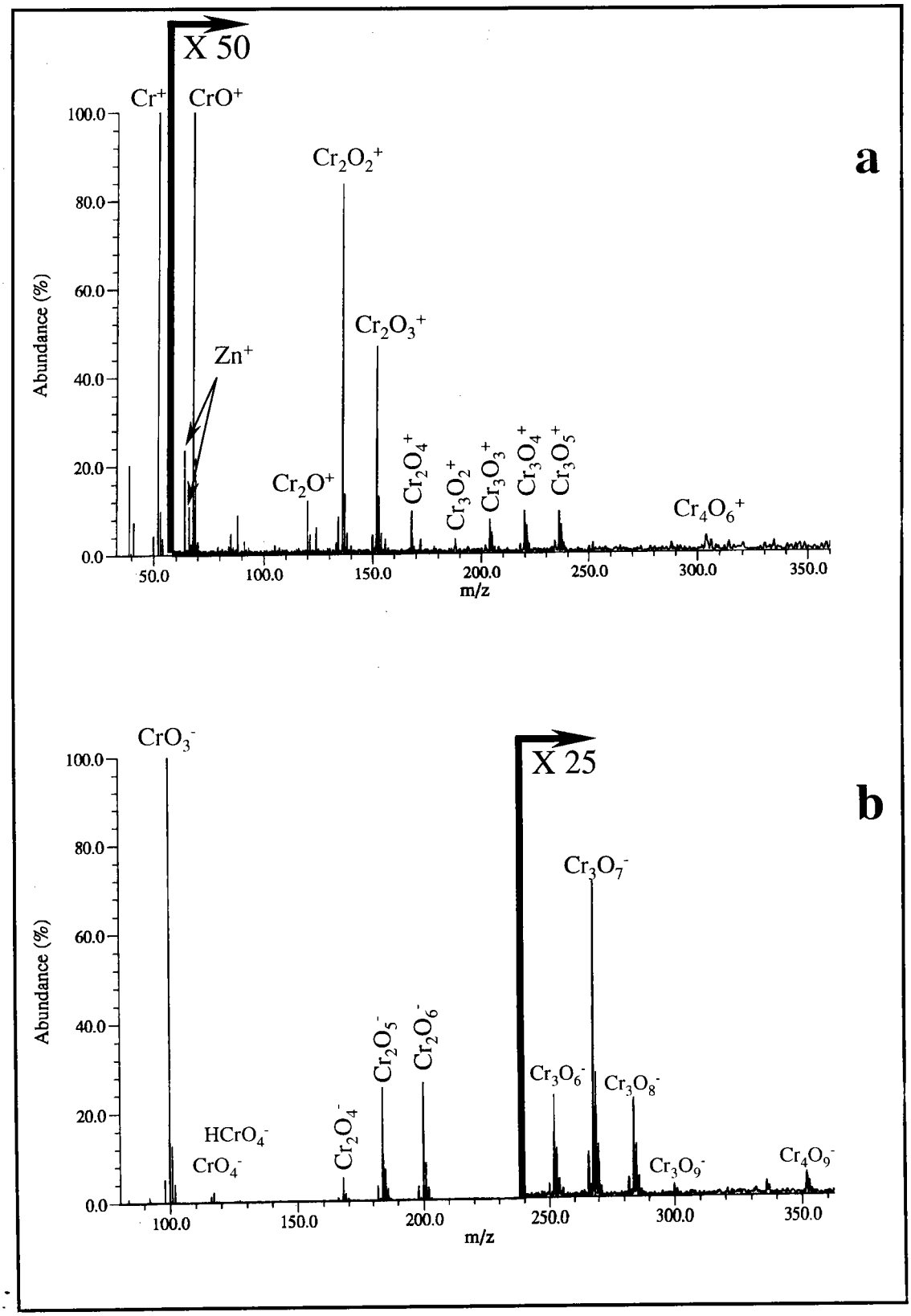


Figure IV-26 : Empreintes spectrales FTICRMS du chromite de zinc en ions positifs (a) et négatifs (b).

L'empreinte spectrale du chromite de zinc en mode de détection positif, figure IV-26-a, n'est pas différente de celle des autres spinelles étudiées. Si à forte irradiance, les seuls ions détectés sont les espèces Cr^+ et Zn^+, il en est tout autrement lorsque l'irradiance est abaissée à des valeurs comprises entre 10^8 et 5.10^7 W/cm^2. Dans ces conditions les ions CrO^+, Cr_2O^+, $Cr_2O_2^+$, $Cr_2O_3^+$, $Cr_3O_3^+$, $Cr_3O_4^+$, $Cr_3O_5^+$ et $Cr_4O_6^+$ sont observés. Cependant, alors que pour l'ensemble des spinelles étudiées, des agrégats mixtes chrome-métal-oxygène ont été mis en évidence, il n'en est pas de même dans le cadre de l'étude de ce dernier chromite, ceci tant en mode de détection positif que négatif.

En mode de détection négatif, figure IV-26-b, les empreintes spectrales obtenues sont en tout point identiques à celles observées dans l'analyse de l'oxyde de chrome trivalent, dans les mêmes conditions d'irradiance et de longueur d'onde.

Les empreintes spectrales de ces composés se caractérisent tant en ions positifs que négatifs, par la production importante tant en nombre qu'en intensité d'agrégats oxygénés du chrome $Cr_xO_y^{+/-}$. Ce comportement est indicateur du rôle important des espèces du zinc dans le processus de formation des ions au sein du nuage gazeux induit part l'ablation laser comme nous l'avons indiqué précédement au paragraphe IV-4-3.

IV-9 Conclusion

L'ensemble des composés de référence à l'exception du chromite de zinc conduit après ablation/ionisation laser à la formation d'agrégats mixtes caractéristiques du composé étudié dans l'un au moins des modes de détection (positif ou négatif).
Si de nombreux agrégats mixtes sont détectés sur les spectres de masse des chromates, certains ont des intensités très importante et permettent ainsi une identification sans ambiguïté de ces composés. Il s'agit en mode de détection positif des ions :

- $M_3CrO_4^+$ pour les chromates alcalins
- $M_2CrO_3^+$ et $M_2CrO_4^+$ pour les chromates alcalino-terreux
- $Pb_3CrO_5^+$ pour le chromate de plomb

En ce qui concerne les chromites de fer, de nickel et de manganèse, les ions caractéristiques de ces composés sont de faible intensité. On peut en première approche, de façon simple, considérer qu'il s'agit principalement tant en mode de détection positif que négatif de substitution d'un atome de chrome par l'atome bivalent du chromite dans les structures ioniques observées dans l'étude de l'oxyde de chrome trivalent, les ions détectés sont en effet :

- $MCrO^+$ et $MCrO_2^+$ en mode de détection positif ;
- $MCrO_3^-$ et $MCrO_4^-$ en mode de détection négatif.

Si, en mode de détection positif aucun ion caractéristique n'est détecté dans l'étude du nitrate et du sulfate de chrome trivalent, des ions mixtes chrome-oxygène-azote (respectivement – soufre) de faible intensité sont détectés en mode de détection négatif, il s'agit de :

- $NO_3CrO_3^-$ pour le nitrate de chrome trivalent ;
- $SO_3CrO_2^-$; $SO_3CrO_3^-$ et $SO_3Cr_2O_5^-$ pour le sulfate de chrome trivalent.

D'autre part, la comparaison des résultats obtenus par TOF-LMMS et par LA-FTICRMS permet de mettre en exergue la stabilité importante de certains agrégats ionisés produits par ablation ionisation laser des composés standards du chrome. Un délai entre l'ionisation et la détection plus important dans la technique LA-FTICRMS assure la mise en évidence des ions les plus stables, les autres se fragmentant de façon importante avant de pouvoir être détectés.

Ces résultats permettent également d'apporter les premiers éléments dans la compréhension des mécanismes de formation des ions en mettant en évidence d'une part l'influence de la nature du contre ion du chromate sur l'empreinte spectrale observée et d'autre par l'importance de la production de petites espèces gazeuses sur les processus de formation des ions. Celles ci en jouant le rôle de tiers-corps permettent de thermaliser les espèces formées par élimination de l'excès d'énergie.

Références bibliographiques

[1] A. Hachimi, E. Poitevin, G. Krier, J. F. Muller, J. Pironon, F. Klein, Analusis, 21 (1993) 77

[2] E. Poitevin, J. F. Muller, F. Klein, O. Déchelette, Analusis, 17 (1989) P47

[3] E. Poitevin, G. Krier, J. F. Muller, R. Kaufmann, Analusis, 20 (1992) M36

[4] A. Hachimi, E. Poitevin, G. Krier, J. F. Muller, M. F. Ruiz-Lopez, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes, 144 (1995) 23

[5] A. Marshall, F.R. Verdun, Fourier transforms in NMR, optical, and mass spectrometry, Elsevier, Amsterdam, (1990)

[6] X-G Zhang, H-Y Li, C-S Ma, X-Y Wang, J-L Bai, G-Z He, N-Q Lou, Chem. Phys. Lett., 274 (1997) 115

[7] B. Jöst, B. Schueler, F.R.Krueger, Z. Naturforsch., 37a (1982) 18

[8] G. Wan, R. B. Cole, Anal. Chem.,70 (1998) 873

[9] W. A. Saunders, Phys. Rev., 37 (1988) 6583

[10] A. Mele, D. Consalvo, D. Stranges, A. Giardini-Guidoni, R. Teghil, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes, 95 (1990) 359

[11] W. R. Ferrell, M. J. Van Stipdonk, E. A. Schweikert, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B112 (1996) 55

[12] E. Michiels, R. Gijbels, Anal. Chem., 56 (1984) 1115

[13] X-H Liu, X-G Zhang, X-Y Wang, N-Q Lou, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 101 (1997) 1071

[14] B. Maunit, A. Hachimi, P. Manuelli, P. J. Calba, J. F. Muller, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes, 156 (1996) 173

[15] N.Chaoui, E. Million, J.F. Muller, Chem. Mater., 10 (1998) 3888

[16] S.W. Buckner, J.R. Gord, B.S. Freiser, J. Chem. Phys., 88 (1988) 3678

[17] G. Gresham, G. Groenewold, J. Olson, A. Appelhans, M. Van Stipdonk, 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Dallas, 13-17 juin 1999

[18] J.F. Muller, Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, 9 (1982) 482

[19] C. Ma, H. Li, X. Zhang, J. Bai, X. Wang, L. Wang, G. Zhang, G. He, N. Lou, Prog. Nat. Sci., 6 (2) (1996) 159

Références bibliographiques

[1] A. Hachimi, E. Poitevin, G. Krier, J. F. Muller, J. Pironon, F. Klein, Analusis, 21 (1993) 77

[2] E. Poitevin, J. F. Muller, F. Klein, O. Déchelette, Analusis, 17 (1989) P47

[3] E. Poitevin, G. Krier, J. F. Muller, R. Kaufmann, Analusis, 20 (1992) M36

[4] A. Hachimi, E. Poitevin, G. Krier, J. F. Muller, M. F. Ruiz-Lopez, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes, 144 (1995) 23

[5] A. Marshall, F.R. Verdun, Fourier transforms in NMR, optical, and mass spectrometry, Elsevier, Amsterdam, (1990)

[6] X-G Zhang, H-Y Li, C-S Ma, X-Y Wang, J-L Bai, G-Z He, N-Q Lou, Chem. Phys. Lett., 274 (1997) 115

[7] B. Jöst, B. Schueler, F.R.Krueger, Z. Naturforsch., 37a (1982) 18

[8] G. Wan, R. B. Cole, Anal. Chem.,70 (1998) 873

[9] W. A. Saunders, Phys. Rev., 37 (1988) 6583

[10] A. Mele, D. Consalvo, D. Stranges, A. Giardini-Guidoni, R. Teghil, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes, 95 (1990) 359

[11] W. R. Ferrell, M. J. Van Stipdonk, E. A. Schweikert, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B112 (1996) 55

[12] E. Michiels, R. Gijbels, Anal. Chem., 56 (1984) 1115

[13] X-H Liu, X-G Zhang, X-Y Wang, N-Q Lou, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 101 (1997) 1071

[14] B. Maunit, A. Hachimi, P. Manuelli, P. J. Calba, J. F. Muller, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes, 156 (1996) 173

[15] N.Chaoui, E. Million, J.F. Muller, Chem. Mater., 10 (1998) 3888

[16] S.W. Buckner, J.R. Gord, B.S. Freiser, J. Chem. Phys., 88 (1988) 3678

[17] G. Gresham, G. Groenewold, J. Olson, A. Appelhans, M. Van Stipdonk, 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Dallas, 13-17 juin 1999

[18] J.F. Muller, Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, 9 (1982) 482

[19] C. Ma, H. Li, X. Zhang, J. Bai, X. Wang, L. Wang, G. Zhang, G. He, N. Lou, Prog. Nat. Sci., 6 (2) (1996) 159

[20] J.K. Gibson, J. Phys. Chem., 98 (1994) 11321

[21] J.K. Gibson, J. Appl. Phys., 78 (2) (1995) 1274

[22] J.K. Gibson, J. Vac. Sci. Technol. A, 13 (4) (1995) 1945

[23] X. Zhang, X. Wang, N. Lou, Prog. Nat. Sci., 7 (2) (1997) 129

[24] Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome XIV, Masson, Paris, (1957)

Chapitre V

Etude des mécanismes de formation des agrégats ionisés

Chapitre V Etude des mécanismes de formation des agrégats ionisés

V-1 Introduction

La compréhension des mécanismes de formation des ions par ablation ionisation laser est de première importance du point de vue de la mise en place d'un protocole de spéciation par spectrométrie de masse. En effet, pour obtenir une interprétation aussi juste que possible des résultats obtenus sur le spectre de masse, il est nécessaire de connaître et de comprendre les processus qui prévalent sur la formation des ions observés. On pourra ainsi éviter les erreurs d'interprétations.

L'étude des processus de formation des ions après ablation laser de composés inorganiques est délicate. C'est la raison pour laquelle, jusqu'à présent, aucun modèle n'a encore été postulé. Cependant, de nombreux travaux, en rapport avec cet aspect fondamental de l'interaction laser matière ont été publiés.

Hercules *et al.* [1] considèrent que plusieurs processus ont lieu dans des régions bien définies au niveau et en périphérie de l'impact laser lors du processus d'ablation (figure V-1).

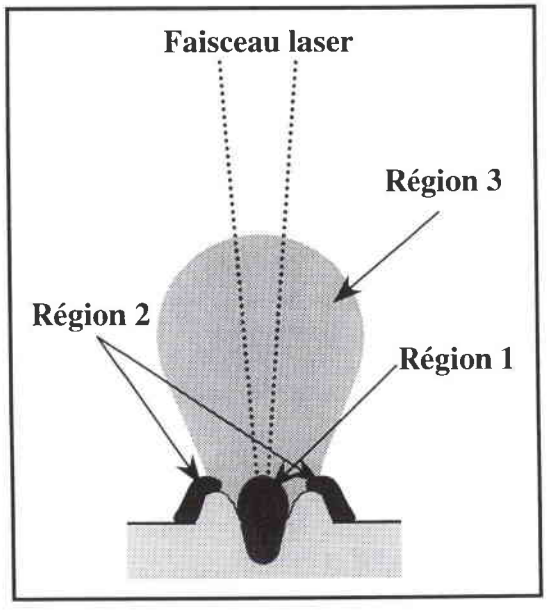


Figure V-1 : Identification des différentes zones d'ablation laser d'après [1].

La région 1 correspond à l'interaction du faisceau laser et de l'échantillon, les processus d'ionisation directe du matériau se produisent à ce niveau. La forte température atteinte est à l'origine d'une forte fragmentation des espèces. C'est la raison pour laquelle, seules des espèces atomiques ou de petites molécules sont produites dans cette première région.
La région 2, adjacente à cette première se trouve dans un état intermédiaire entre la phase gazeuse et la phase solide, elle se caractérise par un fort gradient thermique. Ce serait à ce niveau que la majorité des ions de haut poids moléculaires seraient émis. Cette zone est souvent appelée zone frontière (selvedge area). La dernière région (région 3) se situant juste au dessus de l'échantillon correspond au nuage gazeux formé par l'émission dans le vide de particules (neutres ou ionisées) sous l'effet de l'impact laser (détente adiabatique des gaz). C'est dans cette région que les réactions ion molécules ont lieu. Les ions observés sur le spectre de masse correspondent donc selon Hercules *et al.* à l'interaction du faisceau laser avec le solide (ions atomique) ou résultent de réactions ion molécule dans la zone frontière ou dans le nuage gazeux.
Ce modèle n'est valable qu'à des valeurs d'irradiance relativement élevées (supérieure à 10^8 W/cm^2) dès lors qu'il y a ignition du nuage gazeux et donc formation de plasma.

Schuler *et al.* [2] considèrent quant à eux que les processus rapides de formation des ions par l'interaction d'un faisceau laser ne peuvent pas se limiter à des processus thermiques. En effet, les processus d'excitation et de désorption sont considérés par ces auteurs comme plus rapides [3]. C'est pourquoi, d'après ces auteurs [4], les agrégats ionisés seraient directement émis à partir du solide par rupture du réseau cristallin. Ce processus se décomposerait en quatre étapes :

- irradiation de l'échantillon,
- population de la bande de conduction,
- excitation des électrons de la bande de conduction,
- transfert de l'énergie au réseau cristallin induisant le processus d'ablation.

Par contre, Dennemont *et al.* [5], Lafargue *et al.* [6], Gibson [7], Hachimi *et al.* [8-9] et Liu *et al.* [10], sont quelque uns des auteurs qui suggèrent que les ions sont formés grâce à des réactions ion molécules dans la zone frontière ou dans le nuage gazeux. Les agrégats seraient formés par additions séquentielles de molécules neutres sur des ions dits précurseurs. De

La région 1 correspond à l'interaction du faisceau laser et de l'échantillon, les processus d'ionisation directe du matériau se produisent à ce niveau. La forte température atteinte est à l'origine d'une forte fragmentation des espèces. C'est la raison pour laquelle, seules des espèces atomiques ou de petites molécules sont produites dans cette première région.
La région 2, adjacente à cette première se trouve dans un état intermédiaire entre la phase gazeuse et la phase solide, elle se caractérise par un fort gradient thermique. Ce serait à ce niveau que la majorité des ions de haut poids moléculaires seraient émis. Cette zone est souvent appelée zone frontière (selvedge area). La dernière région (région 3) se situant juste au dessus de l'échantillon correspond au nuage gazeux formé par l'émission dans le vide de particules (neutres ou ionisées) sous l'effet de l'impact laser (détente adiabatique des gaz). C'est dans cette région que les réactions ion molécules ont lieu. Les ions observés sur le spectre de masse correspondent donc selon Hercules *et al.* à l'interaction du faisceau laser avec le solide (ions atomique) ou résultent de réactions ion molécule dans la zone frontière ou dans le nuage gazeux.
Ce modèle n'est valable qu'à des valeurs d'irradiance relativement élevées (supérieure à 10^8 W/cm^2) dès lors qu'il y a ignition du nuage gazeux et donc formation de plasma.

Schuler *et al.* [2] considèrent quant à eux que les processus rapides de formation des ions par l'interaction d'un faisceau laser ne peuvent pas se limiter à des processus thermiques. En effet, les processus d'excitation et de désorption sont considérés par ces auteurs comme plus rapides [3]. C'est pourquoi, d'après ces auteurs [4], les agrégats ionisés seraient directement émis à partir du solide par rupture du réseau cristallin. Ce processus se décomposerait en quatre étapes :

- irradiation de l'échantillon,
- population de la bande de conduction,
- excitation des électrons de la bande de conduction,
- transfert de l'énergie au réseau cristallin induisant le processus d'ablation.

Par contre, Dennemont *et al.* [5], Lafargue *et al.* [6], Gibson [7], Hachimi *et al.* [8-9] et Liu *et al.* [10], sont quelque uns des auteurs qui suggèrent que les ions sont formés grâce à des réactions ion molécules dans la zone frontière ou dans le nuage gazeux. Les agrégats seraient formés par additions séquentielles de molécules neutres sur des ions dits précurseurs. De

nombreux travaux tendent à prouver cette assertion. Chaoui *et al.* [11] obtiennent en effet, des empreintes spectrales TOF-LMMS similaires que l'étude soit menée avec le titanate de plomb $PbTiO_3$ ou un mélange équimolaire PbO/TiO_2. De la même façon, Mele *et al.* [12] détectent des agrégats mixtes $[Cu(SrO)_n]^+$, après l'ablation laser d'un mélange $CuO/SrCO_3$.
Pour finir, Musselman *et al.* [13] ont prouvé par l'étude de particules de NiS sur un film enrichi en ^{34}S, que des recombinaisons ion molécule prenaient place dans le plasma induit par ablation laser. Les agrégats ionisés NiS^+, NiS_2^+ et Ni_2S^+, enrichis en ^{34}S sont en effet détectés. Ces trois derniers travaux montrent clairement que les agrégats ionisés détectés ne sont pas révélateurs des composés étudiés mais des processus qui prennent place dans le nuage gazeux après l'irradiation laser.

Récemment, Liu *et al.* [14] ont publié une étude intéressante basée sur l'examen du nitrate de cobalt II hexahydraté : $Co(NO_3)_2,6H_2O$. Leur dispositif expérimental original [15] permet l'échantillonnage du nuage gazeux en en extrayant de façon sélective des portions bien définies. Le délai τ entre l'impulsion laser et l'application des potentiels d'accélération du tube à temps de vol, placé perpendiculairement au sens de propagation du plasma permet de sélectionner les ions en fonction de leur vitesse transversale.
Si le délai τ est faible, seuls les ions $Co_nO_m^+$ sont détectés alors que s'il augmente, les agrégats ionisés $\{Co[Co(NO_3)_2]_x.(H_2O)_y\}^+$, représentatifs de la structure moléculaire sont observés. Cette différence est attribuable à une différence de vitesse initiale, les ions $\{Co[Co(NO_3)_2]_x.(H_2O)_y\}^+$ seraient directement éjectés de la surface de l'échantillon alors que les ions $Co_nO_m^+$ se forment plus tard durant l'expansion du plasma par recombinaison de petites espèces, qui de par leur faible masse possèdent des vitesses transversales beaucoup plus grandes. Liu *et al.* [14] considèrent ainsi que les processus de formation des agrégats sont pluriels, et qu'ils pourraient correspondre à l'éjection directe d'espèces de la surface de l'échantillon ou à des processus de recombinaison ion molécule. On peut cependant également considérer, que les ions $\{Co[Co(NO_3)_2]_x.(H_2O)_y\}^+$ puissent résulter de l'agrégation de petites entités, la faible vitesse transversale de ces ions pourrait dans ce cas être le résultat d'une perte d'énergie cinétique lors du processus d'agrégation.

Après avoir montré en quoi ces deux processus pourraient rendre compte des mécanismes qui conduisent à la formation des ions détectés sur les empreintes spectrales des composés de référence du chrome, nous étendrons notre étude à l'examen de différents sels de sodium puis à celui des oxydes des métaux de la première ligne des métaux de transition.

V-2 Etude des oxydes hexavalents de chrome, de molybdène et de tungstène

A la différence des autres composés de référence du chrome trivalent, trivalent hydratés ou hexavalent où l'irradiance optimale est comprise entre 10^7 et 5.10^8 W/cm^2, l'oxyde de chrome CrO_3 ne conduit à la formation importante d'agrégats ionisés positifs qu'à forte irradiance ($> 10^9$ W/cm^2). Cette particularité nous laisse supposer que les processus qui régissent la formation des ions constitutifs de l'empreinte spectrale de CrO_3 sont différents de ceux rencontrés pour les autres composés de référence du chrome. Nous débuterons donc notre étude des mécanismes de formation des ions par celle, atypique des processus qui gouvernent la formation des agrégats ionisés observés sur l'empreinte spectrale de l'oxyde de chrome hexavalent. Pour mieux appréhender ce problème, nous avons également entrepris l'examen des empreintes spectrales des oxydes hexavalents de molybdène et de tungstène (MoO_3 et WO_3 respectivement).

V-2-1 Deux voies possibles de formation des ions par ablation/ionisation laser

Des travaux, réalisés à l'aide de cellule d'effusion de Knudsen, ont démontré que des espèces de poids moléculaire élevé sont émises à partir de la sublimation d'oxyde hexavalent de métaux du groupe VI (chrome, molybdène, tungstène) [16-22]. Le nuage gazeux obtenu par chauffage de ces oxydes a été étudié de façon importante. Les composés présents en son sein sont d'une part les espèces polymèriques du type $(MO_3)_n$ résultant de l'agrégation de n motifs MO_3, et d'autre part, celles bâties à partir de ces premières correspondant à la perte d'un voire de deux atomes d'oxygène [16-22]. Certaines d'entre elles ont déjà été observées par LA-FTICRMS [23]. L'énergie déposée sur l'échantillon lors de l'ablation laser, conduit outre à l'éjection directe d'espèces ionisées ou neutres dans le plasma, à un échauffement local de la surface. Ce second phénomène peut, comme lors des manipulations à cellule de Knudsen, conduire, lorsque l'enthalpie de sublimation du composé est suffisamment basse, à l'émission d'espèces le plus souvent neutres. Ainsi, les ions détectés sur le spectre de masse correspondraient d'une part aux ions issus de l'ablation ionisation laser et des réactions ions molécule au sein du plasma (ions directement éjectés de la surface de l'échantillon et ions résultant de réactions ion molécule) et d'autre part aux ions que nous qualifierons de thermiques correspondant à l'ionisation des espèces polymériques ou pseudo-polymériques produites lors de la sublimation de l'échantillon. Pour démontrer l'existence de ces deux voies

de formation des ions, nous avons retenu l'étude des oxydes hexavalent CrO_3, MoO_3 et WO_3 à des longueurs d'onde égales à 355 et 193 nm.

V-2-2 Analyse des oxydes de chrome, de molybdène et de tungstène hexavalent à 355 nm et 193 nm

L'analyse des spectres FTICRMS des différents oxydes hexavalents du groupe VI, à 355 nm, montrent à forte irradiance ($3{,}6.10^{10}$ W/cm^2) certaines similitudes, avec notamment la présence d'agrégats de taille importante impliquant jusqu'à 6 atomes métalliques pour CrO_3 (figure V-2-a) et pour MoO_3 (figure V-2-a) et seulement 4 pour WO_3 (figure V-2-a).
L'ensemble des ions détectés est présenté dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Analyse de CrO_3, MoO_3 et WO_3 avec une irradiance de $3{,}6.10^{10}$W/cm^2.

	CrO_3	MoO_3	WO_3
MO^+	*	*	*
MO_2^+	*	*	*
$MO_3^+ = (MO_3)_1^+$		*	
$M_2O_2^+$	*		
$M_2O_3^+$	*	*	
$M_2O_4^+$	*	*	*
$M_2O_5^+$	*	*	*
$M_2O_6^+ = (MO_3)_2^+$		*	*
$M_3O_4^+$	*		
$M_3O_5^+$	*	*	
$M_3O_6^+$	*	*	*
$M_3O_7^+$	*	*	*
$M_3O_8^+$	*	*	*
$M_3O_9^+ = (MO_3)_3^+$		*	*
$M_4O_6^+$	*	*	
$M_4O_7^+$	*	*	
$M_4O_8^+$	*	*	*
$M_4O_9^+$	*	*	*
$M_4O_{10}^+$	*	*	*
$M_4O_{11}^+$	*	*	*
$M_4O_{12}^+ = (MO_3)_4^+$		*	*
$M_5O_{11}^+$	*		
$M_5O_{12}^+$	*	*	
$M_5O_{13}^+$		*	
$M_5O_{14}^+$		*	
$M_5O_{15}^+ = (MO_3)_5^+$		*	
$M_6O_{13}^+$	*		
$M_6O_{15}^+$		*	
$M_6O_{17}^+$		*	

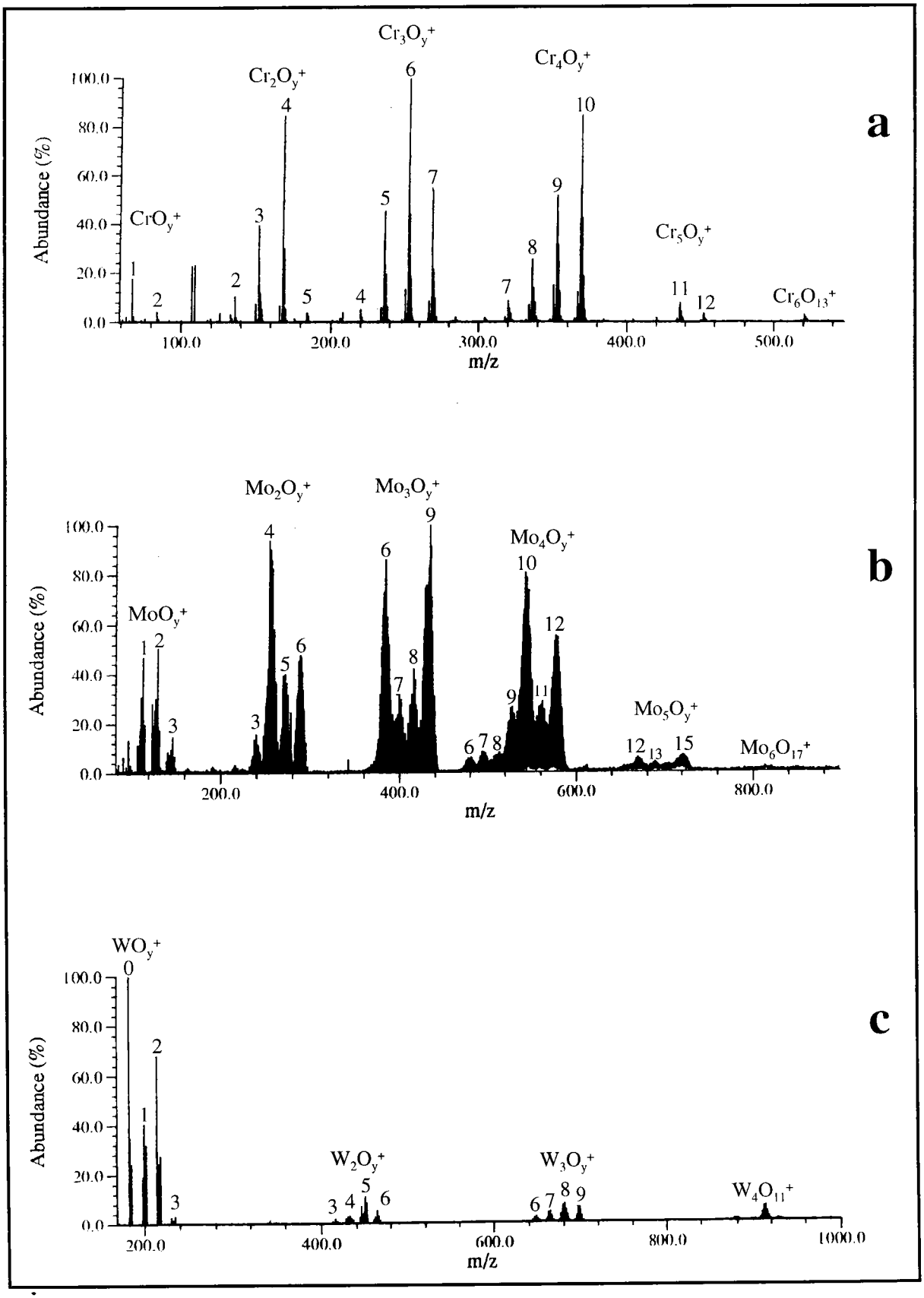


Figure V-2 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs des oxydes hexavalents de chrome (a) de molybdène (b) et de tungstène (c) à 355 nm avec une irradiance de $3{,}6.10^{10}$ W/cm^2.

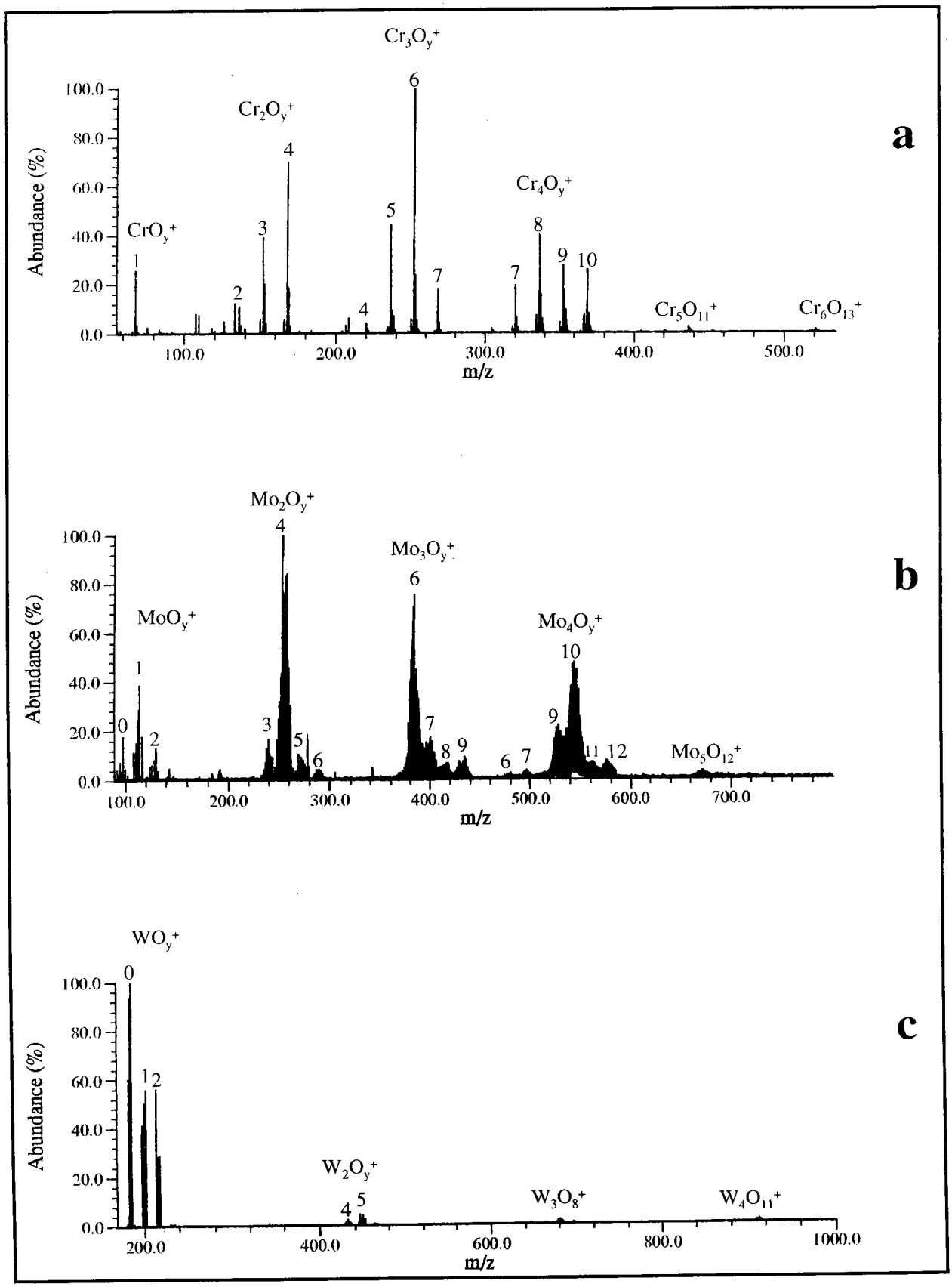


Figure V-3 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs des oxydes hexavalents de chrome (a) de molybdène (b) et de tungstène (c) à 355 nm sous une irradiance de $2{,}2.10^9$ W/cm^2.

L'utilisation d'une irradiance plus faible ($2{,}2.10^9 W/cm^2$) modifie de façon importante l'empreinte spectrale des oxydes hexavalents de chrome (figure V-3-a), de molybdène (figure V-3-b) et de tungstène(figure V-3-c), avec une diminution significative de l'intensité des ions $(MO_3)_n^+$ et $((MO_3)_n\text{-}O)^+$ appelés respectivement ions polymériques et pseudo-polymèriques.

A 193 nm, ce comportement est également vérifié, en particulier pour l'oxyde de molybdène MoO_3, lorsque l'irradiance est abaissée de 5.10^9 W/cm^2 à $1{,}4.10^8$ W/cm^2 (figure V-4-a et V-4-b respectivement).

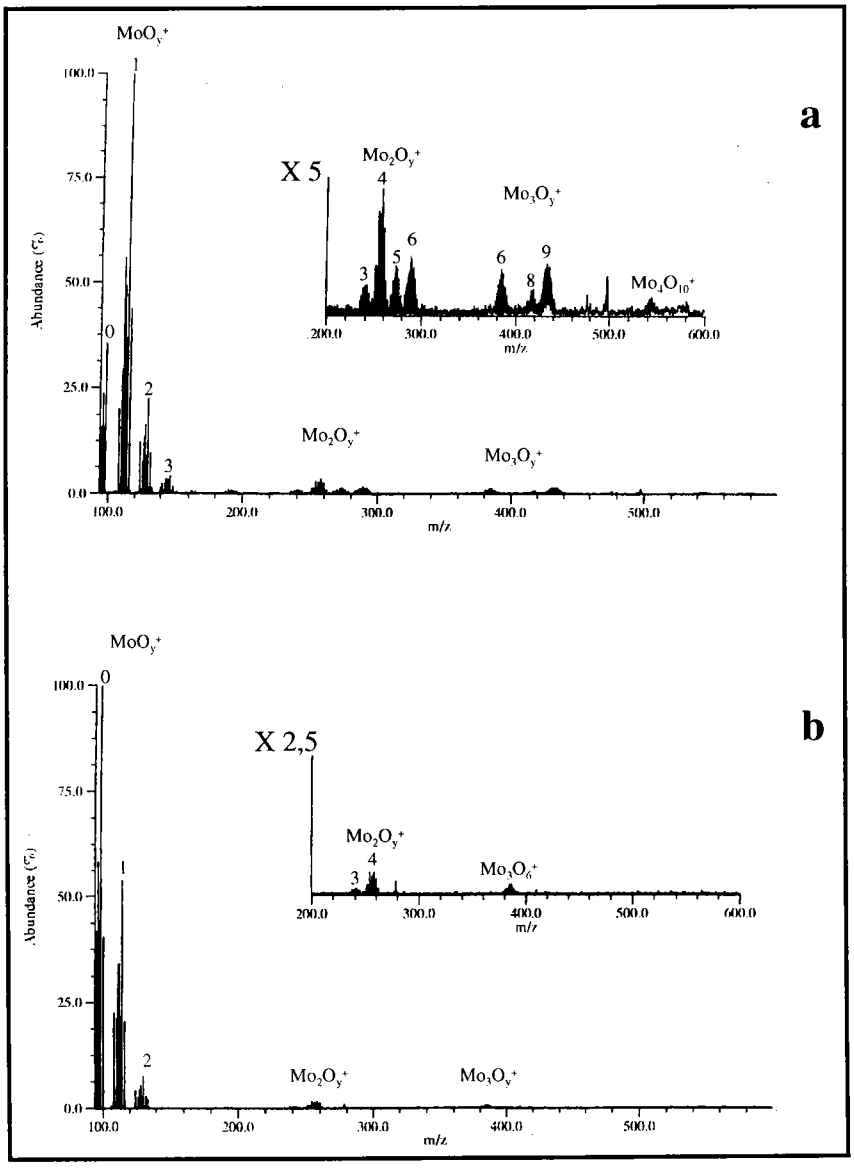


Figure V-4 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs de l'oxyde hexavalent de molybdène à 193 nm avec une irradiance de 5.10^9 (a) et de $1{,}4.10^8$ W/cm^2 (b).

L'évolution observée n'est donc pas liée à la longueur d'onde utilisée, même si celle-ci a pour effet de diminuer notablement la production d'agrégats ionisés de haute masse à 193 nm.
En effet, l'énergie à 193 nm apportée par chaque photon (6,42 eV) est près de deux fois supérieure à celle apportée par un photon à 355 nm (3,49 eV). L'absorption d'un moins grand nombre de photons est donc requise à 193 nm pour assurer l'accumulation d'énergie interne nécessaire à la dissociation de l'ion. La fragmentation étant plus importante, la production d'agrégats de haute masse est plus restreinte.

V-2-3 Analyse de MoO_3 par FTICRMS : étude bibliographique

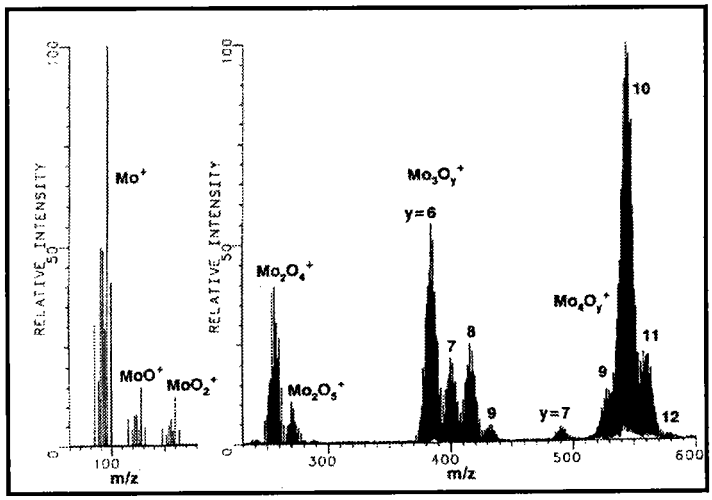


Figure V-5 : Spectre de masse de MoO_3 par ablation/ionisation laser à 532 nm d'après [24].

Dans les travaux de Cassady *et al.* [24], réalisés dans des conditions très proches des nôtres, seule la longueur d'onde utilisée est différente : 532 nm (τ = 10 ns). L'énergie utilisée est comprise entre 1 et 10 mJ par impulsion. Le spectre de masse obtenu (figure V-5) est quasiment identique à celui que l'on observe dans notre étude à 355 nm sous une irradiance de 2,2 10^9 W/cm^2.

Le travail de Fialko *et al.* [25] repose quant à lui sur l'ionisation par impact électronique à 70 eV de vapeurs situées au-dessus de l'oxyde MoO_3 (enrichit à 97% en ^{98}Mo) chauffé à 650K dans une cellule de Knudsen. Les ions observés (figure V-6) sont les ions polymèriques $(MoO_3)_n^+$ avec n = 1 à 5 accompagnés de leur analogues correspondant à l'élimination d'un ou de deux atomes d'oxygène.

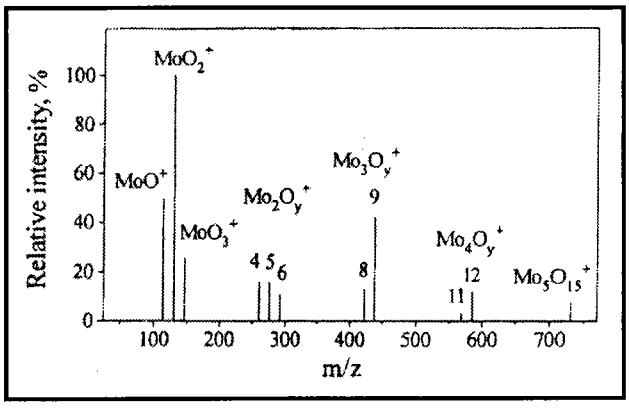


Figure V-6 : Spectre de masse par impact électronique des vapeurs de MoO_3 produites par cellule d'effusion de Knudsen, d'après [25].

Si les agrégats ionisés observés dans l'étude de Fialko *et al.* [25] possèdent une stœchiométrie proche de celle de l'oxyde de départ, l'empreinte spectrale de MoO_3 obtenu par Cassady *et al.* [24] comporte de nombreux ions fortement sous stœchiométrique en oxygène.

Le spectre de masse obtenu lors de l'étude de MoO_3 à forte irradiance ($3{,}6.10^{10}W/cm^2$) correspond à la superposition des résultats obtenus par Cassady *et al.* où les ions obtenus sont essentiellement issus de l'ablation et ceux de Fialko *et al.* où il s'agit purement d'ions thermiques.

Les processus qui conduisent à la formation de l'empreinte spectrale de ce composé à $3{,}6.10^{10}$ W/cm^2 sont donc pluriels.

D'une part, un phénomène purement ablatif conduit à la formation d'espèces largement sous stœchiométriques en oxygène par rapport à l'oxyde originel.

D'autre part, un phénomène thermique du à la sublimation d'espèces polymèriques sous l'effet de la chaleur déposée par le faisceau laser sur l'échantillon conduit à la formation d'ions stœchiométriques $M_xO_{3x}^+$ ou légèrement sous stœchiométriques $M_xO_{3x-1}^+$ et $M_xO_{3x-2}^+$ par divers processus. La forte densité d'électrons lorsqu'une forte irradiance est utilisée et des énergies d'ionisation comprises entre 11 et 13 eV (tableau V-2) seraient susceptibles d'expliquer la formation de ces ions par des processus proches de ceux observés lors de l'ionisation par impact électronique.

D'autre part, l'analyse en mode de détection négatif des oxydes hexavalents du chrome, du molybdène et du tungstène conduit (figure V-7) à la détection presque exclusive d'agrégats ionisés $(MO_3)_n^-$, leur formation résultant de capture électronique [21] certaines pouvant être dissociatives [16]. L'affinité électronique des espèces neutres correspondantes étant

importante (tableau V-3), leur distribution peut être prise comme révélatrice des neutres présents dans le nuage gazeux après ablation laser. Ces résultats prouvent donc la très forte production d'espèces polymèriques.

Tableau V-2 : Energie d'ionisation en eV des espèces polymériques $(MO_3)_n$, M désignant le chrome, le molybdène ou le tungstène.

$(MO_3)_n$	Chrome	Molybdène	Tungstène
1	11,6±0,5[a]	12,0±0,5[b]	11,7±0,6[b]
2	-	12,1±0,6[b]	12,2±0,2[c]
3	11,5[d]	12,0±1,0[b]	12,0±0,5[c]
4	11,1[d]	-	12,2±0,2[c]
5	11,0[d]	-	-

[a] Grimley R.T., Burns R.P., Inghram M.G., J. Chem. Phys., 34 (1961) 664. [b] Issu de [20]. [c] Bennett S.L., Lin S.S., Gilles P.W. 78 (1974) 266 [d] Issu de [17].

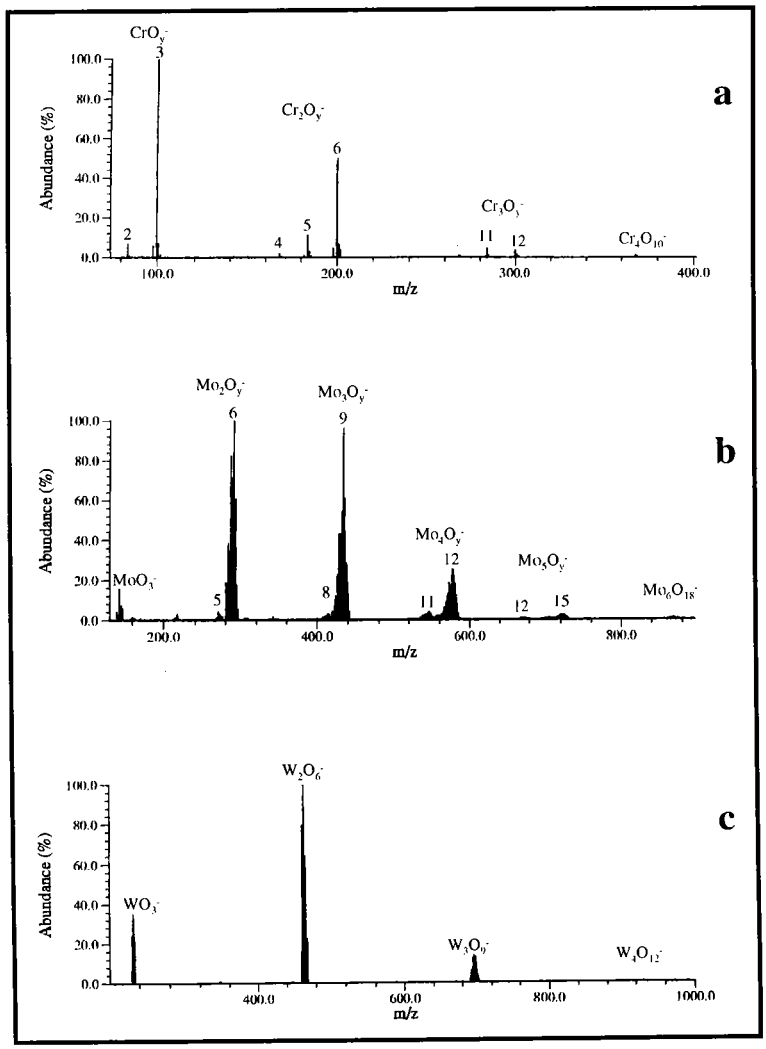


Figure V-7 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs des oxydes hexavalent de chrome (a) de molybdène (b) et de tungstène (c) à 355 nm avec une irradiance de $3{,}6.10^{10}$ W/cm^2.

Tableau V-3 : Affinité électronique en eV des espèces polymériques $(MO_3)_n$, M désignant le chrome, le molybdène ou le tungstène.

$(MO_3)_n$	Chrome	Molybdène	Tungstène
1	3,64±0,18[a]	2,85±0,21[a]	3,94±0,20[a]
2	1,6±0,3[b]	-	-
3	1,8[b]	-	-

[a] *Rudnyi E.B., Vov O.M., Kaibicheva E.A., Sidorov L.N., J. Chem. Thermodyn., 21 (1989) 247.* [b] *Référence [16].*

Si l'irradiance déposée sur l'échantillon est un paramètre important sur l'importance de la contribution des processus thermiques de formation des ions, d'autres facteurs interviennent également :

- la stabilité de l'échantillon : l'oxyde de chrome hexavalent est instable à une température supérieure à 200°C [26]. La température atteinte au cours de l'ablation laser est très largement supérieure à cette valeur. La dégradation thermique de l'échantillon au point d'impact limite la formation des espèces polymèriques $(CrO_3)_n$ et donc la formation des ions correspondant au profit de celles légèrement sous stœchiométriques déficitaires en oxygène. Cela pourrait expliquer pourquoi aucun ion $(CrO_3)_n^+$ n'a pu être détecté lors des analyses de l'oxyde de chrome hexavalent par FTICRMS.

- la volatilité des espèces polymèriques $(MO_3)_n$ jouent également un grand rôle dans la contribution des ions thermiques au spectre de masse final. Afin de mettre en évidence ceci, nous avons effectué la comparaison des enthalpies de sublimation des espèces polymèriques (tableau V-4) des oxydes hexavalent de chrome, de molybdène et de tungstène et des spectres de masse obtenus à forte irradiance ($3{,}6.10^{10}$W/cm^2) pour ces deux composés (figure V-2).

Tableau V-4 : Enthalpies de sublimation de CrO_3, de MoO_3 et de WO_3 dans les gammes de températures respectivement égales à 420-470, 800-1000 K et 1400-1600 K.

n	Cr_nO_{3n-2} [22]	$(CrO_3)_n$ [22]	$(MoO_3)_n$ [19]	$(WO_3)_n$ [21]
2	-	-	-	113,6±0,8 kcal/mol
3	34,58±0,51 kcal/mol	32,43±0,56 kcal/mol	80,5±1,5 kcal/mol	107,5±2,3 kcal/mol
4	36,53±0,57 kcal/mol	31,34±0,69 kcal/mol	93,6±1,6 kcal/mol	123,6±2,2 kcal/mol
5	42,85±0,71 kcal/mol	36,35±1,10 kcal/mol	105,6±3,5 kcal/mol	-

La comparaison des données entre les trois oxydes montre clairement que les espèces polymèriques de WO_3 sont les moins volatiles. Le dépouillement des spectres obtenus à haute

irradiance pour ces trois composés montrent que la participation du processus thermique dans la constitution de l'empreinte spectrale est plus importante pour CrO_3 et MoO_3 que pour WO_3. En effet, on peut comparer l'importance relative des ions $(MO_3)_4^+$ au sein de la famille des agrégats $M_4O_y^+$. Pour l'oxyde de molybdène, il s'agit de l'ion $Mo_4O_{12}^+$ (figure V-2-b) alors que pour l'oxyde de tungstène (figure V-2-c), nous sommes en présence de $W_4O_{11}^+$. D'autre part, le nombre et l'intensité des ions $(MO_3)_n^-$ sont beaucoup plus importants dans le cadre de l'étude de l'oxyde MoO_3.

Les faibles enthalpies de sublimations des espèces $Cr_nO_{3n-2}^+$ permettent de mieux expliquer la forte abondance de ces espèces sur le spectre de masse, l'instabilité de l'oxyde de chrome hexavalent à forte température étant responsable, comme nous l'avons déjà signalé, de l'absence des ions $(CrO_3)_n^+$ sur l'empreinte spectrale de CrO_3.

En conclusion, les oxydes hexavalents adoptent deux voies de formation des ions. La première à très forte irradiance consiste en la sublimation d'espèces polymériques ou pseudo-polymèrique suivie de leur ionisation dans le nuage gazeux par « impact électronique » (collision avec les électrons présents dans le plasma). La seconde, à irradiance plus faible, est proche des mécanismes typiquement rencontrés pour l'ensemble des autres composés de référence. C'est pourquoi, après avoir déterminé le mode atypique de formation des agrégats ionisés positifs observés à forte irradiance, sur l'empreinte spectrale de l'oxyde de chrome hexavalent. Nous nous attacherons désormais à étudier ceux qui régissent la formation des ions constitutifs des empreintes spectrales des autres composés de référence du chrome trivalent et hexavalent. La gamme optimale d'irradiance dans l'analyse de ces composés étant de façon générale, globalement comprise entre 5.10^8 et 10^7 W/cm^2, les processus de formation des ions doivent être très proches.

Pour débuter cette seconde partie de l'étude, nous allons avant de généraliser notre propos, nous attacher à comprendre les processus de formation des ions positifs détectés lors de l'analyse des chromates alcalin et alcalino-terreux.

V-3 Etude des mécanismes de formation des agrégats ionisés obtenus par ablation/ionisation laser des chromates alcalins et alcalino-terreux

Comme nous l'avons déjà signalé, l'empreinte spectrale obtenue par LA-FTICRMS est fortement dépendante en ion positif notamment, de la longueur employée et de l'irradiance utilisée. Les modifications induites par variation de ces paramètres instrumentaux sont à même de nous apporter des informations sur la compréhension des mécanismes de formation

des agrégats ionisés détectés. L'étude de l'influence du degré d'hydratation du chromate de magnésium, sera d'autre part effectuée.

V-3-1 Mécanisme de formation des agrégats alcalin-chrome-oxygène

V-3-1-1 Influence de l'irradiance sur l'empreinte spectrale des chromates alcalins à 355 nm.

L'évolution des empreintes spectrales des chromates de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium et de césium avec l'irradiance est globalement identique. Seules quelques petites différences sont observées pour les cinq chromates alcalins. C'est la raison pour laquelle, nous ne détaillerons pas l'évolution des empreintes spectrales de tous ces composés, seule celle du chromate de sodium le sera. Un comportement légèrement différent pour le chromate de lithium, nous conduira également à en donner les caractéristiques.

Quelque soit l'irradiance utilisée, l'ablation/ionisation laser du chromate de sodium conduit à la formation des mêmes ions, seule une modification de leur distribution relative à lieu (figure V-8).

A haute irradiance, entre 5.10^8 et 4.10^{10} W/cm^2, la plupart des ions formés possèdent des intensités relatives qui ne varient que très faiblement. A l'inverse, pour des irradiances comprises entre 5.10^7 et 5.10^8 W/cm^2, tous les ions à l'exception de l'agrégat ionisé $Na_3CrO_4^+$ voient leur intensité relative décroître de façon très significative. L'examen de l'évolution de l'intensité absolue de ce dernier avec l'irradiance à 355 nm (figure V-9-a), permet d'expliquer ce comportement. Elle met en effet, en évidence une augmentation très importante de la production de l'ion $Na_3CrO_4^+$ dans cette gamme d'irradiance. Elle est 20 fois plus importante à 5.10^7 W/cm^2 qu'à 4.10^{10} W/cm^2.

Lorsque l'irradiance est abaissée jusqu'à atteindre la limite d'ablation du composé (autour de 10^7 W/cm^2), on observe une diminution très importante de l'intensité absolue de l'ion $Na_3CrO_4^+$. Il demeure néanmoins, l'agrégat mixte oxygéné le plus important de l'empreinte spectrale, même si dans le même temps l'intensité relative de tous les autres agrégats mixtes augmente.

La diminution de l'irradiance conduit également à une augmentation du nombre d'ions possédant plus d'un atome de chrome dans leur structure. Ce comportement est encore plus marqué en dessous de 5.10^8 W/cm^2. Cette évolution est attribuable d'une part à une

augmentation de la production d'espèces oxygénées quelles soient ioniques ou neutres avec une baisse de l'irradiance et d'autre part à une diminution de la densité de photons dans le nuage gazeux. Les agrégats ionisés produits accumulent ainsi moins d'énergie interne est conduisent donc de façon limitée à des processus dissociatifs.

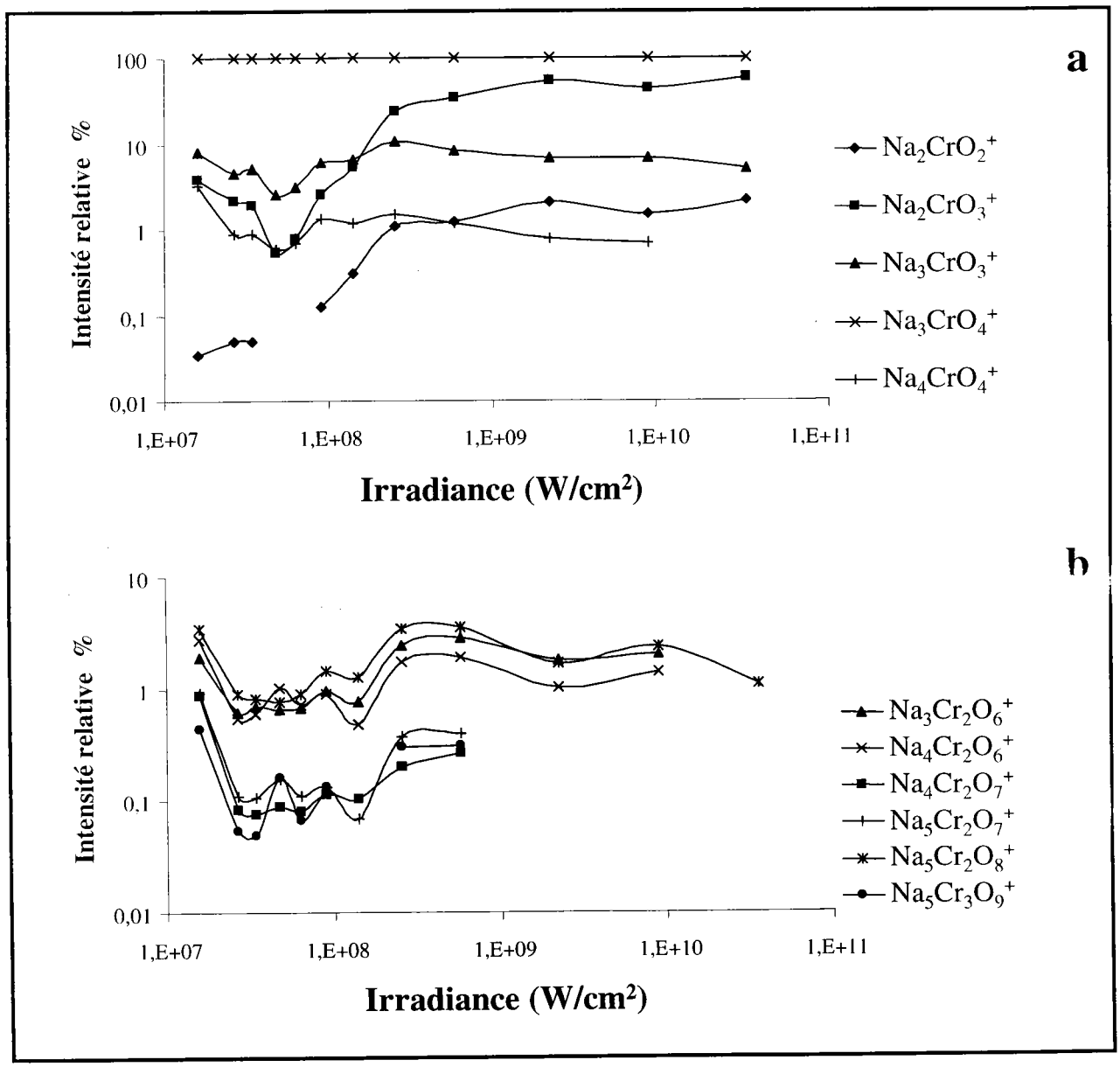


Figure V-8 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs du chromate de sodium dans la gamme d'irradiance comprise entre 10^7 et 4.10^{10} W/cm^2 à 355 nm. Distribution des agrégats mixtes ne contenant qu'un atome de chrome (a) et au moins deux atomes de chrome (b).

En d'autres termes, dans une gamme d'irradiance optimale, l'énergie apportée par le laser est suffisante pour conduire à une production importante d'espèces neutres et ionisées, et trop faible pour induire des processus de fragmentation.

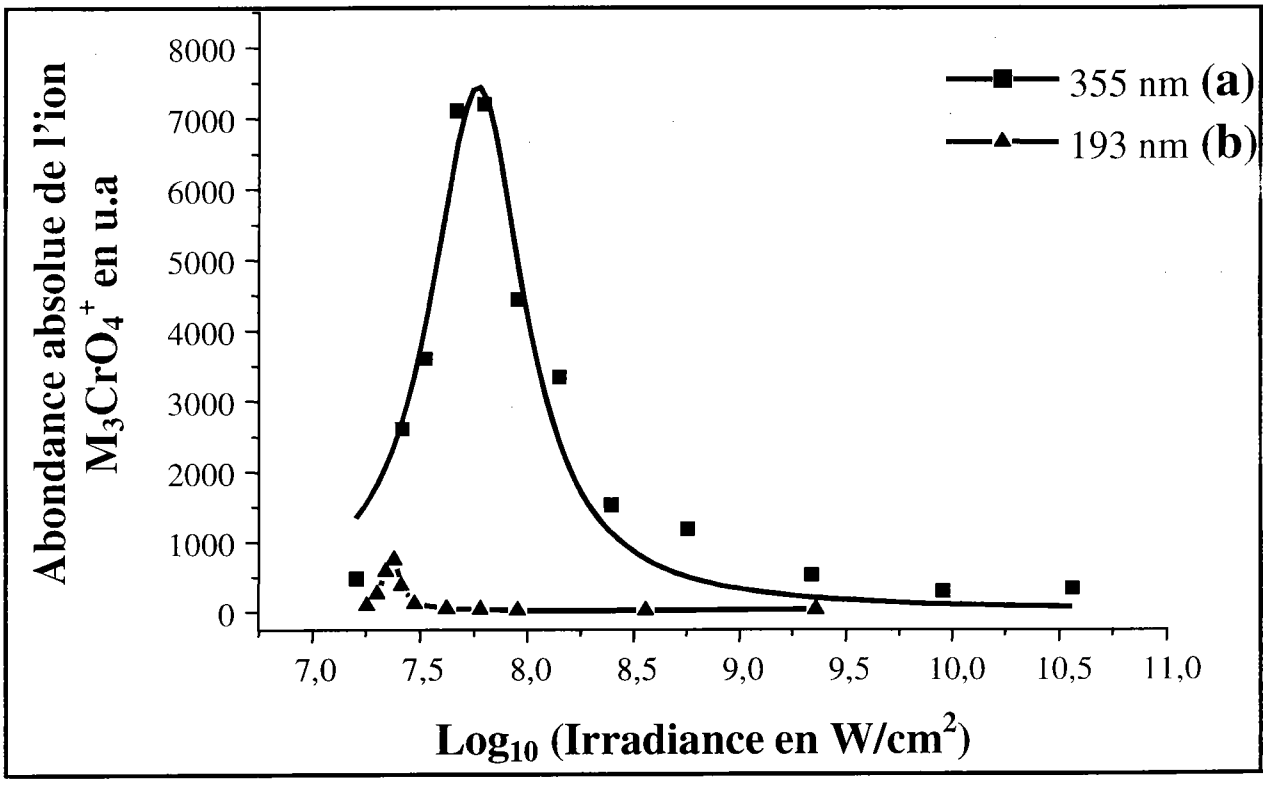


Figure V-9 : Analyse comparative des empreintes spectrales du chromate de sodium à 355 nm et à 193 nm en fonction de l'irradiance.

Si le comportement des chromates de potassium, de rubidium et de césium est identique à celui du chromate de sodium, le chromate de lithium se singularise. L'étude des empreintes spectrales de l'ensemble des chromates alcalins nous a conduit (chapitre IV) à considérer que la différence de stabilité entre les différents agrégats ionisés était moins importante dans le cadre de l'étude de ce dernier. Cette particularité conduit le chromate de lithium à adopter un comportement original lorsque l'évolution de son empreinte spectrale est étudiée en fonction de l'irradiance.

En fonction le l'irradiance utilisée, l'ion majoritaire est différent, à forte (>10^9 W/cm^2) ou à faible irradiance (<2.10^7 W/cm^2), il s'agit de l'ion $Li_3CrO_4^+$. Lorsque l'irradiance se situe dans le domaine intermédiaire, il s'agit de l'agrégat $Li_3CrO_3^+$ (figure V-10). Les différences d'intensité relative entre l'ensemble des agrégats mixtes oxygénés sont également beaucoup plus faibles que dans le cadre de l'étude des autres chromates alcalins. Ces constatations confirment une différence de stabilité moindre entre les ions constitutifs de l'empreinte spectrale du chromate de lithium. La détection plus importante d'agrégats mixtes dans l'étude de ce dernier conduit également à la même conclusion.

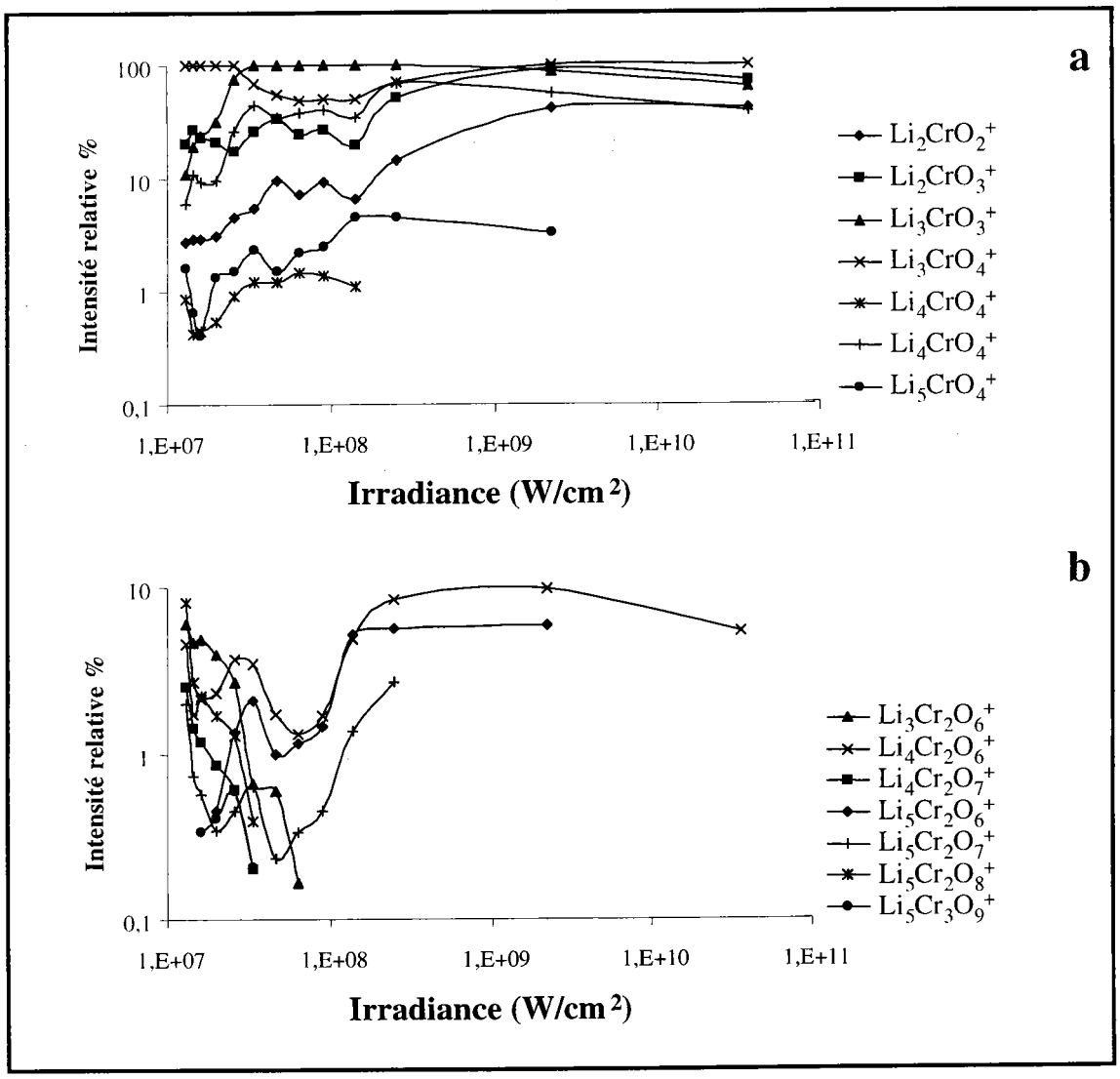


Figure V-10 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS en ion positif du chromate de lithium dans la gamme d'irradiance comprise entre 10^7 et 4.10^{10} W/cm^2 à 355 nm. Distribution des agrégats mixtes ne contenant qu'un atome de chrome (a) et au moins deux atomes de chrome (b).

V-3-1-2 Influence de la longueur d'onde sur l'empreinte spectrale des chromates alcalins

Pour mener à bien cette partie de l'étude, nous avons effectué conjointement des expériences FTICRMS à 193 et 355 nm, la séquence d'analyse FTICRMS étant pour ces deux séries de manipulations demeurée invariante, le délai entre l'ionisation et la détection étant en particulier conservé. Le comportement du chromate de sodium est là aussi représentatif du comportement de l'ensemble des chromates alcalins. L'évolution de l'empreinte spectrale de

Na_2CrO_4 dans la gamme d'irradiance allant de 10^7 à 5.10^9 W/cm^2 est comparable à ce que nous avons obtenue à la longueur d'onde de 355 nm (figure V-11).

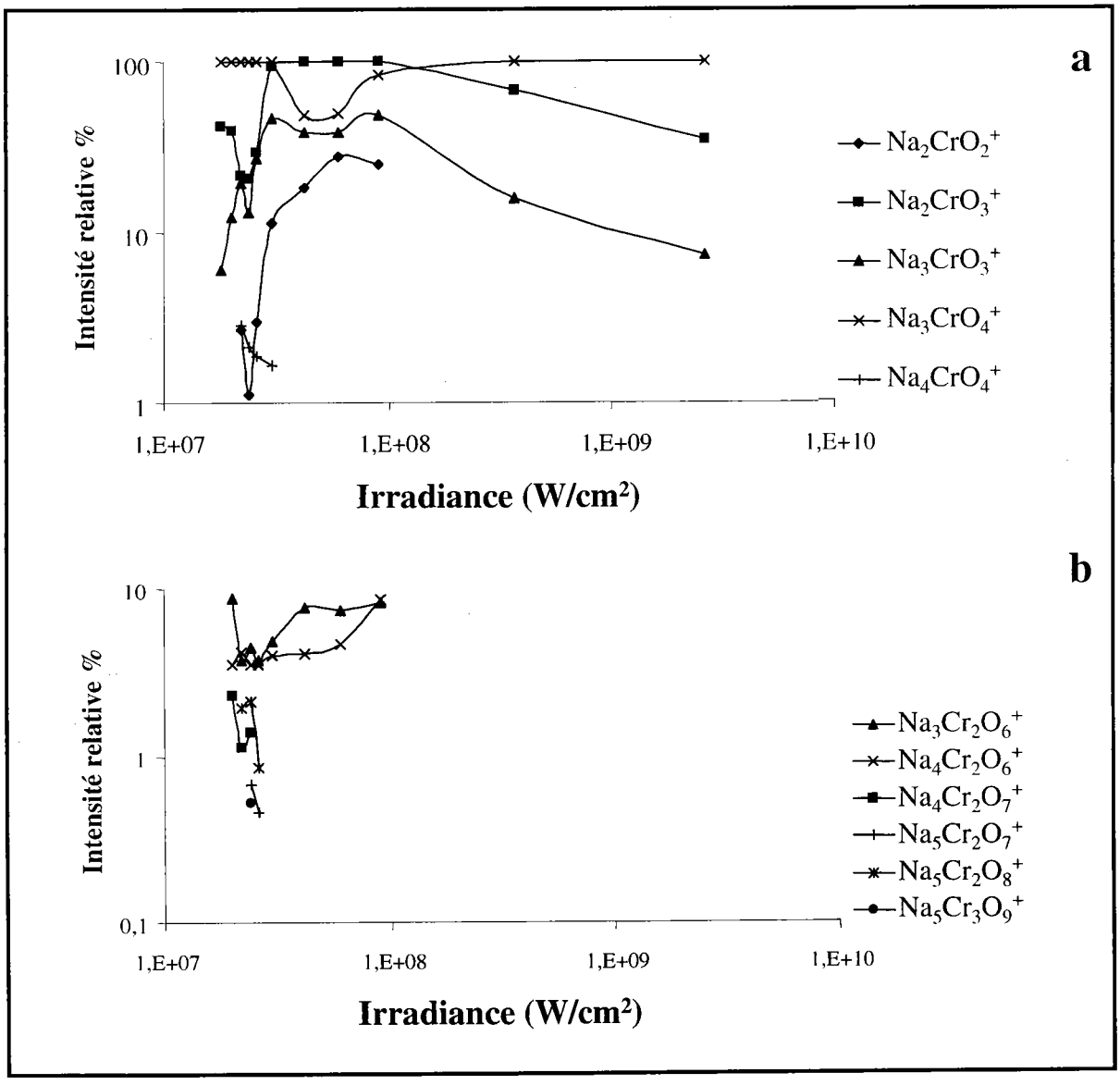


Figure V-11 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS en ion positif du chromate de sodium dans la gamme d'irradiance comprise entre 10^7 et 5.10^9 W/cm^2 à 193 nm. Distribution des agrégats mixtes ne contenant qu'un atome de chrome (a) et au moins deux atomes de chrome (b).

Quelque soit l'irradiance utilisée, l'intensité absolution de l'ion $Na_3CrO_4^+$ est constante exceptée entre 2.10^7 et 3.10^7 W/cm^2 où elle augmente alors d'un facteur sept, dans le même temps, l'intensité relative des autres agrégats mixtes oxygénés diminue significativement (figure V-9-b, page 188). Cependant, quelques différences apparaissent lorsque l'on compare plus précisément les résultats obtenus à 193 et 355 nm. On observe d'une part, un

déplacement dans la gamme d'irradiance optimale pour la production de l'ion $Na_3CrO_4^+$. D'autre part, l'intensité absolue de cet ion diminue significativement, lorsque l'étude de ce chromate est menée successivement à 355 et à 193 nm (figure V-9).

Pour comprendre ces comportements, plusieurs considérations doivent être prises en compte. Tout d'abord l'absorbance du chromate de sodium à 193 et à 355 nm. Il apparaît ainsi (figure V-12) que l'absorbance du chromate de sodium est trois fois plus faible à 193 nm. En conséquence, on peut raisonnablement considérer que les processus d'ablation sont plus efficaces à 355 nm et donc que plus d'espèces neutres et ionisées sont éjectées à cette longueur d'onde après l'ablation de ce composé. La plus grande intensité absolue de l'ion $Na_3CrO_4^+$ à 355 nm peut également être attribuée à deux paramètres laser : le temps de l'impulsion laser et l'énergie par photon (tableau V-5). A 193 nm, la plus grande énergie par photon et le temps d'impulsion plus long sont favorables à un accroissement de l'énergie interne des agrégats ionisés par l'intermédiaire de processus multiphotoniques. L'excès d'énergie interne induit alors leur dissociation. Pour finir, ces mêmes arguments peuvent être avancés pour expliquer le léger déplacement de l'irradiance optimale de formation de l'ion $Na_3CrO_4^+$ observé à 193 nm. On peut considérer qu'à 193 nm, l'énergie requise pour induire la fragmentation de l'ion $Na_3CrO_4^+$ nécessite une densité de photons plus faible. De plus, à une irradiance donnée, un temps d'impulsion cinq fois plus grand à 193 nm augmente la probabilité de processus dissociatifs multiphotoniques.

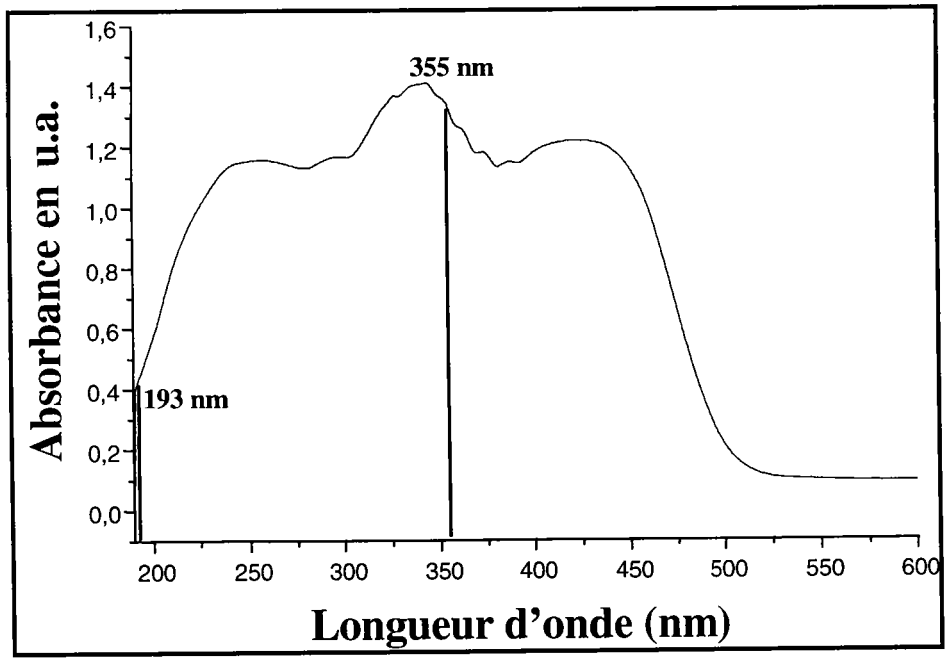


Figure V-12 : Spectre UV-VIS de l'absorbance du chromate de sodium en phase solide (référence : sulfate de baryum).

Tableau V-5 : Temps d'impulsion et énergie par photon des lasers excimères ArF (193 nm) et Nd-YAG triplé en fréquence (355 nm).

Longueur d'onde	193 nm	355 nm
Temps d'impulsion	23 ns	4,3 ns
Energie par photon	6,42 eV	3,49 eV

Il est également intéressant de noter le comportement particulier des ions $Na_2CrO_3^+$ et $Na_3CrO_4^+$ en fonction de l'irradiance. Si ce dernier est, à 355 nm, l'ion le plus intense de façon systématique, quelque soit l'énergie déposée sur l'échantillon, à 193 nm dans la gamme d'irradiance comprise entre 3.10^7 et 9.10^7 W/cm^2, il s'agit de l'ion $Na_2CrO_3^+$. A l'inverse, aucune modification de la distribution des ions $M_2CrO_3^+$ et $M_3CrO_4^+$ n'est observée à 193 nm dans l'étude des chromates de potassium et de rubidium.

Afin de comprendre ce comportement, il est nécessaire d'élucider les voies de formation des agrégats ionisés, en particulier de l'ion $M_3CrO_4^+$ lorsque les chromates alcalins sont étudiés par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser.

V-3-1-3 Mécanisme de formation de l'ion $M_3CrO_4^{\pm}$

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux ions de type $M_3CrO_4^+$ dont l'intensité est très importante voire majoritaire sur le spectre de masse correspondant à l'analyse des chromates alcalins.

Deux hypothèses permettant d'expliquer la formation de ces ions au cours de l'interaction laser matière, nous paraissent d'intérêt.

La première hypothèse que l'on peut retenir est la désorption de neutre moléculaire : M_2CrO_4 suivie d'une cationisation par l'ion M^+, M désignant l'alcalin selon la réaction V-1.

$$M_2CrO_4 + M^+ \longrightarrow M_3CrO_4^+ \qquad \textit{Réaction V-1}$$

La seconde correspond à une addition séquentielle de molécules neutres ou ionisées sur un ion précurseur.

A ce niveau deux processus peuvent être proposés :

- agrégation de trois ions alcalins M^+ sur l'entité CrO_4^{2-} selon la réaction V-2,
- agrégation de neutre MO sur l'ion CrO^+ selon le chemin réactionnel V-3.

$$CrO_4^{2-} \xrightarrow{M^+} MCrO_4^- \xrightarrow{M^+} M_2CrO_4 \xrightarrow{M^+} M_3CrO_4^+ \qquad \textit{Réaction V-2}$$

$$CrO^+ \xrightarrow{MO} MCrO_2^+ \xrightarrow{MO} M_2CrO_3^+ \xrightarrow{MO} M_3CrO_4^+ \qquad \textit{Réaction V-3}$$

V-3-1-3-1 Discussion sur la désorption - cationisation de neutres moléculaires (hypothèse 1).

Dans cette première hypothèse, l'interaction du faisceau laser avec l'analyte conduit dans une première étape à la désorption de neutres moléculaires intacts M_2CrO_4 qui est, au cours de la second étape, cationisé par un ion alcalin M^+ produit lors de l'ablation laser du chromate.

En effet, cette hypothèse est confortée par le fait que le caractère prédominant des ions considérés se renforce de façon importante lorsque l'on travaille à irradiance réduite autour de 5.10^7 W/cm^2, qui correspond, en spectrométrie de masse par ablation/ionisation laser, à un régime de désorption.

La possibilité de sublimation d'espèces moléculaires dans le cadre des oxydes MoO_3 et WO_3 peut également être évoquée pour expliquer la présence de neutres moléculaires dans le plasma. Rudny [27] a par ailleurs mis en évidence, à l'aide d'une cellule d'effusion de Knudsen, la présence de vapeurs de K_2CrO_{4g} au-dessus du chromate de potassium chauffé à une température de 1215 K. A une irradiance égale à 5.10^7 W/cm^2, la température de la surface de l'échantillon dépasse largement cette valeur (voir chapitre II). On peut ainsi raisonnablement penser que des espèces K_2CrO_{4g} puissent être produites par des processus d'échange thermique pendant l'ablation laser des chromates alcalins.
Il est donc possible à la vue de ces deux considérations d'envisager la présence de neutres moléculaires dans le nuage gazeux sans émission de lumière ou "plume". Enfin, la très grande quantité d'espèces M^+ constitue une source importante d'ions de cationisation.

Cependant un certain nombre d'éléments nous invitent à rejeter cette hypothèse. D'une part, la production de tels ions est très faible à forte irradiance. Dans les conditions expérimentales où la surface de l'échantillon est le plus chauffé, le phénomène de sublimation des espèces moléculaires devrait être prédominant conduisant par-là même à une production accrue des ions d'intérêt. Expérimentalement, la production la plus importante de l'ion $M_3CrO_4^+$ est observée dans un domaine d'irradiance beaucoup plus faible ce qui va à l'encontre d'un processus engageant des neutres sublimés.

D'autre part, le caractère ionique des liaisons (plus facilement dissociable) entre l'ion chromate et le contre ion alcalin est moins favorable à ce type de processus que les liaisons covalentes rencontrées, en patrticulier, dans les structures de MoO_3 et de WO_3.

Enfin, les spectres de masse de la figure V-13. nous apportent un dernier démenti à cette hypothèse. Nous avons en effet réalisé l'analyse de mélanges binaires engageant un chromate alcalin (de sodium, de potassium ou de rubidium) et un nitrate d'un autre métal alcalin (de sodium, de potassium ou de rubidium).

Les échantillons étudiés sont préparés par broyage d'un mélange équimassique de chromate et de nitrate alcalin dans un mortier en agate, pendant 15 minutes. Pour limiter le nombre d'expériences FTICRMS, les chromates/nitrates de lithium et de césium n'ont pas été retenus dans le cadre de cette étude. Nous avons choisi de ne pas conserver ces deux composés pour plusieurs raisons. Les ions $^6Li^+$ et $^7Li^+$ subissent avec notre instrument un phénomène de repliement de fréquence ou foldover qui rend plus délicate l'interprétation des spectres de masse (cf. pages 74-75). D'autre part, l'introduction dans la microsonde FTICRMS de composés du césium conduit à une pollution à long terme. Un signal intense à la masse 133 (ion Cs^+) est en effet détecté sur les spectres de masse FTICRMS longtemps après l'étude du chromate de césium.

Si l'on désigne par M l'alcalin apporté par le chromate et par M' l'alcalin apporté par le nitrate et si l'hypothèse décrite par la réaction V-1 est vérifiée seules deux structures devraient être observées : $M_3CrO_4^+$ et $M'M_2CrO_4^+$, leur formation étant le résultat des processus V-4-a et V-4-b suivants.

$$M_2CrO_{4(subli)} + M^+_{(g)} \longrightarrow M_3CrO^+_{4(g)} \qquad \textit{Réaction V-4-a}$$

$$M_2CrO_{4(subli)} + M'^+_{(g)} \longrightarrow M_2M'CrO^+_{4(g)} \qquad \textit{Réaction V-4-b}$$

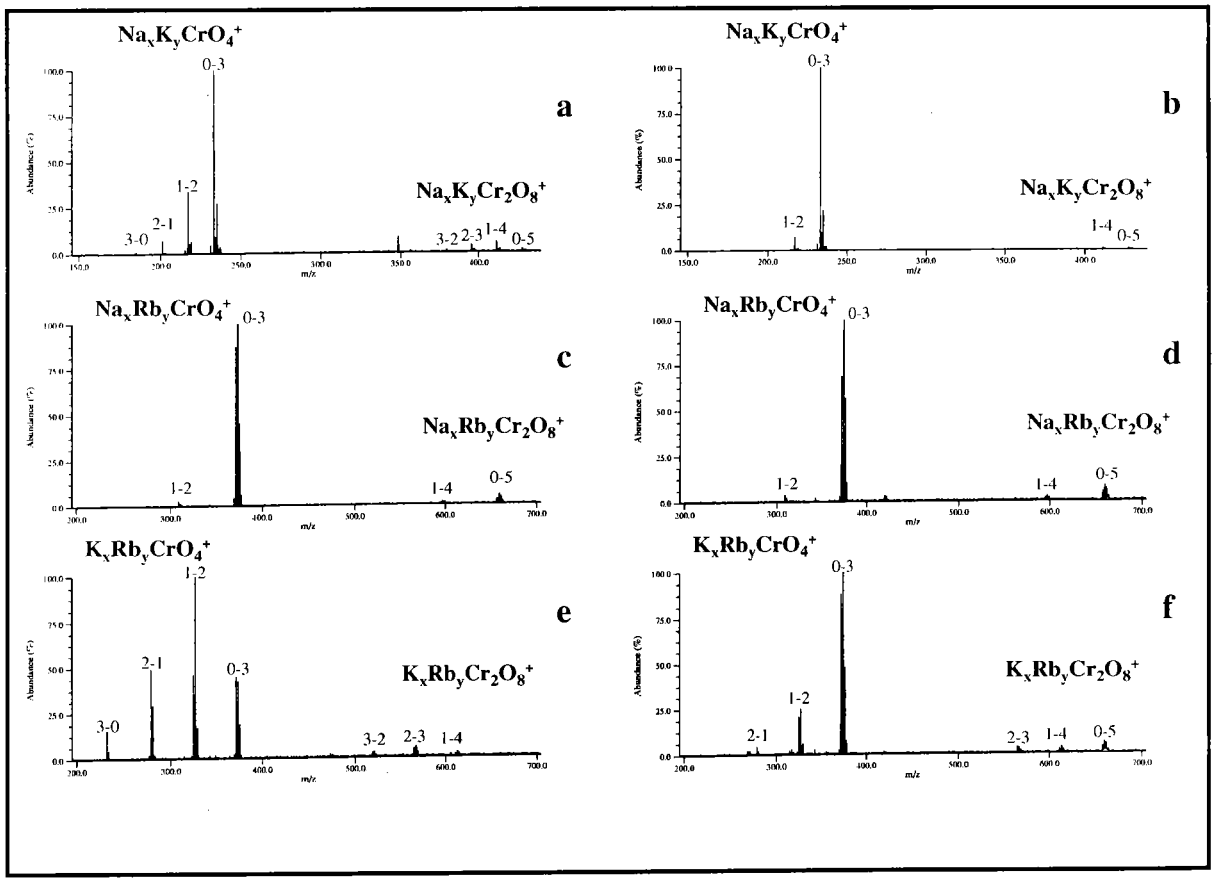


Figure V-13 : Etude des mélanges équimassiques chromate – nitrate alcalins : Na_2CrO_4 – KNO_3 (a), K_2CrO_4 – $NaNO_3$ (b), Na_2CrO_4 – $RbNO_3$ (c), Rb_2CrO_4 – $NaNO_3$ (d), K_2CrO_4 – $RbNO_3$ (e) et Rb_2CrO_4 – KNO_3 (f).

Expérimentalement, deux types d'agrégats ionisés sont observés, les ions $M_xM'_{3-x}CrO_4^+$ avec x = 0 à 3 et $M_xM'_{5-x}Cr_2O_8^+$ avec x = 0 à 5. Ces deux ions ont été considérés dans l'analyse des chromates alcalins comme les plus stables.

Contrairement à ce qui était attendu, les deux ions $M_2M'CrO_4^+$ et $M'_3CrO_4^+$ sont également détectés. Par exemple dans le cadre de l'étude du mélange K_2CrO_4-$RbNO_3$ (figure V-13-e) toute les combinaisons $M_xM'_{3-x}CrO_4^+$ sont observées, à savoir, les ions : $K_3CrO_4^+$; $K_2RbCrO_4^+$; $KRb_2CrO_4^+$ et $Rb_3CrO_4^+$. Ces résultats expérimentaux ne peuvent en aucun cas être expliqués par un processus de cationisation de molécules neutres désorbées. Ils permettent donc de rejeter l'hypothèse décrite par la réaction V-1.

Toutefois, ces résultats permettent de mettre en évidence un certain nombre de considérations. Tout d'abord, cette étude par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser de chromates alcalins, nous conduit à considérer les processus de formation des ions comme des réactions ion molécule qui prennent place dans le nuage gazeux après ablation laser du chromate alcalin entre les espèces alcalines et chromées. D'autre part, l'incorporation par

étape de trois espèces alcalines issues du nitrate, nous permet d'établir que la formation de l'ion $M_3CrO_4^+$ résulte de réactions successives.

Pour finir, ces résultats confirment les conclusions du chapitre IV relatives à la stabilité comparée de l'ion $M_3CrO_4^+$ lorsque les cinq chromates sont successivement étudiés par FTICRMS. De façon systématique, lorsque l'électronégativité de l'alcalin du nitrate M' est plus faible que celle du chromate M, on observe un important échange du contre ion, de nombreux agrégats $M_xM'_{3-x}CrO_4^+$ sont alors détectés. A l'inverse, lorsque l'electronégativité de l'alcalin du chromate est la plus faible, le spectre de masse obtenu est globalement identique à celui observé dans le cadre de l'étude du chromate pur, seuls quelques ions $M_xM'_{3-x}CrO_4^+$ de faible intensité sont alors détectés.

De plus, une augmentation de la différence d'électronégativité entre l'alcalin du nitrate et celui du chromate exacerbe ces comportements. Par exemple, dans l'étude des mélanges faisant intervenir les composés du sodium et du rubidium, les ions qui sont majoritairement détectés dans les deux cas (mélange $NaNO_3$–Rb_2CrO_4 et $RbNO_3$–Na_2CrO_4) sont les agrégats oxygénés rubidium–chrome $Rb_3CrO_4^+$ et $Rb_5Cr_2O_8^+$. Les ions contenant des atomes de sodium ne sont que faiblement observés (figure V-13-c et V-13-d).

Ces résultats prouvent une nouvelle fois l'importance de l'électronégativité de l'atome alcalin et de son affinité avec l'oxygène sur les processus de formation des ions.

Les différences observées par comparaison des spectres de masse des figures V-13-a et V-13-c avec ceux respectivement des figures V-13-b et V-13-f peuvent être expliquées à l'aide du rapport molaire R, équation V-1.

$$R = \frac{n_{M'nitrate}}{n_{Mchromate}} \qquad \textit{Équation V-1}$$

Dans tout les cas, ce rapport est supérieur à 1 lorsque l'alcalin du nitrate est plus électronégatif que l'alcalin du chromate (tableau V-6).

Tableau V-6 : Rapport molaire entre l'alcalin du nitrate et celui du chromate dans l'étude de mélanges équimassiques de nitrate et de chromate alcalin.

		Nitrates alcalins		
		$NaNO_3$	KNO_3	$RbNO_3$
Chromates alcalins	Na_2CrO_4	—	0.80	0.55
	K_2CrO_4	1.15	—	0.60
	Rb_2CrO_4	1.70	1.42	—

Par exemple, ce rapport est deux fois plus grand pour le mélange Rb_2CrO_4 – KNO_3 comparé au mélange K_2CrO_4 – $RbNO_3$, cette différence explique pourquoi, dans ce cas (figureV-13-e), l'ion $Rb_3CrO_4^+$ n'est pas l'ion majoritaire à l'inverse de ce que l'on observe dans le second cas (figureV-13-f), l'électronégativité du potassium et du rubidium étant équivalente (tableau IV-1).

Si le rapport R est un paramètre important dans la distribution relative des ions sur les empreintes spectrales obtenues, ce n'est pas le seul critère, comme nous l'avons déjà signalé à prendre en considération pour expliquer les différences observées entre les spectres des figures V-13-a, V-13-b V-13-c et respectivement les spectres des figures V-13-d, V-13-e et V-13-f. En effet, si l'on compare les deux spectres décrits sur les figures V-13-c et V-13-d, seules de faibles différences de distribution relative sont observables alors que le rapport R varie d'un facteur trois (tableau V-6). La différence d'affinité avec l'oxygène du sodium d'une part et du rubidium d'autre part est trop importante pour permettre l'observation des ions $Na_xRb_{3-x}O_4^+$ thermodynamiquement moins stables que l'ion $Rb_3CrO_4^+$ (tableau IV-2).

V-3-1-3-2 Discussion des processus agrégatifs (hypothèse 2)

A ce niveau deux processus peuvent être proposés :

- agrégation de trois ions alcalins M^+ sur l'entité CrO_4^{2-} selon la réaction V-2 ;
- agrégation de neutres MO sur l'ion CrO^+ selon la réaction réaction V-3.

$$CrO_4^{2-} \xrightarrow{M^+} MCrO_4^- \xrightarrow{M^+} M_2CrO_4 \xrightarrow{M^+} M_3CrO_4^+ \qquad \textit{Réaction V-2}$$

$$CrO^+ \xrightarrow{MO} MCrO_2^+ \xrightarrow{MO} M_2CrO_3^+ \xrightarrow{MO} M_3CrO_4^+ \qquad \textit{Réaction V-3}$$

Nous présenterons d'abord pour ces deux processus, les chemins de réactions qui *in fine* conduisent à la formation de l'ion $M_3CrO_4^+$, puis nous analyserons chacun des arguments permettant d'envisager tel ou tel processus de formation.

V-3-1-3-2-1 *Premier processus :* $Cr_2O_4^{2-} + 3M^+ \longrightarrow M_3CrO_4^+$

La production de l'ion $M_3CrO_4^+$ serait selon cette hypothèse le résultat de réactions successives de trois ions M^+ sur l'ion chromate CrO_4^{2-}, ce dernier venant de l'ablation ionisation laser de l'échantillon.

La séquence de réaction serait, nous le rappelons :

$$CrO_4^{2-} \xrightarrow{M^+} MCrO_4^- \xrightarrow{M^+} M_2CrO_4 \xrightarrow{M^+} M_3CrO_4^+ \qquad \textit{Réaction V-2}$$

L'observation de l'ion $MCrO_4^-$ pour l'ensemble des chromates alcalins semblent étayer cette hypothèse. Toutefois, même si l'ion CrO_4^{2-}, n'a pu être mis en évidence, ceci ne constitue en aucun cas une limitation. On peut en effet concevoir que la première étape soit très rapide et que le temps de réaction nécessaire à la formation de l'ion $MCrO_4^-$ soit largement inférieur au temps qui existe entre la production et la détection des ions.

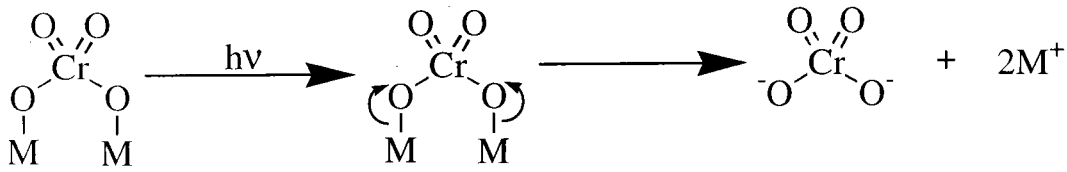
L'accord entre le processus décrit par la réaction V-2 et les résultats expérimentaux n'est pas total, de nombreux faits tendent à prouver que celui-ci est hautement improbable.
En effet, la détection des ions positifs nécessite l'application de potentiels de piégeage positifs. La présence d'ions négatifs dans la cellule FTICRMS n'est possible que dans le très court laps de temps entre leur formation par ablation laser du chromate et leur élimination. Ceci sous-entend que les deux premières réactions relatives au premier mécanisme doivent être cinétiquement très rapides. De plus, la présence du neutre M_2CrO_4, non piégé par l'application des potentiels sur les plaques de la cellule est encore un facteur limitant sur l'approbation du mécanisme de formation de ces ions *via* le schéma de réaction V-2.

Un autre point nous amenant à rejeter le processus V-2, réside en la formation de l'ion précurseur CrO_4^{2-}. En effet, la formation d'espèces multichargées par ablation laser est rare. Seuls quelques ions atomiques polychargés ont été en évidence au laboratoire avec notre instrument et toujours dans des conditions expérimentales engageant des irradiances élevées ($>10^{10} W/cm^2$).
Cependant, nous pouvons supposer, pour rester conforme à ce premier processus et donc pour valider la formation de CrO_4^{2-}, que nous nous trouvions dans le cadre d'une exception. Deux

mécanismes de formation de l'ion CrO_4^{2-} peuvent être évoqués. Le premier correspond à une double capture électronique (réaction V-5), le second à une photodissociation des liaisons ioniques au sein du cristal de chromate (réaction V-6).

$$CrO_4 \xrightarrow{e^-} CrO_4^- \xrightarrow{e^-} CrO_4^{2-}$$

Réaction V-5



Réaction V-6

La formation de cet ion ne peut venir d'une réaction de capture électronique de la part de l'ion CrO_4^-. L'affinité électronique de CrO_4^- égale à –85 kJ/mol [27] est défavorable à ce type de processus au sein du plasma. Les réactions exothermiques étant d'après Maunit *et al.* [28] peu probables au sein du plasma.

Afin de vérifier l'hypothèse de la production de CrO_4^{2-} par destruction du réseau cristallin (réaction V-6), l'étude du bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ par ablation/ionisation laser a été réalisée.

Si, à partir d'un chromate, on obtient l'ion chromate CrO_4^{2-}, il est logique de penser que l'on obtienne l'ion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ lors de l'analyse d'un bichromate et donc que l'ion formé par adduit de trois atomes alcalins, selon un processus analogue à la réaction V-2 soit $K_3Cr_2O_7^+$. L'analyse du spectre obtenu, après analyse par TOF-LMMS du bichromate de potassium (figure V-14-a), est similaire à celle du chromate de potassium (figure V-14-b) de part la présence de l'ion majoritaire $K_3CrO_4^+$ et donc ne confirme pas cette hypothèse.

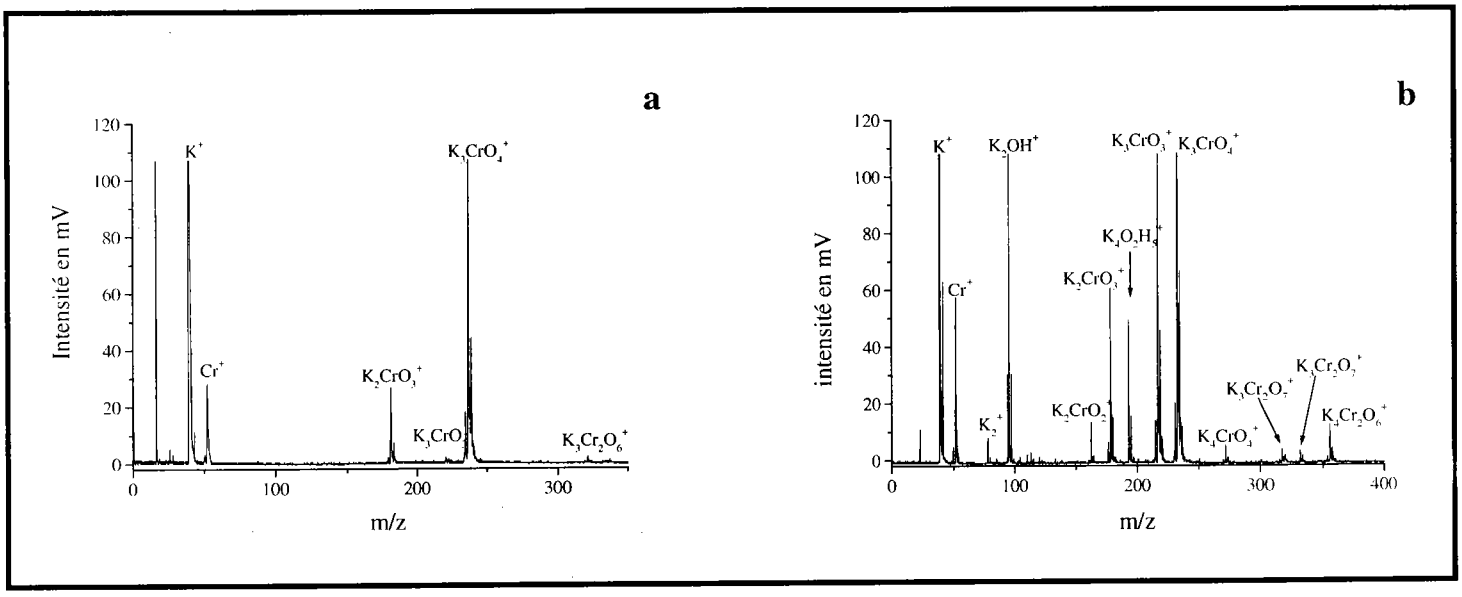


Figure V-14 : Analyse comparative du bichromate (a) et du chromate de potassium (b) par analyse TOF-LMMS à 357,87 nm.

La diminution significative de l'intensité des ions $(KO)_nCr^+$ (n = 2 à 4) dans le cadre de l'étude du bichromate de potassium par TOF-LMMS est une fois encore révélatrice de la plus grande stabilité des ions $(KO)_nCrO^+$ (n = 2 ou 3) et en particulier de l'ion $K_3CrO_4^+$.

Pour conclure, un dernier point permet de rejeter une nouvelle fois le processus V-2 d'agrégation. L'analyse en ions négatifs n'est que très faiblement influencée par une variation de la longueur d'onde (cf. chapitre VI, page 270). Ainsi, la production d'ion CrO_4^{2-} ne devrait pas être notoirement modifiée lors du passage de 355 nm à 193 nm. A l'inverse, la production d'ion atomique est accrue à 193 nm. L'énergie d'ionisation des alcalins étant inférieure à l'énergie d'un photon, les processus d'ionisation sont monophotoniques à 193 nm alors qu'à l'exception du césium, ils sont tous biphotoniques à 355 nm.

A 193 nm, la formation de l'ion $M_3CrO_4^+$ si l'on se conforme au processus V-2 devrait être supérieure ou tout au moins identique à celle que l'on observe à 355 nm. Hors expérimentalement, on observe une diminution significative de la formation de cet ion (cf. figure V-9, page 188). Ce comportement ne peut être entièrement le fait d'une fragmentation accrue des ions formés à 193 nm. Le second processus d'agrégation, exposé ci après, est à même de mieux appréhender ces résultats.

V-3-1-3-2-2 *Second processus :* $CrO^+ + 3MO \longrightarrow M_3CrO_4^+$

Le processus qui conduit à la formation de l'entité $M_3CrO_4^+$ serait selon cette dernière hypothèse l'agrégation successive de trois neutres MO sur l'entité CrO^+ selon le processus V-3 rappelé ci dessous :

$$CrO^+ \xrightarrow{MO} MCrO_2^+ \xrightarrow{MO} M_2CrO_3^+ \xrightarrow{MO} M_3CrO_4^+$$ ***Réaction V-3***

Cette hypothèse est confortée par la présence de l'ion $M_2CrO_3^+$ de façon systématique pour l'ensemble des chromates (à toute irradiance) et de celle de l'ion $MCrO_2^+$ dans le cadre de l'étude des chromates de lithium et de sodium à forte irradiance.

A l'inverse du processus V-2, tous les ions intervenant dans ce processus d'agrégation sont positifs, leur présence dans la cellule FTICR n'est donc soumise à aucune restriction.
Le processus V-3 permet également de mieux appréhender la diminution significative de l'intensité de l'ion $M_3CrO_4^+$ à 193 nm (figure V-9-b, page 188). Les énergies de dissociation des neutres LiO, NaO, KO, RbO et CsO sont respectivement de $3,46 \pm 0,17$; $2,65 \pm 0,17$; $2,88 \pm 0,22$; $2,64 \pm 0,87$ et de $3,07 \pm 0,65$ eV [29]. A 193 nm, l'énergie apportée par chaque photon est de 6,42 eV alors qu'elle n'est que de 3,49 eV à 355 nm. Leur dissociation est donc plus favorable à 193 nm, ce qui explique la diminution de la formation de l'ion $M_3CrO_4^+$ si l'on considère comme possible le processus V-3.
De plus, les faibles énergies de dissociation des neutres MO, permettent également d'expliquer en partie, la faible abondance des ions $M_3CrO_4^+$ à forte irradiance à 355 nm. La plus grande densité de photons est en effet, dans ce cas favorable aux processus d'absorption biphotoniques nécessaires à la dissociation des molécules neutres MO.
Cependant, la dépendance de la production de l'ion $M_3CrO_4^+$ vis à vis de la longueur d'onde et de l'irradiance peut également être comme nous l'avons déjà signalé partiellement attribuée à sa stabilité intrinsèque. Ainsi les processus d'agrégation doivent être considérés comme une série d'équilibres (réaction V-7) dont l'étape ultime est la formation de l'ion $M_3CrO_4^+$.

$$CrO^+ \underset{}{\overset{MO}{\rightleftharpoons}} MCrO_2^+ \overset{MO}{\rightleftharpoons} M_2CrO_3^+ \overset{MO}{\rightleftharpoons} M_3CrO_4^+$$

Réaction V-7

A forte irradiance ou lorsque des longueurs d'onde énergétiques (193 nm) sont utilisées, l'énergie interne de l'ion $M_3CrO_4^+$ est importante. Aussi, pour éliminer l'excès d'énergie, des phénomènes de rupture des liaisons au sein de la structure de cet ion vont avoir lieu et conduire aux processus inverses (formation des ions $M_2CrO_3^+$ et $MCrO_2^+$). En effet, la présence importante de l'ion $M_2CrO_3^+$ à forte irradiance pour l'ensemble des chromates alcalins et de $MCrO_2^+$ pour les chromates de lithium et de sodium, semble confirmer l'existence de ces réactions opposées. Le fait que l'ion $Na_2CrO_3^+$ soit à 193 nm, l'ion majoritaire dans la gamme d'irradiance comprise entre 3.10^7 et 9.10^7 W/cm^2 conforte également le bien fondé de cette conclusion.

L'identification des processus de formation des ions $M_3CrO_4^+$, nous a permis de mettre nettement en évidence l'importance essentielle de la stabilité des agrégats ionisés sur la nature du spectre de masse obtenu, en particulier en ce qui concerne l'analyse des mélanges chromates – nitrates alcalins. Pour évaluer au mieux l'importance de ce paramètre, nous avons effectué l'étude d'un mélange complexe contenant en particulier des espèces chromées et sodées : le chromate de magnésium technique.

V-3-1-4 Etude d'un chromate de magnésium technique – Stabilité des agrégats ionisés formés par ablation laser

V-3-1-4-1 Analyse du chromate de magnésium technique

Pour déterminer les composés présents au sein du chromate de magnésium technique commercialisé par la société Sigma-Aldrich, nous avons analysé ce composé par fluorescence X, par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme (tableau V-7) et par spectrométrie de masse à transformée de Fourier à 266 nm (figure V-15).

Tableau V-7 : Analyse du chromate de magnésium technique par fluorescence X et par spectrométrie d'absorption atomique.

Composés[a]	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CrO_3	PbO
Abondance relative en %	15,4[b]	12,5[c]	0,90[c]	0,50[c]	9,00[c]	38,00[c]	3,9[c]

[a] Les résultats sont exprimés en terme de quantité d'oxyde présent. [b] Mesure SAA. [c] Résultats de fluorescence X

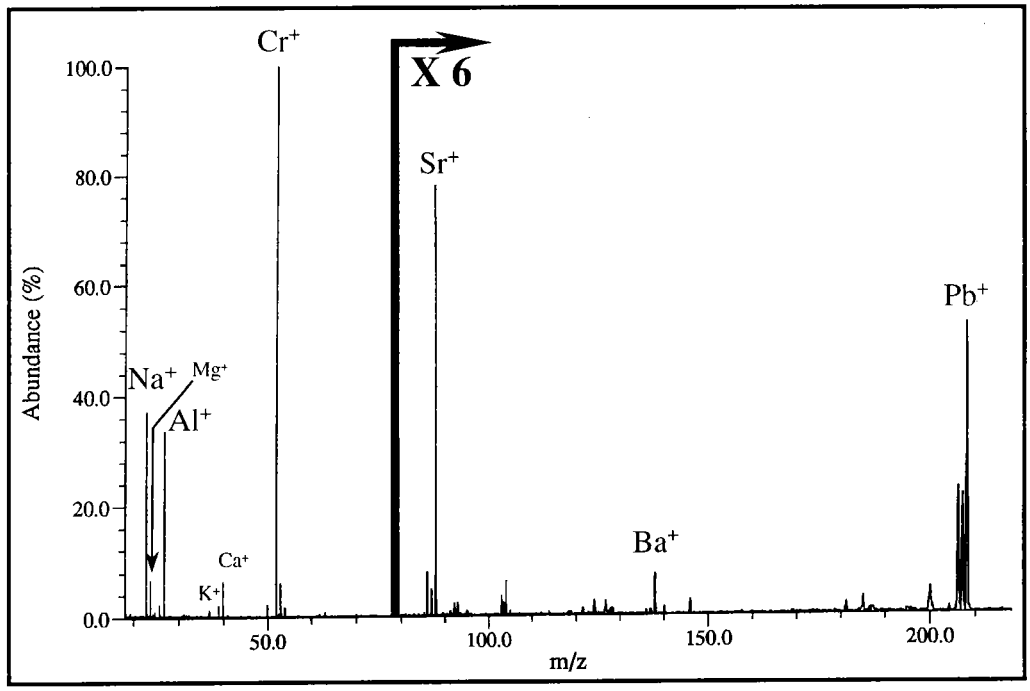


Figure V-5 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs à une irradiance de 10^{10} W/cm^2 du chromate de magnésium technique.

Le spectre de masse obtenu à 266 nm sous forte irradiance (10^{10} W/cm^2) par ablation/ionisation laser de ce composé confirme les résultats par fluorescence X et SAA. L'emploi de cette longueur d'onde et de ces conditions sévères d'irradiation est plus à même, qu'une manipulation réalisée à 355 nm, de nous conduire à une analyse élémentaire précise de ce composé. Les ions Na^+ (m/z 23), Al^+ (m/z 27), Ca^+ (m/z 40 et 44), Cr^+ (m/z 50, 52, 53 et 54), Sr^+ (m/z 86, 87 et 88) et Pb^+ (m/z 204, 206, 207 et 208) sont détectés. A ces derniers, il faut également ajouter les ions K^+ (m/z 39 et 41) et Ba^+ (m/z 136, 137 et 138), qui permettent de rendre compte de la présence dans ce composé, de baryum et de potassium.

Ces résultats indiquent clairement que le chromate de magnésium technique comporte de nombreuses impuretés. Pourtant de façon surprenante lorsque l'étude de ce composé est réalisée à la longueur d'onde de 355 nm dans des conditions proches de celles définies au chapitre IV (figure V-16-a), l'empreinte spectrale est identique à celle obtenue dans l'étude du chromate de sodium pur (figure V-16-b). L'abondance équivalente du sodium, du magnésium et du calcium dans ce composé et des électronégativités globalement proches respectivement égales à 0,93, 1,31 et 1,00 ne sont pas à même d'expliquer la totale absence des agrégats magnésium–chrome–oxygène et calcium–chrome–oxygène sur le spectre de masse du chromate de magnésium technique. Pour mieux comprendre ce comportement, il est nécessaire de faire appel à la notion de stabilité des agrégats ionisés formés.

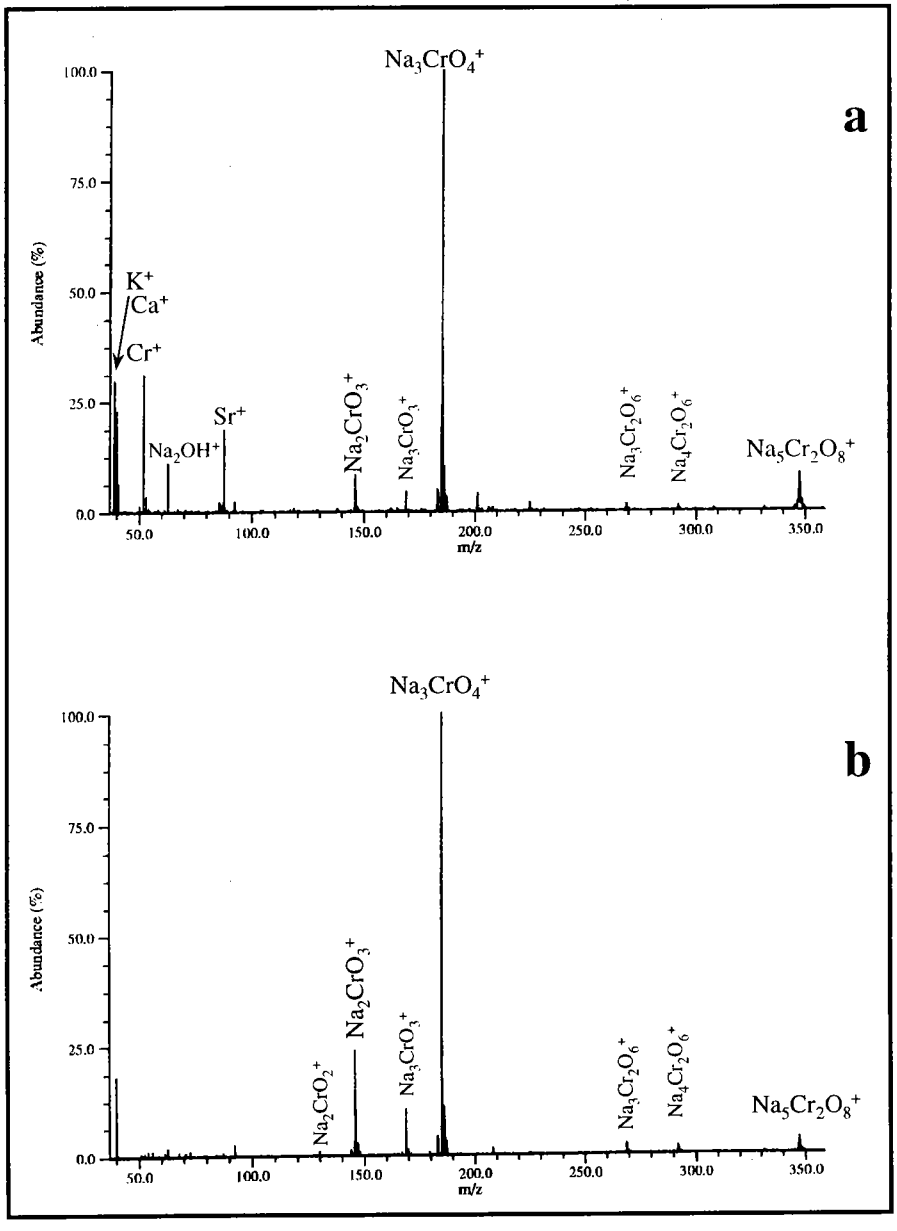


Figure V-16 : Comparaison des empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs du chromate de magnésium technique (a) et du chromate de sodium (b).

V-3-1-4-2 Etude de la stabilité des ions

Une série d'expériences a été menée pour étudier l'évolution de l'empreinte spectrale du chromate de sodium en fonction du délai T entre l'ionisation et l'excitation à une irradiance de l'ordre de 5.10^7 W/cm^2. Les résultats de la figure V-17 correspondent à l'accumulation de cent tirs laser lorsque $T \leq 2,5$ secondes, à 25 tirs laser pour 2,5 s$<T<$25 s et à 10 tirs pour $T \geq 25$s. L'évolution de l'intensité des ions $(NaO)_nCrO_x^+$ (n = 2 à 4 et x = 0 ou 1) avec le temps T, nous prouve que la stabilité de ces ions est relativement importante, le signal

observé est en effet relativement constant jusqu'à T = 25s. Cependant, la décroissance très rapide au delà de cette valeur de l'ensemble des ions à l'exception de l'agrégat ionisé $Na_3CrO_4^+$ indique de façon non équivoque la stabilité importante de cette structure.

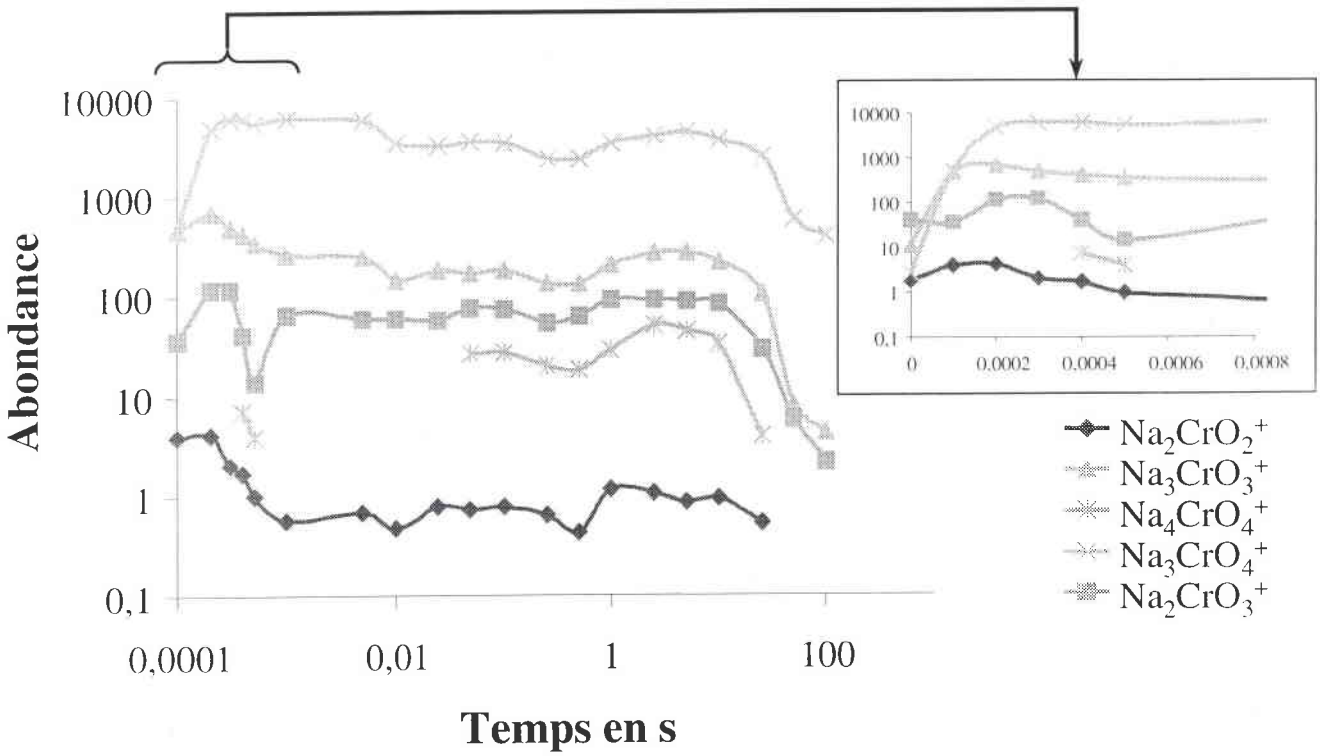


Figure V-7 : Evolution de l'intensité des agrégats mixtes oxygénés chrome – sodium en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation.

Pour confirmer cette expérience et comprendre pourquoi aucun agrégat mixte oxygéné relatif à l'empreinte spectrale des chromates alcalino-terreux n'est détecté lors de l'étude du chromate de magnésium technique, nous allons mettre à profit le modèle des électrons de valence libres. Ce modèle a été appliqué avec succès par Kinne *et al.* [30, 31] aux agrégats oxygénés ionisés de l'antimoine et du bismuth. La stabilité importante de certains ions a ainsi pu être mise en relation avec des considérations simples sur la valence des liaisons. L'attribution d'un nombre d'oxydation à tous les atomes présents dans l'agrégat ionisé permet de déterminer les ions les plus stables : seuls ceux qui possèdent des nombres d'électrons de valence libres V_{el}(métal) et V_{el}(oxygène) équivalents sont stables. On distingue en effet deux types d'électrons de valence : ceux apportés par le métal, appelés électrons de valence libres du métal notés V_{el}(métal) et ceux apportés par l'oxygène, appelés électrons de valence libres de l'oxygène notés V_{el}(oxygène). Pour un ion $M_mO_n^{+/-q}$, leur calcul est assuré par les équations V-2 et V-3 suivantes :

$V_{el}(métal) = m.x - q$ *Équation V-2*

$V_{el}(oxygène) = 2.n$ *Équation V-3*

Avec :

- m le nombre d'atomes métalliques ;
- n le nombre d'atomes d'oxygène :
- x la valence des atomes métalliques ;
- q la charge de l'ion (positive ou négative).

Les ions les plus stables sont caractérisés par des valeurs de V_{el}(métal) et V_{el}(oxygène) identiques. Si nous transposons ce modèle à l'étude des agrégats mixtes obtenus par ablation/ionisation laser des chromates alcalins et alcalino-terreux, nous serons à même de définir leur stabilité respective.

Nous ne nous considérerons ici que trois structures ioniques : pour les alcalins $M_3CrO_4^+$ et $M_3CrO_3^+$ et pour les alcalino-terreux $M'_2CrO_4^+$. Les degrés d'oxydation les plus stables pour le chrome sont +III et +VI. Pour l'oxygène, les alcalins et les alcalino-terreux, ils sont respectivement égaux à –II, +I et +II. Le résultat des calculs est regroupé dans le tableau V-8 suivant.

Tableau V-8 : Etude de la stabilité des agrégats mixtes alcalins (alcalino-terreux)–chrome–oxygène par le modèle des électrons de valence libres.

	Chromate alcalin				Chromate alcalino-terreux	
	$(MO)_2CrO^+$		$(MO)_3CrO^+$		$(M'O)_2CrO_2^+$	
Valence du chrome	III	VI	III	VI	III	VI
V_{el}(métal)	3+2-1	6+2-1	3+3-1	6+3-1	3+2×2-1	6+2×2-1
V_{el}(oxygène)	6	6	8	8	8	8
V_{el}(métal)- V_{el}(oxygène)	-2	1	-3	**0**	-2	1

Ces résultats mettent clairement en évidence une stabilité plus grande des ions $M_3CrO_4^+$ par rapport aux ions $M_2CrO_3^+$ (M étant un atome alcalin) et $M'_2CrO_4^+$ (M' étant un atome alcalino-terreux). Cette constatation explique la non-observation des agrégats ionisés

caractéristiques de l'empreinte spectrale des chromates de magnésium et de calcium dans l'étude du chromate de magnésium technique.

D'autre part, compte tenu que le degré d'oxydation du chrome dans ces structures semble être +VI et que la formation de l'ion $M_3CrO_4^+$, correspond à un processus d'adduction de neutres MO sur l'ion précurseur CrO^+, la structure de ces ions pourraient être tétraédrique ou pseudo tétraédrique et ressembler fortement à celle de l'anion chromate (figure V-18).

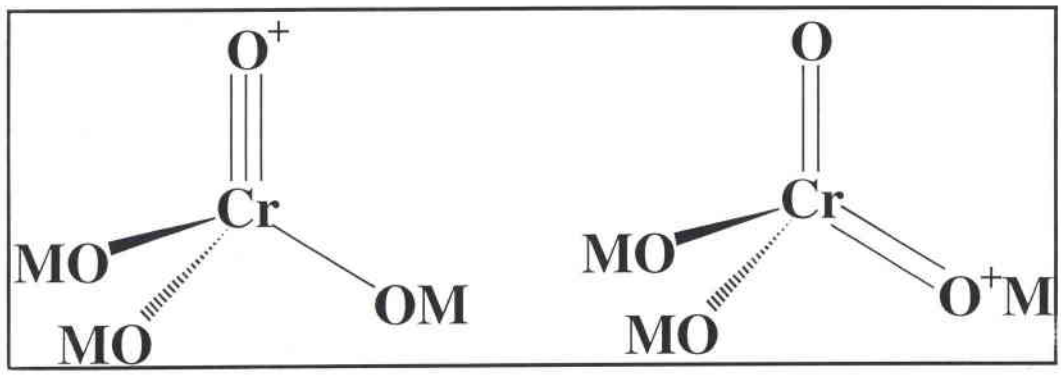


Figure V-18 : Proposition de structures pour les ions $M_3CrO_4^+$.

V-3-2 Mécanisme de formation des agrégats alcalino-terreux–chrome–oxygène

V-3-2-1 Influence de la longueur d'onde

Cette partie de l'étude repose sur la comparaison des empreintes spectrales des chromates de calcium, de strontium et de baryum obtenues à 266 et à 355 nm. Cette étude sera complétée par l'étude du chromate de calcium à 193 nm.

Nous nous sommes attachés à montrer les différences de comportements de ces composés en se basant essentiellement sur les forces des liaisons métal-oxygène d'une part et sur l'énergie apportée par chaque photon aux différentes longueurs d'onde d'autre part.

Chaque photon apporte, comme nous l'avons déjà mentionné, un quantum d'énergie qui dépend de la longueur d'onde. Il est de 6,42 eV à 193 nm, de 4,66 eV à 266 nm et de 3,49 eV à 355 nm. Les énergies des liaisons CaO ; SrO et BaO sont respectivement de 4,17±0,17 eV ; de 4,41±0,17 eV et de 5,82±0.14 eV [29].

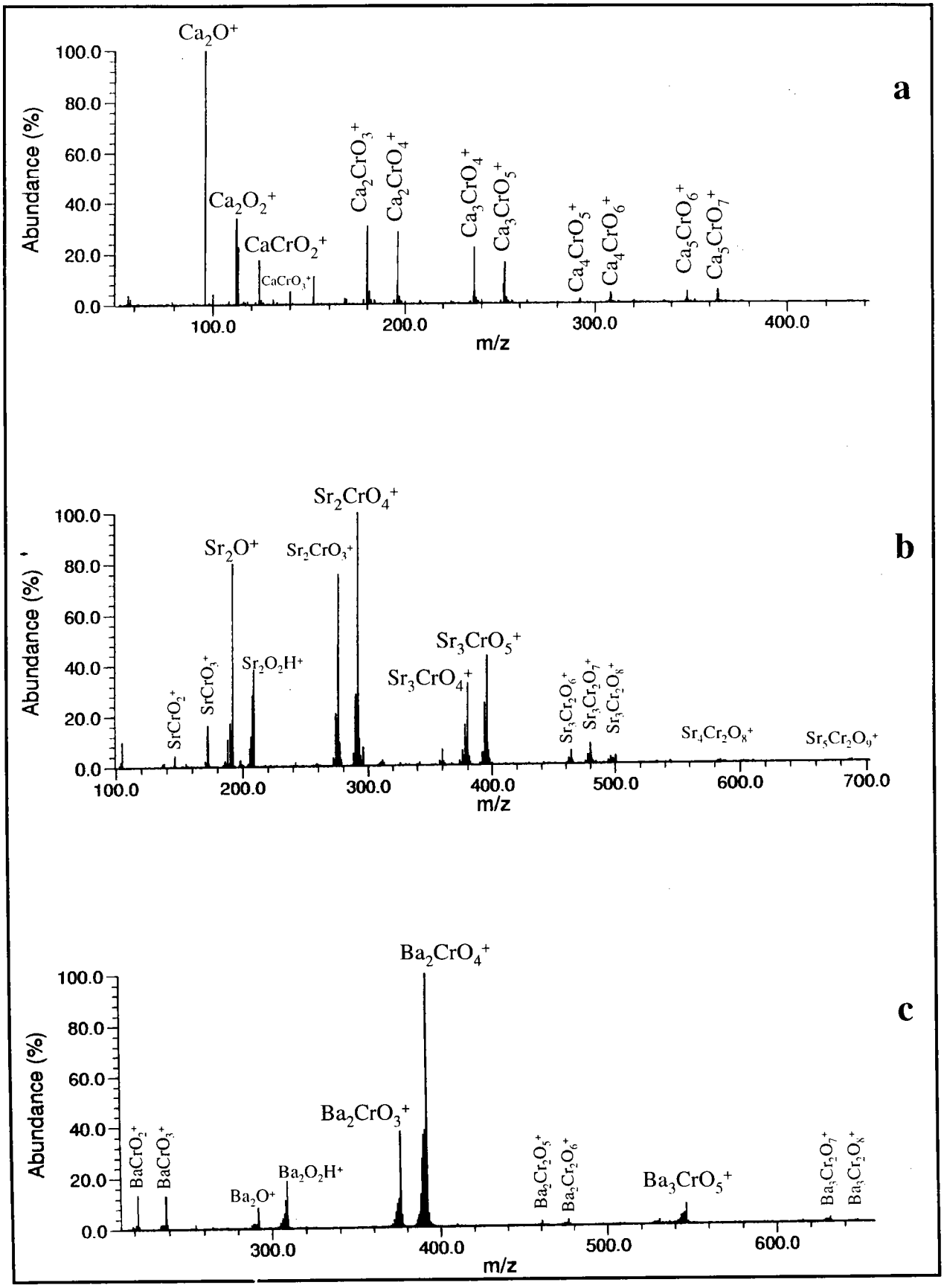


Figure V-19 : Analyse des chromates de calcium (a), de strontium (b) et de baryum (c) en mode de détection positif par FTICRMS à 266nm.

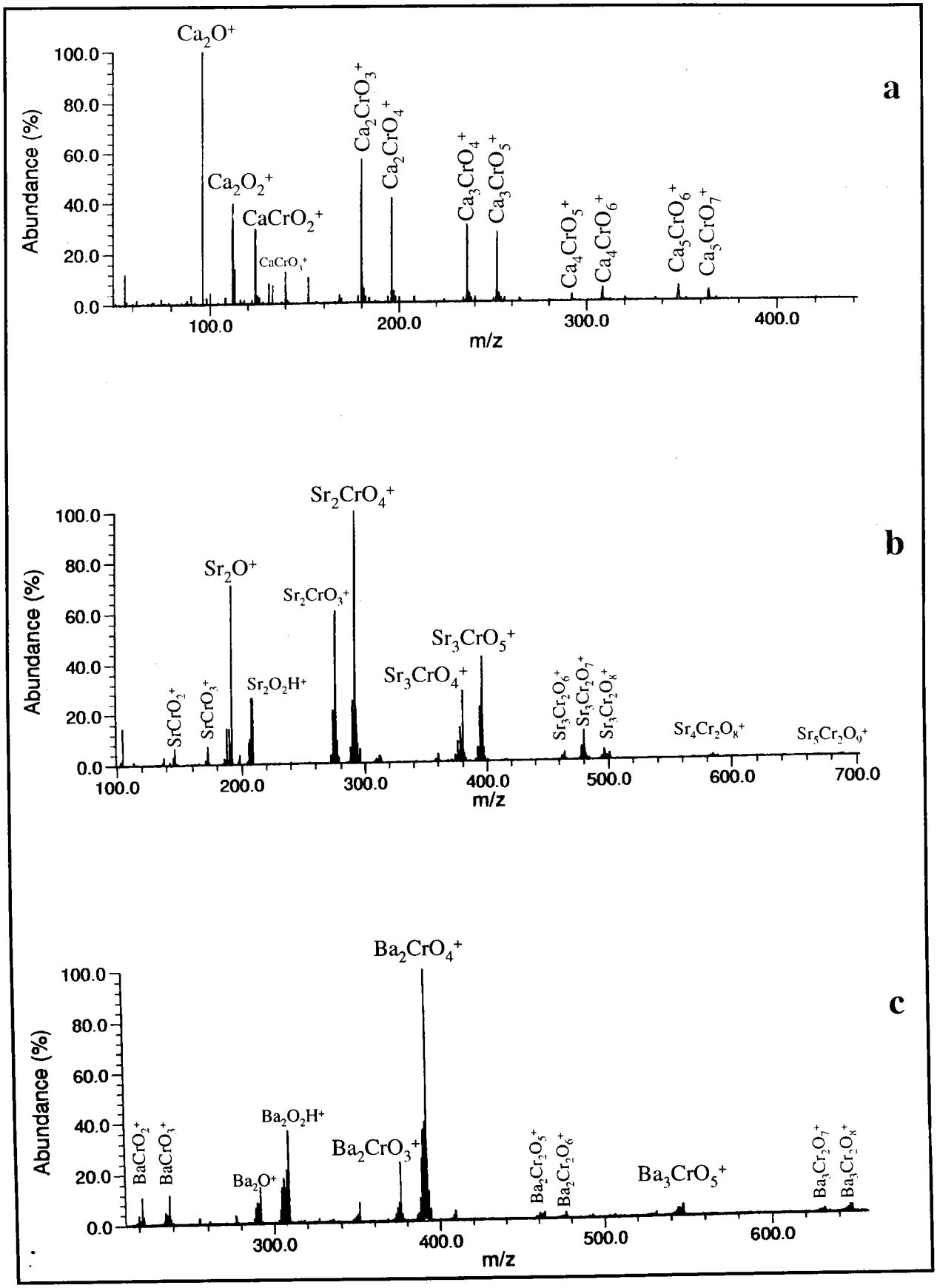


Figure V-20 : Analyse des chromates de calcium (a), de strontium (b) et de baryum (c) en mode de détection positif par FTICRMS à 355 nm.

La comparaison des empreintes spectrales des chromates de calcium, de strontium et de baryum à 266 (figure V-19) et à 355 (figure V-20) laisse apparaître une légère augmentation de l'abondance relative de certains agrégats ionisés du type $(MO)_n(CrO_2)_u$ CrO_x^+, en particulier des ions $Sr_3Cr_2O_x^+$ et $Ba_3Cr_2O_x^+$ lorsque la longueur d'onde 355 nm est employée. A l'inverse, l'empreinte spectrale du chromate de calcium à 193 nm (figure V-21) conduit à une détection beaucoup moins importante des agrégats $(MO)_nCrO^+$ et $(MO)_nCrO_2^+$. Ce comportement est analogue à celui rencontré dans le cadre de l'analyse des chromates alcalins.

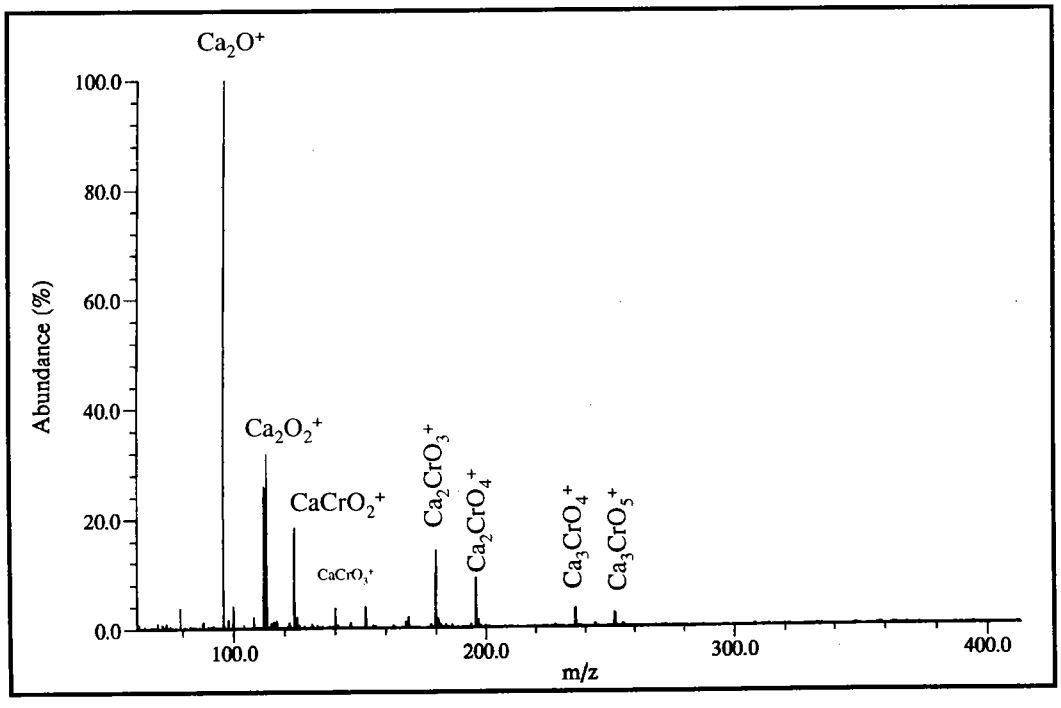


Figure V-21 : Analyse du chromates de calcium en mode de détection positif par FTICRMS à 193 nm.

Les agrégats observés sur l'empreinte spectrale de ce type de composés seraient donc là aussi, formés par agrégations successives de neutres MO sur les ions précurseurs CrO^+ et CrO_2^+ selon les réactions d'agrégation V-8 et V-9 suivantes :

$$CrO^+ \xrightarrow{MO} MCrO_2^+ \xrightarrow{MO} \ldots\ldots M_nCrO_{n+1}^+$$ ***Réaction V-8***

$$CrO_2^+ \xrightarrow{MO} MCrO_3^+ \xrightarrow{MO} \ldots\ldots M_nCrO_{n+2}^+$$ ***Réaction V-9***

L'empreinte spectrale des chromates alcalino-terreux est essentiellement dominée par les ions $(MO)_nCrO^+$ et $(MO)_nCrO_2^+$. Les neutres principalement engagés dans les processus d'agrégation sont donc CaO, SrO et BaO. Alors qu'à 193 nm, une énergie par photon et un temps d'impulsion plus important conduisent à une fragmentation plus efficace des neutres CaO et donc à un appauvrissement de l'empreinte spectrale du chromate de calcium, l'absence de différences entre les longueurs d'onde 266 et 355 nm tend à prouver que les processus d'agrégation ne sont pas touchés par la diminution de la quantité de neutres MO formés notamment dans le cadre de l'étude des chromates de calcium et de strontium. La quantité de neutres BaO présents dans le plasma est, en principe, insensible à la variation de longueur d'onde au vue de son énergie de liaison.
Cette observation montre qu'une quantité très importante de neutres MO est éjectée dans le plasma lors de l'ablation laser de tels composés. La fragmentation d'une partie de ceux ci n'est pas suffisante à modifier l'empreinte spectrale des chromates alcalino-terreux. Cette constatation est, de plus confirmer par l'étude de l'altération à 355 nm du chromate de calcium.

V-3-2-2 Etude de l'altération du chromate de calcium par irradiation laser à 355 nm

L'irradiation laser du chromate de calcium à une longueur d'onde de 355 nm provoque une modification de la coloration : elle passe, en effet, d'une teinte jaune citron à une couleur variant du bleu au vert kaki. Cette modification de couleur pourrait résulter d'une altération chimique ou physique du composé.

L'étude de ce processus d'altération du composé standard sera essentiellement menée par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX.

L'étude au microscope électronique à balayage de la partie ablatée (figure V-22) montre une modification importante de l'état de surface de l'échantillon. On voit en effet des cratères de dimension et de profondeur plus ou moins importante. De plus, l'observation de composés fondus à la périphérie du cratère lorsqu'on est à forte irradiance (figure V-22-b) et au fond même de celui-ci (figure V-22-a) quand on se trouve à irradiance plus faible, est révélatrice des processus ayant lieu. Lors de l'ablation laser, une partie du matériau est directement volatilisée et se retrouve dans le plasma alors qu'une autre partie passe à l'état liquide. Le

refroidissement provoque ensuite, une resolidification sous forme de micro gouttelettes, au niveau ou à la périphérie du cratère d'ablation.

On observe que le processus d'ablation laser entraîne toujours une modification de l'aspect de surface et qu'à forte irradiance, un cratère profond en forme de faille est produit.

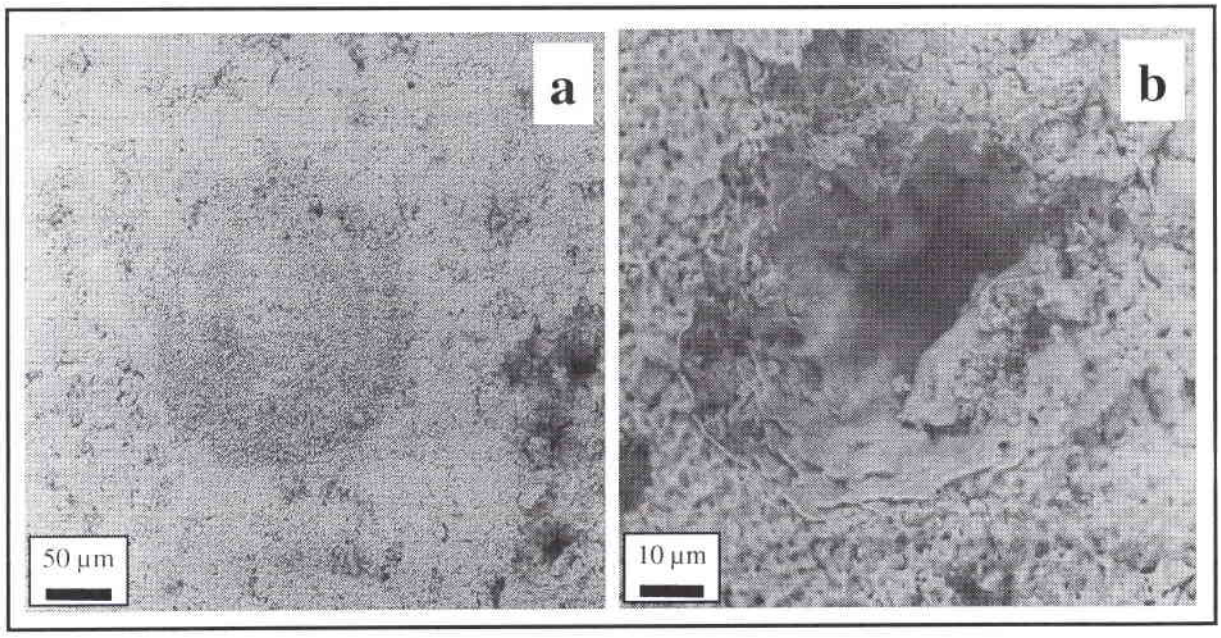


Figure V-22 : Cratères d'ablation laser à faible (2 10^7 W/cm^2) (a) et à forte (3,6.10^{10} W/cm^2) irradiance (b) observés dans l'étude du chromate de calcium.

L'analyse semi-quantitative EDX nous a permis d'évaluer la distribution relative du chrome et du calcium à la surface de l'échantillon avant et après l'ablation laser. L'étude du rapport des pourcentages massiques CaO/CrO_3 est effectuée pour trois échantillons différents. En effet, pour distinguer la contribution de l'effet de relief et celle de l'irradiation laser du chromate de calcium, un protocole d'étude à été mis en œuvre. Nous avons donc étudié :

- la partie saine de la pastille qui représente l'état standard ;
- la partie irradiée ;
- la poudre de chromate de calcium (évaluation de la contribution de l'effet de relief)

Les analyses par micro-analyse X ont été effectuées d'une part sur des cratères obtenus à faible irradiance et d'autre part à la périphérie des cratères lorsque l'on est à forte irradiance,

de manière à ne pas perturber le résultat de l'analyse X du fait de l'atténuation ou de l'effet d'ombrage.

Les analyses EDX et le calcul des rapports massiques CaO/CrO_3 sont présentés sur la figure V-23.

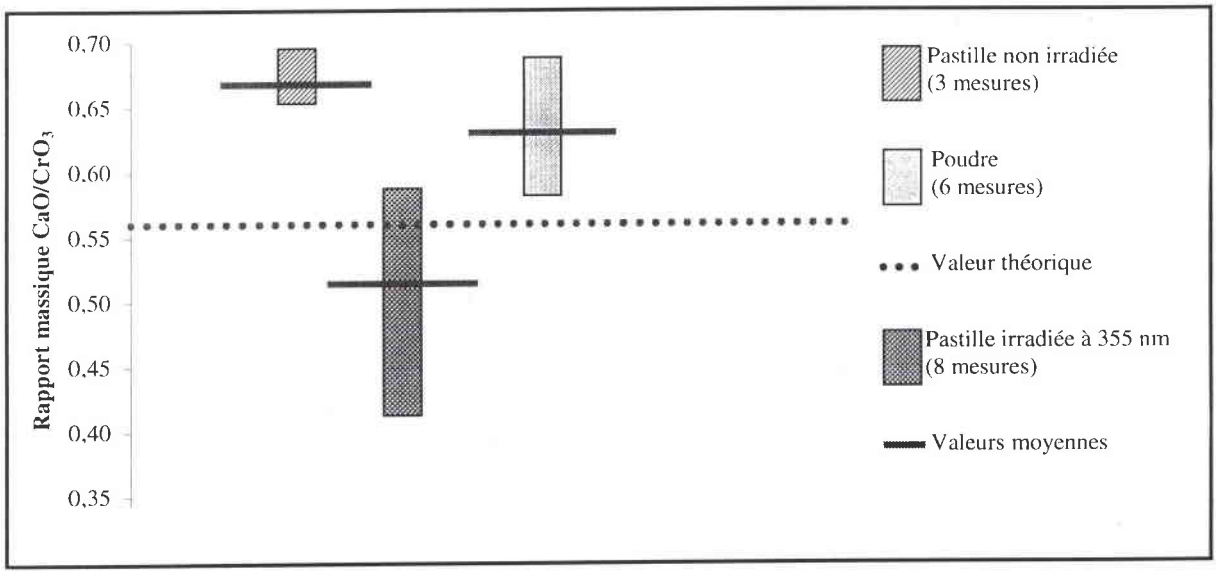


Figure V-23 : Etude du rapport massique CaO/CrO_3 en fonction de l'échantillonnage et du traitement subi.

La comparaison des valeurs moyennes obtenues pour la poudre de chromate de calcium et pour la zone non irradiée de la pastille permet d'évaluer la déplétion du rapport CaO/CrO_3 due à l'effet de relief à environ 0,05.

Cette évaluation ne permet pas d'expliquer la forte diminution de ce rapport de l'ordre (-0,15) lorsque l'on passe de la zone saine à la zone irradiée, le relief après ablation étant tout au plus, aussi perturbé que celui de la poudre de chromate de calcium.

Il est nécessaire à ce niveau de faire intervenir une autre explication : la vaporisation préférentielle du neutre CaO par rapport aux neutres chromés, ce qui provoque par la même un appauvrissement de la zone irradiée en calcium.

La variation de coloration correspond donc à une altération chimique de la composition du chromate de calcium résultant d'une vaporisation préférentielle des neutres calciques (CaO) par rapport aux neutres chromés (CrO_2 et CrO_3). L'ablation laser du chromate de calcium n'est donc pas congruente, ce qui conforte notre proposition de formation des agrégats ionisés par réaction ion molécules au sein du nuage gazeux.

Cependant, à la différence des oxydes, système binaire métal–oxygène pour lesquels ce type de processus a déjà été avancé [5-7,10], les chromates sont des composés ternaires. L'ablation laser conduit à la formation de très nombreuses espèces neutres et ionisées qui peuvent être impliquées dans divers processus d'agrégation. La possibilité d'observer des réactions d'agrégation compétitives est donc réelle. Pour évaluer cette possibilité, nous avons entrepris l'étude comparative des chromates de magnésium anhydre et hydraté.

V-3-2-3 Influence du degré d'hydratation sur l'empreinte spectrale du chromate de magnésium

Pour mener à bien cette comparaison, nous avons choisi d'étudier deux chromates de magnésium, le premier de couleur jaune citron correspond au pentahydrate, le second ocre est anhydre. Il est obtenu par chauffage du pentahydrate au four à moufle pendant 24 heures à 200°C sous atmosphère non contrôlée [26].
Le composé pentahydraté perd malheureusement sous vide, à une pression de 10^{-6} Pa, une partie de l'eau du réseau cristallin qu'il contient. Il devient alors orange. Le composé que nous étudions donc pas FTICRMS, n'est pas le pentahydrate, mais un composé intermédiaire entre celui-ci et le composé anhydre.

Le nombre de molécules d'eau dans le réseau cristallin influence fortement les processus de formation des ions par modification du rapport Cr/O. L'empreinte spectrale du composé anhydre (figure V-24-b) décrite de façon détaillée dans le paragraphe IV-3 du chapitre IV est fortement modifiée lorsque le chromate hydraté est analysé (figure V-24-a).
On note tout d'abord une augmentation des agrégats oxygénés purement chromés, avec en particulier la détection des ions $Cr_3O_{5\text{-}6}^+$ et l'augmentation de l'intensité des ions $Cr_2O_{1\text{-}4}^+$. Conjointement, on observe une modification du profil de distribution des ions $MgCrO_2^+$ et $MgCrO_3^+$ d'une part et des ions $Mg_2CrO_4^+$ et $Mg_2CrO_6^+$ d'autre part, l'intensité de ces derniers étant fortement augmentée dans le cadre de l'étude du composé hydraté. Pour finir, la composition des agrégats mixtes oxygénés est également fortement modifiée. Alors que les ions observés sur l'empreinte spectrale du composé anhydre contiennent généralement un nombre d'atomes de magnésium supérieur ou égal à celui du nombre d'atomes de chrome, l'analyse du chromate hydraté conduit à la détection d'un grand nombre d'ions fortement excédentaires en chrome, les ions $MgCr_3O_{7\text{-}9}^+$, étant en particulier détectés.

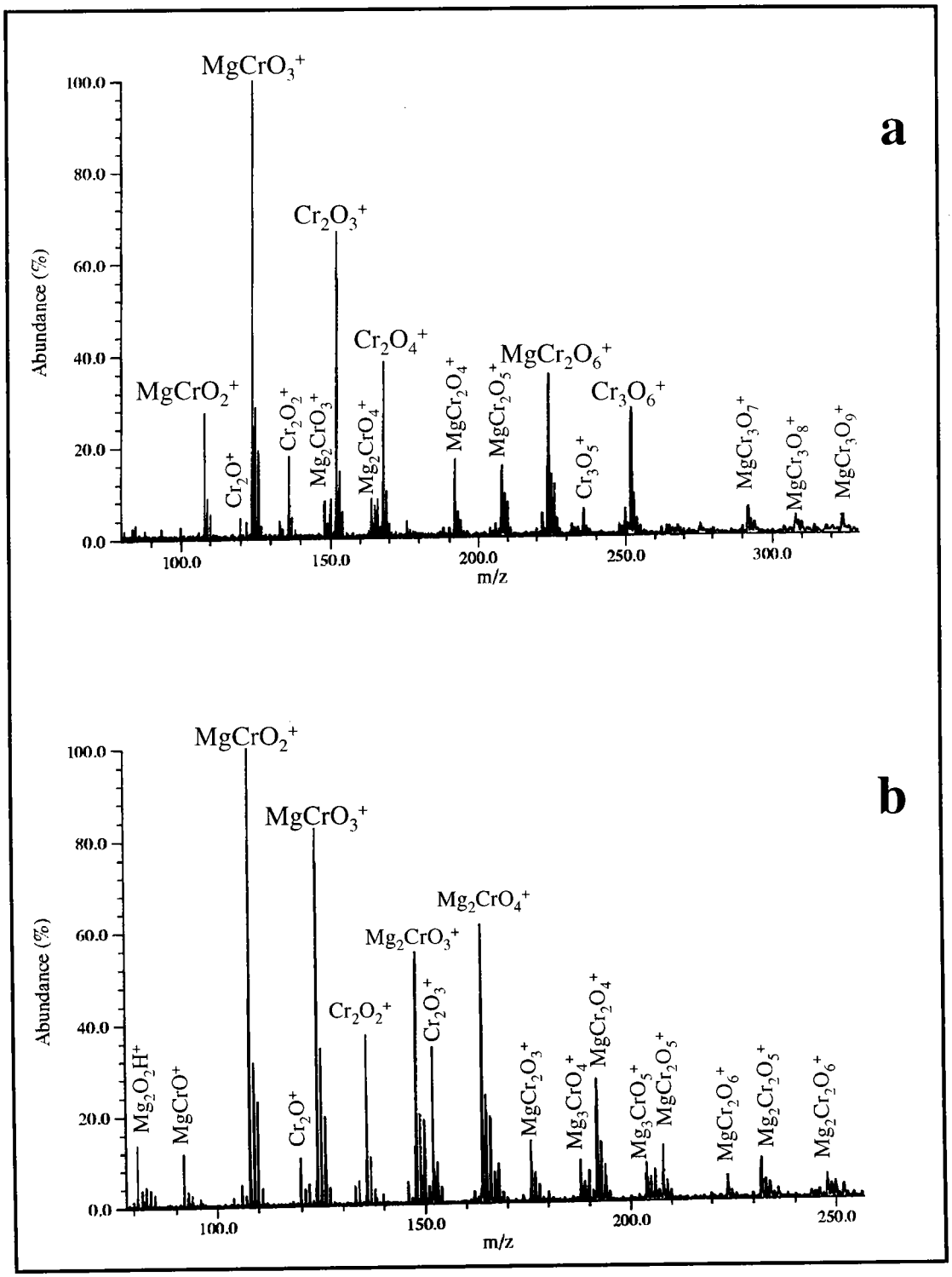
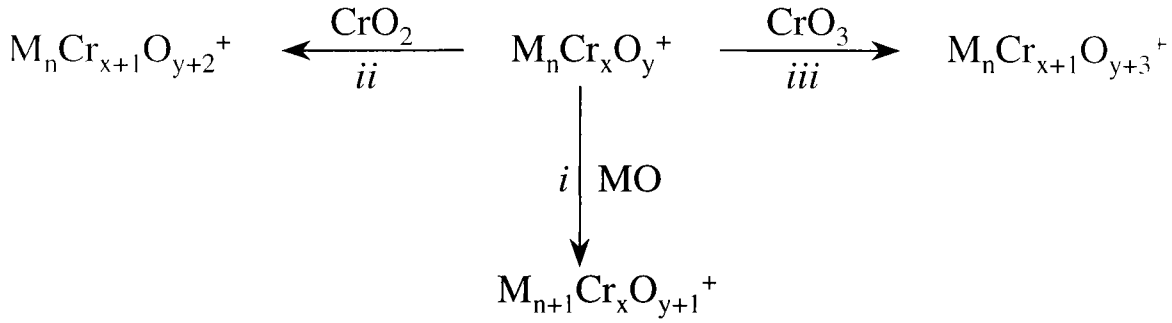


Figure V-24 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs du chromate de magnésium hydraté (a) et anhydre (b).

Globalement, une augmentation du rapport Cr/O, au sein du chromate de magnésium conduit à une production d'espèces neutres et ionisées du chrome plus importante, ce qui implique une augmentation de leur participation dans les processus d'agrégation. Un examen fin de

l'empreinte spectrale des chromates alcalino-terreux permet de mettre en évidence la présence de deux neutres chromés CrO_2 et CrO_3 dans les processus d'agrégation. Les processus compétitifs qui prennent place dans le nuage gazeux peuvent globalement être résumés par le schéma réactionnel V-10 suivant :



Réaction V-10

De nombreux paramètres régissent ces processus d'agrégation, tout d'abord, l'importance relative des espèces oxygénées chromées et alcalino-terreuses produites par ablation laser. Mais, c'est surtout l'affinité relative des ions précurseurs $M_nCr_xO_y^+$ pour les neutres MO, CrO_2 et CrO_3 qui gouverne la distribution relative des agrégats ionisés produits.

Il apparaît clairement, à la vue de l'analyse des composés purs, qu'une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans le composé (présence d'eau dans le réseau cristallin) favorise les processus *ii* et *iii*. De la même façon paragraphe IV-3, une augmentation du nombre de sous unités MO dans l'ion précurseur $M_nCr_xO_y^+$ conduit à une plus grande production d'ions selon ces mêmes processus.

Au contraire, une augmentation du rayon du contre ion conduit à une réduction de l'efficacité des processus *ii* et *iii*, pour les ions précurseurs possédant des valeurs de n faibles. En effet, alors que le chromate de magnésium conduit à la formation des ions $MgCr_2O_{4-6}^+$, les premiers ions qui contiennent deux atomes de chrome dans l'étude du chromate de baryum sont les ions $Ba_2Cr_2O_{5-7}^+$.

L'ensemble des agrégats mixtes détectés sur les empreintes spectrales des chromates alcalino-terreux est donc formé selon les processus décrits sur la figure V-25.

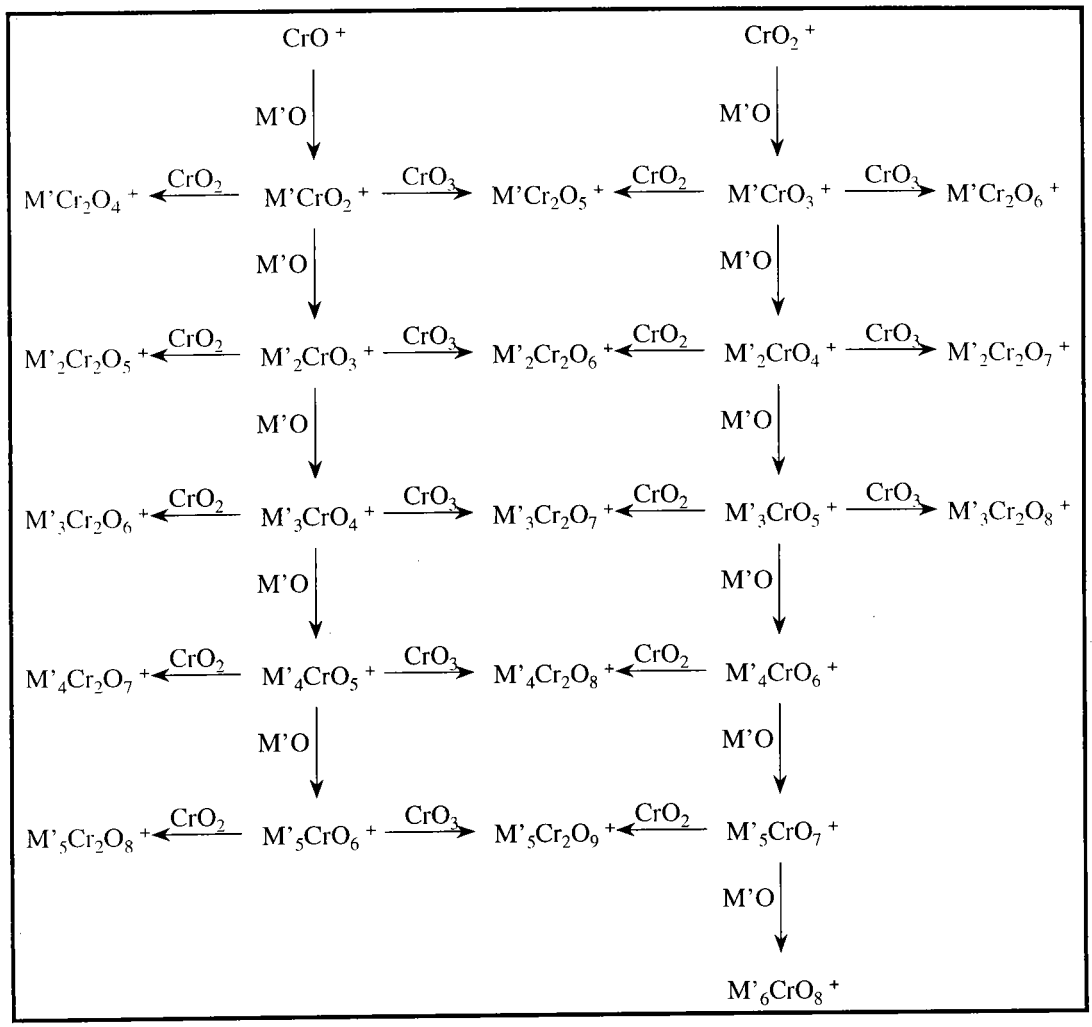


Figure V-25 : Processus général de formation des ions après ablation laser des chromates alcalino-terreux, M' désignant un élément alcalino-terreux.

V-4 Généralisation des processus de formation des agrégats ionisés observés sur les empreintes spectrales des composés de référence du chrome

V-4-1 En mode de détection positif

V-4-1-1 Processus de formation des ions par ablation ionisation laser de composés du chrome III et VI

L'examen systématique par spectrométrie de masse des chromates alcalins et alcalino-terreux a permis de déterminer les processus de formation des agrégats ionisés positifs observés sur leur empreinte spectrale. Ces ions sont le résultat de réactions d'agrégation de neutres sur des ions précurseurs. Dépendant de la nature du composé étudié, les ions précurseurs

correspondent à Cr^+, CrO^+ ou CrO_2^+ et les neutres à MO, CrO_2 ou CrO_3, M désignant le contre ion du chromate.

A l'exception de l'oxyde CrO_3 (paragraphe V-2), les l'empreintes spectrales les plus riches, tant en intensité qu'en nombre d'espèces détectées, apparaissent, à 355 nm, dans des gammes d'irradiance comprises entre 5.10^8 et $10^7 W/cm^2$. De plus, l'observation systématique de familles d'ions séparées par des masses correspondant à des motifs récurrents (CrO_{2-3}, $CrCl_2$, MO,...), nous pousse à généraliser le concept que nous avons établi dans l'étude des chromates alcalins et alcalino-terreux. Les agrégats ionisés observés sur les empreintes spectrales des composés de référence seraient le résultat de l'agrégation de molécules neutres sur des ions précurseurs au sein du nuage gazeux produits lors de l'ablation ionisation laser du composé étudié. La nature des ions précurseurs et des neutres engagés dans ces processus est détaillé dans le tableau V-9 suivant :

Tableau V-9 : Neutres et ions engagés dans les processus d'agrégation des ions positifs lors de l'ablation/ionisation laser des composés chromés de référence.

Composés	Ions précurseurs	Neutres[c]
M_2CrO_4[a]	Cr^+ - CrO^+	*MO* - CrO_2
$MgCrO_4$	Cr^+ - CrO^+- CrO_2^+	*MgO* - CrO_2 - CrO_3
$M'CrO_4$[b]	CrO^+- CrO_2^+	*M'O* - CrO_2 - CrO_3
$PbCrO_4$	CrO^+- CrO_2^+	*PbO* - CrO_2 - CrO_3
$Zn_2(OH)_2CrO_4$	CrO^+- CrO_2^+	CrO_2 - *CrO_3*
CrO_3	Cr^+ - CrO^+	CrO_2 - *CrO_3*
Cr_2O_3	Cr^+ - CrO^+	*CrO_2*
$FeCr_2O_4$	Cr^+ - CrO^+ - Fe^+ - FeO^+	FeO - CrO_2
$MnCr_2O_4$	Cr^+ - CrO^+ - Mn^+ - MnO^+	MnO - CrO_2
$NiCr_2O_4$	Cr^+ - CrO^+ - Ni^+ - NiO^+	NiO - CrO_2
$ZnCr_2O_4$	Cr^+ - CrO^+	*CrO_2* - CrO_3
$Cr_2(SO_4)_2,xH_2O$	Cr^+ - CrO^+- CrO_2^+	*CrO_2* - CrO_3
$Cr(NO_3)_2,9H_2O$	Cr^+ - CrO^+- CrO_2^+	CrO_2 - *CrO_3*
$CrCl_3,6H_2O$	Cr^+ - CrO^+ - $CrCl^+$ - $CrCl_2^+$	*$CrCl_2$*
$CrCl_3$	Cr^+ - $CrCl^+$ - $CrCl_2^+$	*$CrCl_2$*

[a] M désigne un atome alcalin. [b] M' désigne un alcalino-terreux à l'exception du magnésium. c. En italique le neutre impliqué de façon majoritaire dans les processus de formation des ions

Afin de compléter notre connaissance des mécanismes de formation des agrégats ionisés détectés en mode positif, il est important de comprendre les processus qui conduisent à la production des ions précurseurs Cr^+, CrO^+ et CrO_2^+.

V-4-1-2 Etude de la formation des ions précurseurs Cr^+, CrO^+ et CrO_2^+

V-4-1-2-1 Introduction

De façon générale, les processus de formation des ions constitutifs des empreintes spectrales des composés de référence du chrome résultent de processus d'agrégation de neutres sur les ions précurseurs Cr^+, CrO^+ et CrO_2^+. Il est important d'identifier les processus responsables de leur formation afin de comprendre de façon encore plus fine les processus responsables de la modification des empreintes spectrales lorsque le rapport O/Cr varie par la présence notamment d'eau d'hydratation présente au sein du réseau cristallin.

V-4-1-2-2 Formation de l'ion Cr^+

L'ion Cr^+ est obtenu par photo-ionisation directe de l'atome de chrome (EI = 6.76 eV) [29]. Fonction de la longueur d'onde employée, le processus d'ionisation implique un ou deux photons. Par exemple, à la longueur d'onde résonante de 357,87 nm, l'ionisation a lieu via un processus biphotonique (cf. chapitre II).

V-4-1-2-3 Formation de l'ion CrO^+

V-4-1-2-3-1 Introduction

En premier lieu, on peut penser que l'ionisation directe du neutre CrO puisse avoir lieu. Cependant, le haut potentiel d'ionisation de celui-ci comparé à l'énergie de dissociation de CrO, nous laisse à penser que ce processus est improbable (tableau V-10).

Tableau V-10 : Energie d'ionisation et énergie de dissociation de la molécule CrO.

IE (CrO) en eV	D°(CrO) en eV	Référence
7,85±0,02	4,57±0,11	Dyke *et al.* [32]
7,56±0,19	4,51±0,15	Fischer *et al.* [33]

L'énergie de dissociation de la molécule CrO, tend à prouver selon Fisher *et al.* [33] que la liaison entre les atomes de chrome et d'oxygène est une liaison triple.

La différence d'énergie d'ionisation observée entre les résultats de Dyke *et al.* [32] et de

Fisher *et al* [33] est due en particulier selon ces derniers à une interprétation erronée des spectres photoélectroniques obtenus par Dyke *et al.*, les résultats PES, ne conduisant pas à la valeur vraie de l'énergie adiabatique d'ionisation de CrO. Des calculs théoriques [34, 35] mettant en cause les résultats de Dyke *et al.* confirment par ailleurs les conclusions de Fisher *et al.*. Ces calculs mettent également en lumière la difficulté d'attribuer avec justesse l'état fondamental de l'ion CrO^+, les niveaux $^4\Sigma^-$ et $^4\Pi$ étant très proches. Si Harrison *et al.* [35] ont déterminé que le niveau fondamental correspondait à l'état $^4\Pi$, le niveau $^4\Sigma^-$ se situant 0,26 eV plus haut, Jasiens et Stevens [34] aboutissent avec un niveau de calcul supérieur au résultat inverse, la différence d'énergie entre ces deux niveaux étant alors estimée à 0,12 eV. Finalement, Schröder et Schwarz [38] ont récemment défini que l'état fondamental de l'ion CrO^+ correspondait à l'état $^4\Sigma^-$. Ce résultat apporte un éclairage nouveau sur les travaux de Dyke *et al.* [32], il apparaît possible selon Fisher *et al.* [33] que la bande attribuée corresponde à l'état $^4\Pi$ de l'ion ce qui conduit globalement à une surestimation du potentiel d'ionisation de la molécule CrO, il est donc opportun de rejeter la valeur proposée par Dyke *et al.*.

La production et l'étude de la thermodynamique des ions CrO^+, comme celle de bon nombre d'ions monoxydes métalliques MO^+ ont été menées de façon importante en raison de leur importance dans la compréhension des phénomènes de catalyse [37, 38]. Des études menées par l'équipe d'Armentrout [33, 39-40], à l'aide d'un appareil à faisceau d'ions, ont montré que l'ion CrO^+ pouvait être produit par la réaction d'agrégats Cr_x^+ avec l'oxygène (x = 1 à 4) ou avec le dioxyde de carbone (x = 1 à 4). Dans le cadre de l'étude de la réactivité de l'ion Cr^+ avec ces deux molécules, il est clairement établit qu'il se trouve dans son état fondamental ^6S.
La réaction, dans une cellule FTICRMS entre l'ion Cr^+, produit par ablation laser du métal et un gaz oxydant, tel que l'ozone O_3 ou le protoxyde d'azote N_2O conduit à la formation de l'ion CrO^+. Aucune réaction n'est observée dans le cadre de l'étude de l'ion Cr^+ en présence de dioxygène [41].

La participation d'espèces ionisées (Cr^+) ou neutres (O_2) excitées pourrait permettre la formation de CrO^+. A ce titre, Hachimi *et al.* [42] proposent que la production de l'ion CrO^+, par ablation laser de composés oxygénés du chrome, consiste en la réaction d'un ion Cr^+ excité avec l'oxygène selon la réaction (V-11).

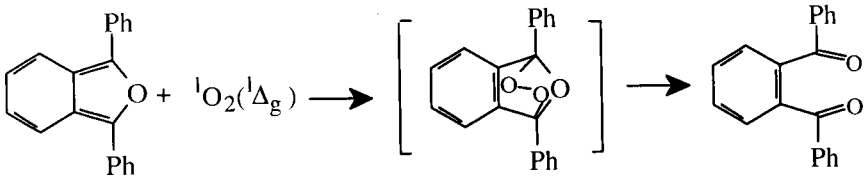
$Cr^{+*} + O_2 \longrightarrow CrO^+ + [O]$ ***Réaction V-11***

Une formation plus importante d'ions CrO^+, lorsqu'une longueur d'onde résonante (295,6 ou 357,87 nm) est utilisée, semble confirmer ce chemin réactionnel. L'utilisation de l'ionisation résonante permet en effet, d'augmenter la population d'ions excités au sein du nuage gazeux après l'ablation laser.

Nous suggérons quant à nous, que l'ion CrO^+ puisse provenir d'une réaction mettant en jeu l'ion Cr^+, produit de façon importante par ablation laser des composés chromés et la molécule d'oxygène sous sa forme excitée : l'oxygène moléculaire singulet $^1O_2(^1\Delta_g)$. Celui-ci a par ailleurs été mis en évidence lors de l'ablation laser d'oxydes de fer [29]

V-4-1-2-3-2 Mise en évidence de la présence de $^1O_2(^1\Delta_g)$ lors de l'ablation laser des oxydes trivalent et hexavalent du chrome

Afin de prouver l'existence de l'oxygène moléculaire à l'état singulet $^1O_2(^1\Delta_g)$ dans le plasma formé par l'impact laser sur un échantillon de CrO_3 ou de Cr_2O_3, nous avons recherché des molécules susceptibles d'être utilisées comme sonde de cette forme d'oxygène au sein du plasma. Pour cela, nous avons utilisé une molécule organique : la diphényl-1,3 isobenzofurane **I** (DPBF : m/z = 270) qui par réaction de l'oxygène moléculaire singulet *via* une cycloaddition [4+2] produit (réaction V-12) un endoperoxyde peu stable qui se dégrade rapidement en l'orthodibenzoylbenzène **II** (o-BB : m/z = 286) [43].



I **II** ***Réaction V-12***

Ainsi la détection par spectrométrie de masse de ce dernier sera la preuve de la présence de l'oxygène moléculaire singulet dans le plasma. Cette partie de l'étude a été menée à l'aide de la microsonde FTICRMS dans une gamme d'irradiance comprise entre 10^7 et 10^{10} W/cm^2.
Des études préalables ont porté sur la détermination des empreintes spectrales (tableau V-11)

des produits DPBF et o-BB purs (figure V-26-a et V-26-b respectivement).

Tableau V-11 : Ions caractéristiques de la diphényl-1,3 isobenzofurane (DPBF) et de l'orthodibenzoylbenzène (o-BB) purs à 355 nm sous une irradiance de 2,5 10^{10} W/cm^2.

Ions caractéristiques de la DPBF		**Ions caractéristiques de l' o-BB**	
m/z	*Attribution*	*m/z*	*Attribution*
271	$[(DPBF)+H]^+$	287	$[(o\text{-}BB)+H]^+$
270	$[(DPBF)]^{+\bullet}$	286	$[(o\text{-}BB)]^{+\bullet}$
252	$[(DPBF)\text{-}H_2O]^+$	257	$[(o\text{-}BB)\text{-}CHO]^+$
241	$[(DPBF)\text{-}CHO]^+$	209	$[(o\text{-}BB)\text{-}Ph]^+$
239	-	181	$[(o\text{-}BB)\text{-}(Ph—CO)]^+$
		152	$[(o\text{-}BB)\text{-}CHO\text{-}(Ph—CO)]^+$
		105	$[(Ph—CO)]^+$

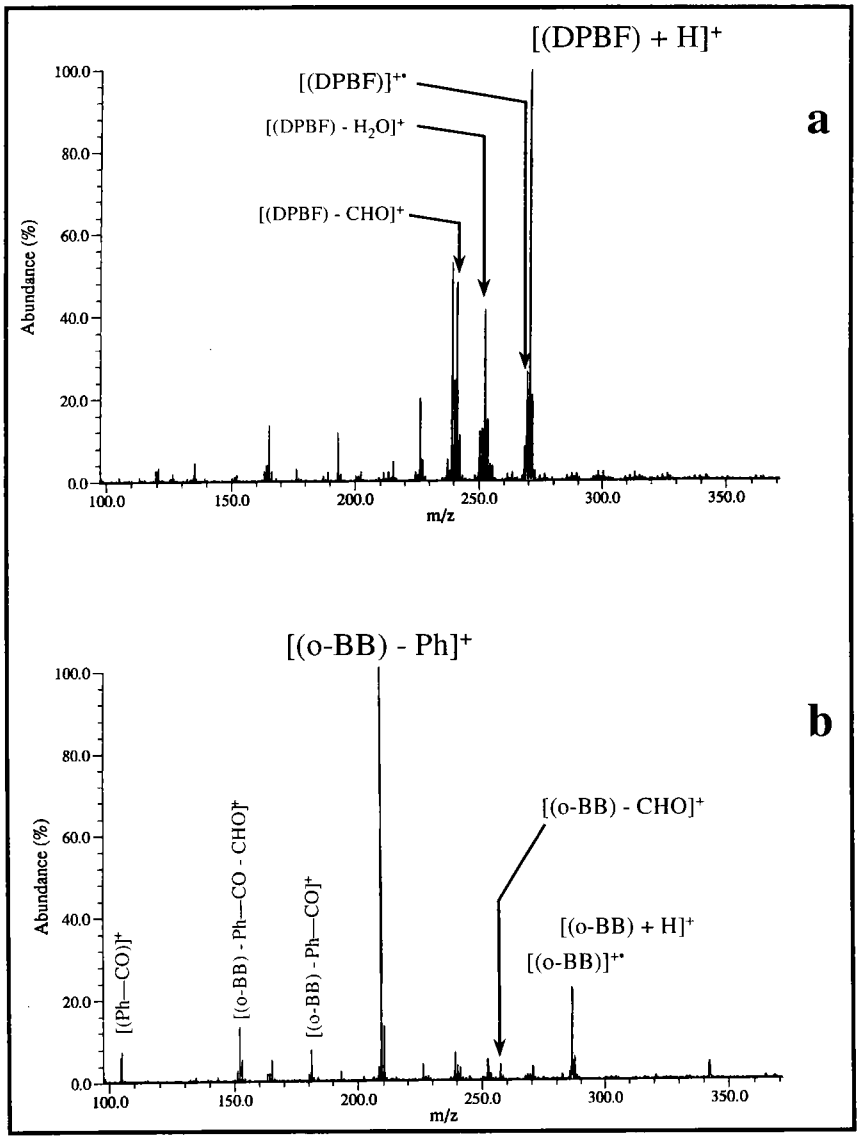


Figure V-26 : Empreintes spectrales FTICRMS de la DPBF (a) et de l'o-BB (b) purs à 355 nm sous une irradiance de 2,5 10^{10} W/cm^2.

L'empreinte spectrale relative aux études effectuées sur la DPBF pure ne comporte pas de pic relatif à l' o-BB (m/z = 286) ou à ses fragments caractéristiques.

Cela nous indique, d'une part, que la DPBF ne libère aucune molécule d'oxygène moléculaire singulet pendant l'interaction laser-matière et l'expansion du plasma, et d'autre part que la probabilité de réaction entre la DPBF et l'oxygène résiduel est quasi nulle.
De plus, le fait de travailler sous de faibles pressions rend peu probable la possibilité d'interconversions de spin au niveau des molécules d'oxygène résiduelles au sein du spectromètre de masse. Aussi, la seule source d'oxygène moléculaire singulet ne peut provenir que de l'oxyde de chrome étudié.

Les études ont été menées sur des échantillons de Cr_2O_3 et CrO_3 sur lesquels est adsorbés une solution de DPBF solubilisé dans le dichlorométhane :

- En ce qui concerne l'oxyde de chrome trivalent (figure V-27-a), on détecte plusieurs ions caractéristiques de l'o-BB : à m/z = 309, $[(o\text{-}BB)+K]^+$, à m/z = 287 $[(o\text{-}BB)+H]^+$, auxquels s'ajoutent les fragments caractéristiques suivants : à m/z = 105 le fragment $[(Ph—CO)]^+$; à m/z = 209 , $[(o\text{-}BB)\text{-}Ph]^+$, et à m/z = 257 $[(o\text{-}BB)\text{-}CHO]^+$.

- Quant aux expérimentations réalisées avec l'oxyde hexavalent (figure V-25-b), aux ions $Cr_xO_y^+$ de l'empreinte spectrale de CrO_3, s'ajoutent les ions caractéristiques de l'orthodibenzoylbenzène à m/z 309 $[(o\text{-}BB)+Na]^+$ à m/z = 325, $[(o\text{-}BB)+H]^+$ à m/z = 287, $[(o\text{-}BB)]^{+\bullet}$ à m/z = 286, $[(o\text{-}BB)\text{-}Ph]^+$ à m/z = 209, $[(o\text{-}BB)\text{-}COH\text{-}Ph—CO]^+$ à m/z = 152 et $[(Ph—CO)]^+$ à m/z = 105.

Ces différentes expériences montrent, de façon indiscutable, la production d'oxygène moléculaire à l'état singulet $^1O_2(^1\Delta_g)$ lors de l'irradiation laser du CrO_3 et du Cr_2O_3 selon notre mode opératoire.

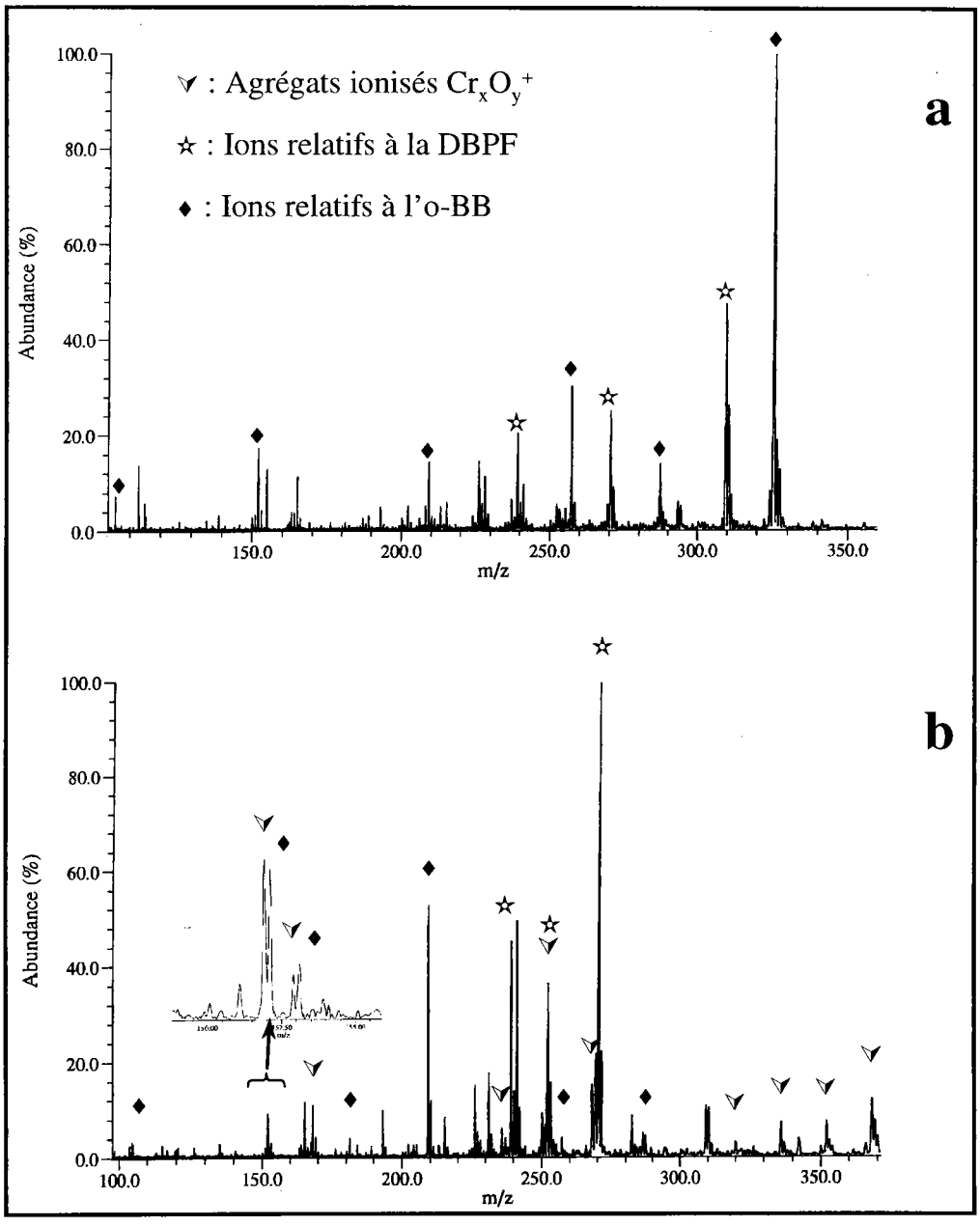


Figure V-27 : Analyse FTICRMS à 355 nm sous forte irradiance ($3{,}6.10^{10}$ W/cm^2) des oxydes de chrome trivalent (a) et hexavalent (b) sur lesquels ont été adsorbés des molécules de DPBF.

V-4-1-2-3-3 Mise en évidence de l'importance de $^1O_2(^1\Delta_g)$ lors de l'ablation laser de l'oxyde de chrome hexavalent

Afin de confirmer la présence de celui-ci dans le nuage gazeux et d'en montrer l'importance, nous avons travaillé avec un inhibiteur d'oxygène singulet : la diazabicyclo-[2,2,2]-octane (DABCO) **III** qui, par interconversion de spin, fait passer la molécule d'oxygène de son état singulet à son état triplet (réaction V-13) [44].



$^1O_2$ —— **III** ——▶ $^3O_2$ *Réaction V-13*

Cependant, la pression de vapeur de la DABCO étant trop élevée pour pouvoir l'employer à une pression de l'ordre de 10^{-5} pascals, nous avons utilisé une matrice organique la 2,5 DHB, pour la retenir, limitant ainsi sa vaporisation. Enfin cette partie de l'étude a été effectuée à la longueur d'onde de 193 nm pour limiter l'absorption de l'énergie du faisceau laser par la 2,5 DHB.

L'analyse préliminaire du mélange DABCO – 2,5 DHB, conduit à la détection à m/z 111, 112 et 113 respectivement, des ions $[DABCO-H]^+$, $[DABCO]^{+\bullet}$ et $[DABCO+H]^+$ (figure V-28). Une solution de DABCO et de 2,5 DHB dans le dichlorométhane est adsorbée sur une pastille d'oxyde de chrome hexavalent.

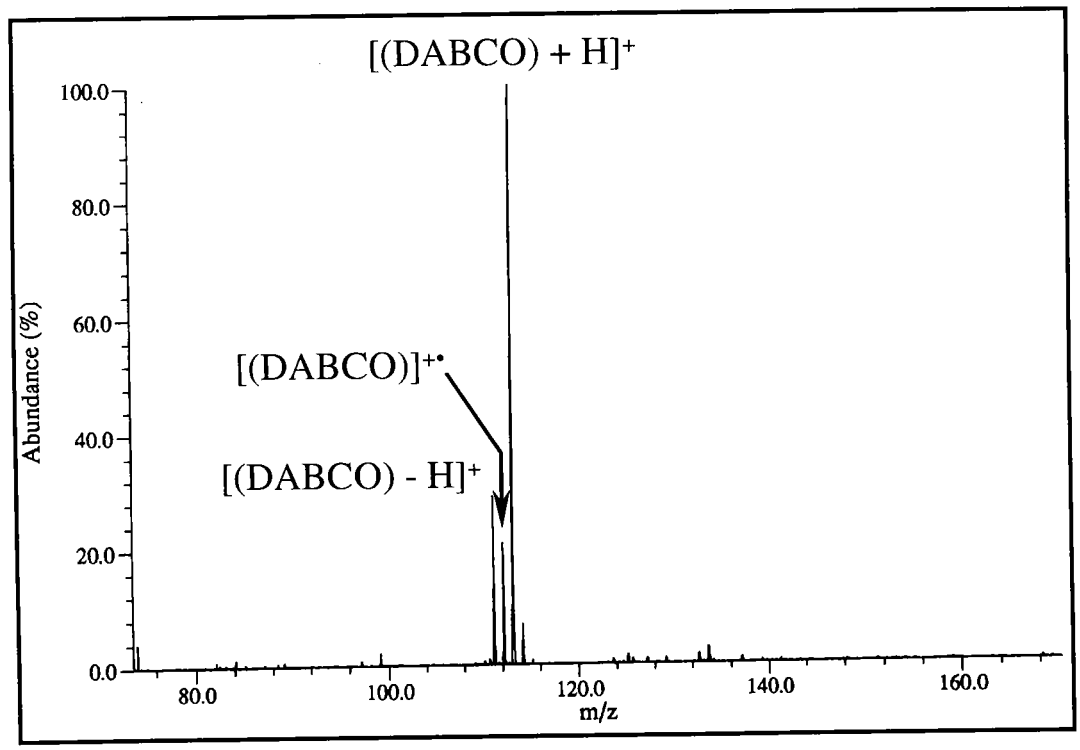


Figure V-28 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs de la diazabicyclo-[2,2,2]-octane (DABCO) à 193 nm sous une irradiance de 3.10^8 W/cm^2.

Après 20 impacts laser sur l'échantillon (figure V-29-a), le spectre obtenu montre la présence de l'ion $[DABCO-H]^+$ à m/z = 111 mais ne présente pas d'agrégats oxygénés du chrome hormis l'ion CrO^+ à m/z = 68. Nous ablatons à la fois l'oxyde de chrome et la pellicule du mélange DABCO + 2,5 DHB. Tout en restant au même endroit, nous avons pratiqué 30 tirs supplémentaires (figure V-29-b). Le spectre de masse indique une augmentation de l'intensité de CrO^+ (augmentation du rapport signal / bruit) avec la présence non négligeable du pic relatif à la $[DABCO-H]^+$ à la masse m/z = 111. De plus, il y a apparition des agrégats ionisés du chrome de la seconde génération : $Cr_2O_2^+$ à m/z = 136, $Cr_2O_3^+$ à m/z = 152 et $Cr_2O_4^+$ à m/z = 168. Pour finir, nous avons soumis l'échantillon à 70 impacts laser supplémentaires(figure V-29-c) et nous observons la quasi totalité du spectre caractéristique de l'oxyde de chrome VI, avec une augmentation du pic m/z = 68 et la disparition du pic $[DABCO-H]^+$.

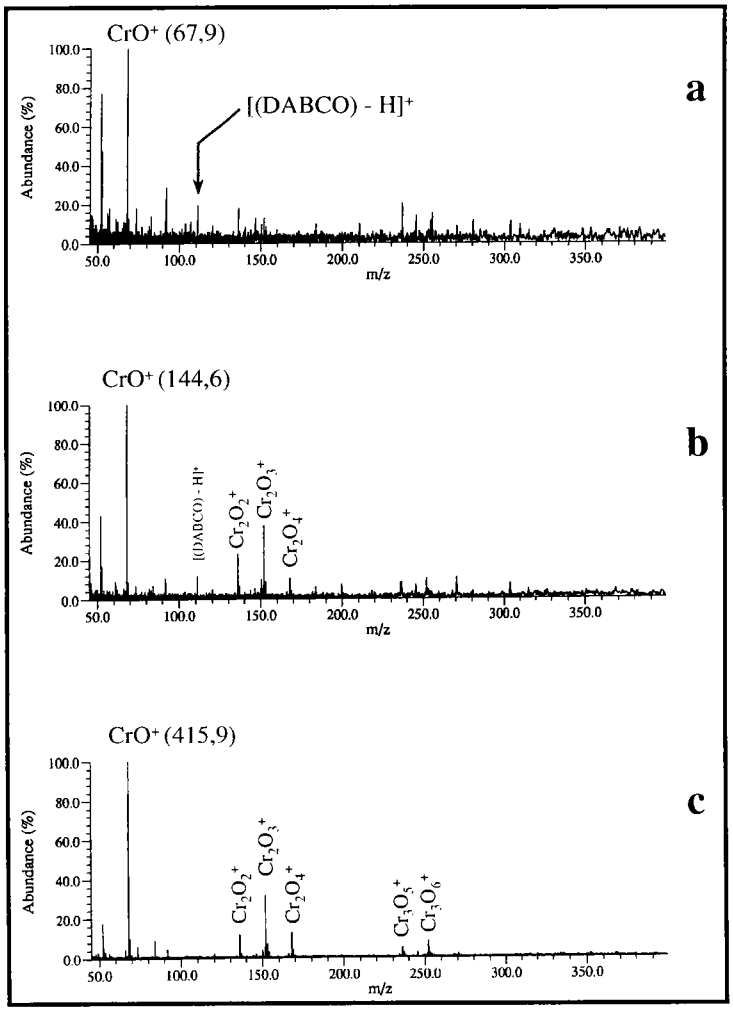


Figure V-9 : Analyse FTICRMS à 193 nm sous une irradiance de 3.10^8 W/cm^2 d'un mélange DABCO-2,5 DHB adsorbé sur une pastille de CrO_3 au 20ème (a), 50ème (b) et 120ème (c) tir laser au même endroit (une éjection de l'ion Cr^+ a été réalisée), entre parenthèse est indiquée l'intensité absolue de l'ion CrO^+.

Dans un premier temps, le fait de détecter l'ion CrO^+ à une faible intensité absolue nous laisse à penser que l'oxygène moléculaire singulet $^1O_2(^1\Delta_g)$ a été désactivé de manière importante par la DABCO.

L'augmentation de l'intensité de CrO^+ observée ensuite, nous indique que les réactions entre l'oxygène moléculaire singulet et l'ion Cr^+ se produisent de façon plus importante, la production d'$^1O_2(^1\Delta_g)$ étant accrue. Cette augmentation serait probablement due à une diminution de la quantité de DABCO libérée au sein du plasma par ablation progressive de la couche DABCO-2,5 DHB.

Pendant la dernière partie de la manipulation, la quantité de DABCO libéré est infime par rapport à la quantité d'oxygène moléculaire formé et ne perturbe donc plus la formation des agrégats ionisés caractéristiques de l'oxyde de chrome CrO_3.

Globalement, l'intensité du pic de l'ion CrO^+ augmente quand diminue la quantité de DABCO éjectée dans le plasma.

Ces expériences ont été reproduites en employant seulement la 2,5 DHB, dans des conditions instrumentales strictement similaires. Aucune diminution des intensités des agrégats caractéristiques de l'oxyde de chrome VI n'a alors été observée.

V-4-1-2-3-4 <u>*Conclusion*</u>

Nous venons de montrer par ces expériences que nous avons bien présence de l'oxygène moléculaire singulet au sein du plasma. Ces études confortent les résultats obtenus avec l'utilisation de la DPBF comme sonde de l'oxygène moléculaire singulet. Ainsi, l'hypothèse selon laquelle la formation de CrO^+ ferait intervenir l'oxygène moléculaire singulet *via* la réaction V-14 serait validée.

$$Cr^+ + {}^1O_2({}^1\Delta_g) \longrightarrow CrO^+ + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \textbf{\textit{Réaction V-14}}$$

La formation de l'oxygène moléculaire $^1O_2(^1\Delta_g)$ est reproductible. Il est important de noter que ces réactions sont induites au sein même du nuage gazeux en un temps extrêmement court sous haute pression, elles ne sont, en aucun cas, le fruit de réactions ion molécule dans la cellule de la microsonde laser FTICRMS.

V-4-1-2-3-5 *Production de CrO^+ selon :*

$$Cr^+ + {}^1O_2({}^1\Delta_g) \longrightarrow CrO^+ + \tfrac{1}{2}O_2$$

Afin de contrôler et de confirmer cette hypothèse, nous avons analysé un mélange homogène de chrome métal et de peroxyde de sodium (Na_2O_2), capable de libérer de façon très importante de l'oxygène moléculaire singulet. Pour cela, nous avons étudié un échantillon de peroxyde de sodium sur lequel une solution de diphényl-1,3 isobenzofurane a été adsorbée. Nous détectons les pics à m/z = 287 correspondant à l'ion $[(o\text{-}BB)+H]^+$ ainsi que d'autres ions relatifs à l'o-dibenzoylbenzène : $[(o\text{-}BB) - Ph]^+$ à m/z = 209, $[(o\text{-}BB) - CHO]^+$ à m/z = 257 et pour finir $[(o\text{-}BB) + Na]^+$ à m/z = 309 (figure V-30). Nous pouvons donc raisonnablement utiliser le peroxyde de sodium comme une source importante d'$^1O_2(^1\Delta_g)$.

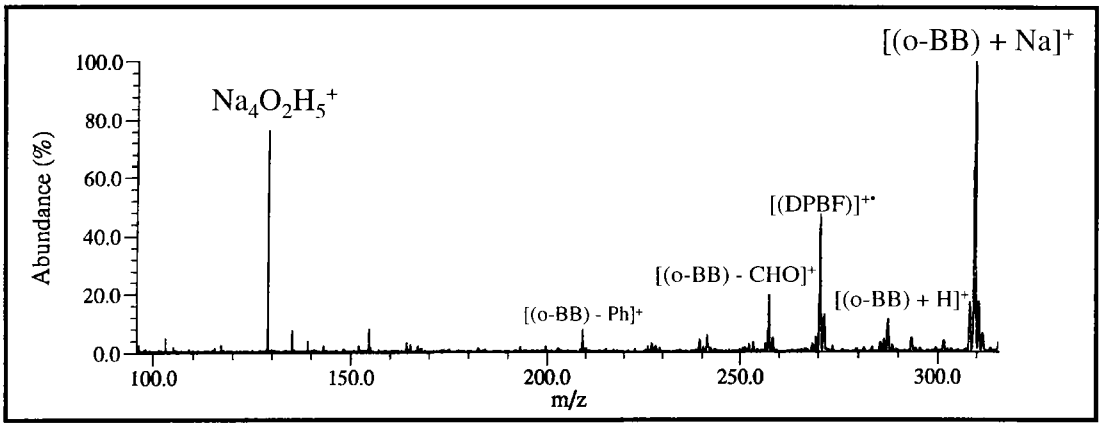


Figure V-30 : Analyse FTICRMS du peroxyde de sodium Na_2O_2 à 355 nm sur lequel a été adsorbés des molécules de DPBF.

Des études préliminaires portant sur le chrome métal pur ne dénotent pas la présence de l'ion CrO^+. Nous pouvons ainsi postuler, que l'oxygène présent dans la cellule et/ou adsorbé sur le chrome métallique ne produit pas de $^1O_2(^1\Delta_g)$.

A l'inverse quand une poudre de chrome métallique est broyée intimement avec le peroxyde de sodium, les ions suivant apparaissent l'ion CrO^+ à m/z = 68; l'ion $CrOH^+$ à m/z = 69 et l'ion $CrOH_2^+$ à m/z = 70 (figure V-31-a). L'apparition de ces deux derniers ions peut être expliquée à l'aide de différents processus. Tout d'abord, ils peuvent résulter de réactions ion molécule dans le plasma ou la cellule FTICRMS entre l'ion Cr^+ et les neutres OH et H_2O venant de l'eau adsorbée sur le peroxyde de sodium. Ils peuvent, également être le résultat de réactions ion molécule entre l'ion CrO^+ et des neutres protonés.

Pour montrer l'implication réelle de $^1O_2(^1\Delta_g)$ dans la formation de CrO^+, nous avons déposé sur le mélange précédent (chrome métal et peroxyde de sodium) une solution de DABCO. Nous observons alors une diminution de l'intensité des ions $CrOH^+$ et $CrOH_2^+$ accompagnée d'une disparition de l'ion CrO^+(figure V-31-b). Nous avons, donc, ainsi confirmé l'implication de $^1O_2(^1\Delta_g)$ dans la formation de CrO^+.

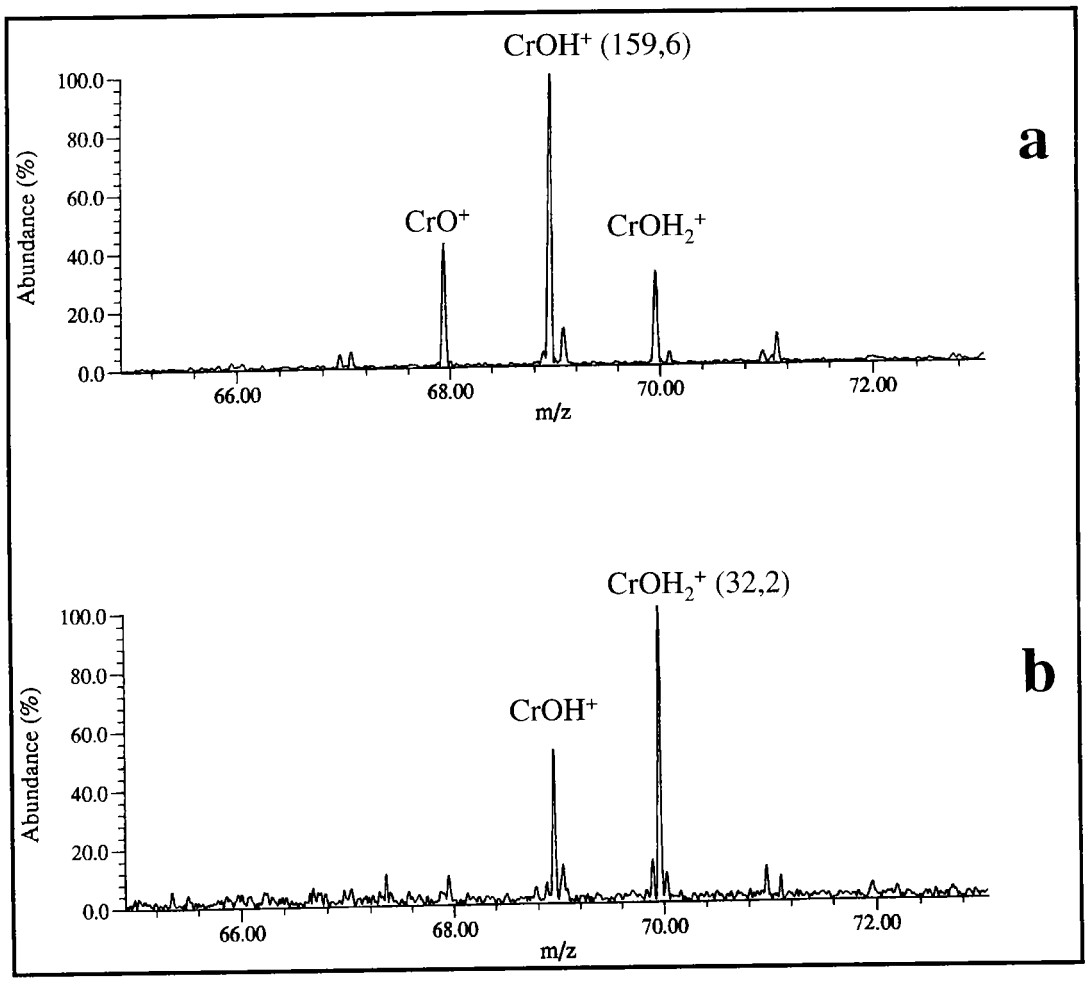


Figure V-31 : Analyse FTICRMS à 193 nm sous une irradiance de 2.10^8 W/cm^2 d'un mélange chrome métal – peroxyde de sodium avant (a) et après (b) ajout de DABCO (entre parenthèse l'intensité absolue des pics de base).

V-4-1-2-4 Formation des ions $[Cr,O_2]^{+*}$

Une étude très intéressante des ions $[Cr,O_2]^+$ a été menée par Schwarz *et al.* [45]. Ceux-ci peuvent être formés à l'aide de deux méthodes. La première correspond à l'ionisation par

* Cette notation regroupe l'ensemble des isomères de l'ion CrO_2^+, qu'il s'agisse de l'ion ponté $OCrO^+$ ou des ions complexe 'side-on' ou 'end-on' $Cr(O_2)^+$.

impact électronique du chlorure de chromyl : CrO_2Cl_2, la seconde à des réactions ion molécule entre l'ion $Cr(CO)^+$, produit par impact électronique de l'hexacarbonyl de chrome et l'oxygène.

La première méthode conduit à l'obtention d'un ion $[Cr,O_2]^+$, pour lequel l'état fondamental est doublé $^2A_1$ ou $^2B_2$, la précision des calculs ne permettent pas de distinguer ces deux états énergétiquement très proches, le premier correspondrait cependant, d'après les auteurs, à l'état fondamental. L'énergie d'ionisation de cet ion, obtenue à l'aide de la méthode par dichotomie est de 9,7 ± 0,2eV, son enthalpie de formation étant de 209±12 kcal/mol. L'absence de réaction d'échange avec l'oxygène marqué $^{18}O_2$, confirme la structure pontée $OCrO^+$ (figure V-32) déterminée par calcul théorique.

La seconde méthode quant à elle conduit à la formation de nombreuses structures de plus haute énergie. Un mélange d'état doublet et quadruplet du dioxyde $OCrO^+$, auquel s'ajoute un complexe avec l'oxygène dans l'état $Cr(O_2)^+$ ($^6A''$) (figure V-32). L'oxygène correspond dans ce dernier cas au coordinat monodentate superoxo [46] noté η^1, l'échange observé avec l'oxygène 18 ($^{18}O_2$) confirme cette structure.

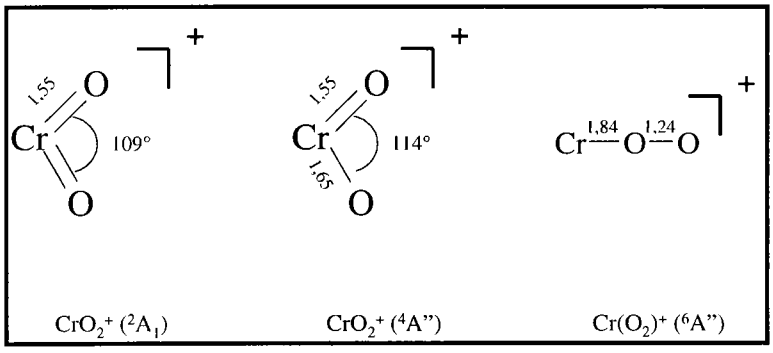


Figure V-32 : Structure des ions $[Cr,O_2]^+$ d'après Schwarz *et al.* [45]

De part la loi de conservation de spin, la formation de $OCrO^+$ dans son état fondamental $^2A_1$, par réaction dans leur état fondamental de Cr^+ (^6S) et de O_2 ($^3\Sigma_g^-$) n'est pas permise, c'est pourquoi, Schwarz *et al.* [45] suggèrent la séquence (réaction V-15) suivante, un double croisement des surfaces sextuplet, quadruplet et doublet levant l'interdiction de spin :

$$^6Cr^+ + {}^3O_2 \longrightarrow {}^6Cr^+(O_2) \longrightarrow {}^4OCrO^+ \longrightarrow {}^2OCrO^+ \qquad \textit{Réaction V-1}$$

Dans nos conditions expérimentales, les mécanismes de formation de l'ion $[Cr,O_2]^+$ pourraient être proches de ceux décrit par Schwartz *et al.*.

La relaxation de l'ion CrO_2^+ dans son état doublet $^2A_1$, ne peut être, à l'aide de nos techniques instrumentales, confirmée.

V-4-2 En mode de détection négatif

A l'inverse des processus de formation des ions positifs, peu d'études ont été publiées. Alimpiev *et al.* [47] considèrent que les ions négatifs sont formés à l'aide de plusieurs processus physiques qui sont :

- La capture radiative ;
- La recombinaison électronique ;
- La dissociation polarisée (capture électronique dissociative) ;
- L'attachement dissociatif ;
- Les processus de collision à trois corps.

D'après ces auteurs, les processus de capture radiative (réaction V-16) et de recombinaison dielectronique (réaction V-17) sont des processus à deux corps très peu favorables.

$$A^0 + e^- \longrightarrow A^- + h\nu$$ ***Réaction V-16***

$$A^0 + e^- \longrightarrow A^{-*}$$ ***Réaction V-17***

La probabilité de produire des ions négatifs par des processus d'attachement dissociatif est plus important. Ces processus (réaction V-18 etV-19) doivent être considérés comme des processus à trois corps dans lesquels, l'excès énergique peut entraîner une modification du mouvement relatif des espèces.

$$AB + e^- \longrightarrow A^- + B^+ + e^-$$ ***Réaction V-18***

$$AB + e^- \longrightarrow A^- + B^0$$ ***Réaction V-19***

Si Alimpiev *et al.* [47] jugent ce type de processus négligeable, Ling-Fai Wang *et al.* [16] considèrent, au contraire, dans l'étude de l'oxyde CrO_3 à l'aide d'une cellule de Knudsen, que

ce processus est majoritaire. L'ion $(CrO_3)_2^-$ serait produit à partir des neutres $(CrO_3)_3$, $(CrO_3)_4$ et $(CrO_3)_5$ selon le processus V-19.

Alimpiev *et al.* [47] considèrent quant à eux que le processus le plus favorable consisterait en des collisions à trois corps (réaction V-20 et V-21).

$$A^0 + A^0 + e^- \longrightarrow A^- + A^0 \qquad \textit{Réaction V-20}$$

$$A^0 + e^- + e^- \longrightarrow A^- + e^- \qquad \textit{Réaction V-21}$$

Le processus V-20 aurait lieu dans des milieux denses alors que le suivant (réaction V-21) prendrait place lorsque la densité électronique est importante. L'observation d'une augmentation de la formation d'agrégats ionisés $Cr_xO_y^-$ dans l'étude du chromite de zinc $ZnCr_2O_4$ par rapport à celle des autres chromites (chapitre IV) et la complexité des systèmes étudiés (binaire voire ternaire) tend à prouver qu'un processus similaire (réaction V-22) au processus V-19 pourrait avoir :

$$A^0 + B^0 + e^- \longrightarrow A^- + B^0 \qquad \textit{Réaction V-22}$$

Au vue des ces différentes considérations, les processus de formation des ions négatifs par ablation ionisation laser seraient donc complexes et pluriels. Si comme l'on signalait Ling-Fai Wang et al. [16], les processus de capture électronique dissociative peuvent être évoqués dans l'étude de l'oxyde de chrome hexavalent, ils ne peuvent rendre compte des processus de formation des ions dans le cadre de l'étude des autres composés du chrome, en particulier des ions $(CrO_3)_n^-$. D'autres processus doivent être évoqués, en particulier les mécanismes de collision à trois corps définit comme très favorables par Alimpiev.

La formation des agrégats de haut poids moléculaire peuvent outre ces deux voies de formation, en adopter un troisième similaire à celle décrite en mode de détection positif [11]. Les agrégats détectés résulterait alors de l'adduit de neutres sur les ions précurseurs CrO_2^-, CrO_3^-, CrO_4^- et $HCrO_4^-$. La nature et la proportion des ions précurseurs et des neutres engagés dans ces processus d'agrégation dépendraient du composé analysé (tableau V-12).

Tableau V-12 : Neutres et ions principalement engagés dans les processus d'agrégation des ions négatifs lors de l'ablation laser des composés chromés de référence.

Composés	Ions précurseurs	Neutres[c]
M_2CrO_4[a]	CrO_2^- - CrO_3^-	*CrO_2* - CrO_3
$MgCrO_4$	CrO_2^- - CrO_3^- - CrO_4^-	*CrO_2* - *CrO_3*
$M'CrO_4$[b]	CrO_2^- - CrO_3^-	*CrO_2* - CrO_3
$PbCrO_4$	CrO_2^- - CrO_3^-	*CrO_2* - *CrO_3*
$Zn_2(OH)_2CrO_4$	CrO_2^- - CrO_3^-	*CrO_2* - *CrO_3*
CrO_3	CrO_2^- - CrO_3^-	CrO_2 - *CrO_3*
Cr_2O_3	CrO_2^- - CrO_3^-	*CrO_2* - CrO_3
$FeCr_2O_4$	CrO_2^- - CrO_3^- - FeO_2^-	*CrO_2* - CrO_3
$MnCr_2O_4$	CrO_2^- - CrO_3^- - MnO^-	*CrO_2* - CrO_3
$NiCr_2O_4$	CrO_2^- - CrO_3^- - NiO^-	*CrO_2* - CrO_3
$ZnCr_2O_4$	CrO_2^- - CrO_3^-	*CrO_2* - CrO_3
$Cr_2(SO_4)_2,xH_2O$	CrO_2^- - CrO_3^- - SO_3^- - SO_4^-	*CrO_2* - CrO_3
$Cr(NO_3)_2,9H_2O$	CrO_2^- - CrO_3^- - $HCrO_4^-$	CrO_2 - *CrO_3*
$CrCl_3,6H_2O$	CrO_2^- - CrO_3^- - $CrClO_2^-$ - $CrCl_2^-$ $CrCl_2O^-$ - $CrCl_3^-$	*$CrCl_2$*
$CrCl_3$	$CrCl_2^-$ - $CrCl_3^-$ - $CrCl_4^-$	*$CrCl_2$*

[a] *M désigne un atome alcalin.* [b] *M' désigne un alcalino-terreux à l'exception du magnésium.* [b] *En italique, les neutres engagés de façon préférentielle dans les processus d'agrégation.*

Il est raisonnable de penser que dans la majorité des cas les trois processus cités plus haut ont lieu de façon simultanée, les deux premiers conduisant en tout vraisemblance dans la majorité des cas à la formation des ions précurseurs, le troisième étant plus enclin à rendre compte de la formation des agrégats ionisés.

V-5 Généralisation des processus de formation des ions lors de l'ablation/ionisation laser de composés minéraux

L'ensemble des résultats exposés dans ce paragraphe a été obtenu à une longueur d'onde de 355 nm par LA-FTICRMS.

V-5-1 Etudes de sels oxygénés du sodium

L'analyse comparative des chromates alcalins et alcalino-terreux a montré en quoi le métal alcalin ou alcalino-terreux avait une importance sur la nature des agrégats ionisés détectés. Cette partie de l'étude montrera quant à elle, l'importance de la nature du métal et plus globalement de l'élément chimique intervenant dans le système ternaire des sels oxygénés du

sodium sur la distribution des agrégats ionisés observés sur l'empreinte spectrale de ces composés.

L'analyse des empreintes spectrales du titanate de plomb [11] et du chromate de plomb, nous avez, en effet conduit paragraphe IV-4-3, à l'observation d'un même type d'agrégats $(PbO)_nXO_x^+$ pour ces deux composés, X = Cr ou Ti et x variant en fonction du métal de 0 à 2.

Pour confirmer cette observation, nous avons entrepris l'étude de sels alcalins d'élément des groupes VA, VB, VIA, VIB, VIIA et VIIB.

Pour limiter le champ de nos investigations seul un nombre restreint de composés sera étudié, ils peuvent être regroupés (tableau V-13) en trois séries selon l'occupation de leur couche de valence (élément V, VI et VII)

Tableau V-13 : Sels alcalins oxygénés étudiés.

Nombre d'électrons de valence	Couche de valence			
	2s2p	3s3p	4s3d	5s4d
5	$NaN^{V}O_3$ $KN^{V}O_3$ $RbN^{V}O_3$	$Na_3P^{V}O_4$	$NaV^{V}O_3$	
6		$Na_2S^{VI}O_4$	$Na_2Cr^{VI}O_4$	$Na_2Mo^{VI}O_4$
7		$NaCl^{VII}O_4$	$NaMn^{VII}O_4$ $KMn^{VII}O_4$	

V-5-1-1 Analyse en mode de détection positif

V-5-1-1-1 Analyse de métavanadates, de chromates, de molybdates et de permanganates alcalins.

L'étude de ces quatre types de composé sera à même de nous permettre de mieux comprendre l'importance du remplissage de la couche de valence sur les empreintes spectrales obtenues par ablation/ionisation laser de ces composés.

L'analyse du métavanadate de sodium, des chromates alcalins, du molybdate de sodium et des permanganates de sodium et de potassium conduit à l'observation de très nombreux agrégats mixtes oxygénés $M_xX_yO_z^+$. M désigne le métal alcalin, généralement le sodium ou le potassium et X le vanadium, le chrome, le molybdène ou le manganèse. Les spectres de masse

obtenus dans l'analyse des composés du sodium sont présentés sur la figure V-33. Dépendant de la nature du métal de transition, les agrégats ionisés ne contenant qu'un atome de métal de transition peuvent être regroupés en différentes séries de formule générale $(MO)_{2-4}XO_{0-4}^+$ (tableau V-14).

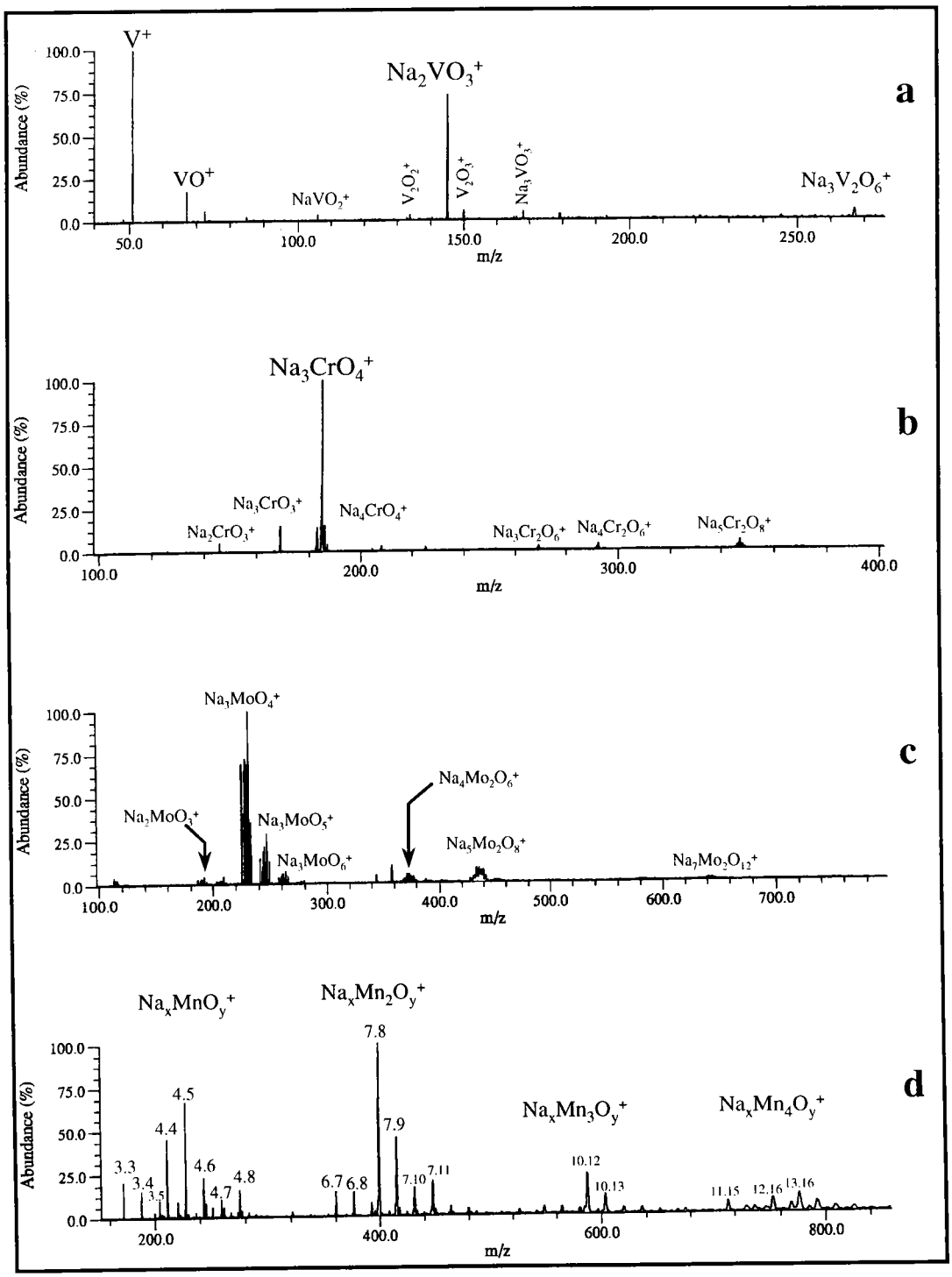


Figure V-33 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs à 355 nm des métavanadate (a), chromate (b), molybdate (c) et permanganate de sodium (d).

Tableau V-14 : Valeur de z pour les agrégats ionisés $(NaO)_{2-4}XO_z^+$ détectés dans l'étude de métavanadate (X=V), de chromate (X=Cr), de molybdate (X=Mo) et de permanganate (X=Mn) de sodium.

Agrégats ionisé détectés	Composés			
	$NaV^{V}O_3$	$Na_2Cr^{VI}O_4$	$Na_2Mo^{VI}O_4$	$NaMn^{VII}O_4$
$(NaO)_2XO_z^+$	**1**[a,b]	0 - **1**[a]	1	–
$(NaO)_3XO_z^+$	0	0 - **1**[a,b]	**1**[a,b] - 2 - 3	**0**[a] - 1
$(NaO)_4XO_z^+$	–	0	–	**0**[a,b] - **1**[a,b] - 2 - 3 - 4

[a] Structures ioniques les plus intenses de chaque série. [b] Ion le plus intense de toutes les séries $(NaO)_{2-4}XO_z^+$, *X désignant le vanadium, le chrome, le molybdène ou le manganèse.*

Plusieurs conclusions se dégagent de ces résultats. L'analyse des molybdates et des chromates alcalins conduit à la détection d'un ion très intense correspondant dans les deux cas à la structure $M_3XO_4^+$, X désignant le chrome ou le molybdène. Ce comportement peut être facilement expliqué en se basant sur le modèle de Kinne décrit dans le paragraphe V-3-1-4. Le nombre d'électrons de valence étant similaire pour le chrome et pour le molybdène, les ions les plus stables possèdent donc des structures ioniques identiques. Ceci est confirmé par l'examen du métavanadate et du permanganate de sodium, les atomes de vanadium et de manganèse possédant des configurations électroniques différentes de celle du chrome et du molybdène (respectivement $4s^23d^3$ et $4s^23d^5$), la structure des ions les plus intensément détectés et donc les plus stables est différente. Cependant, grâce au modèle de Kinne, une corrélation entre leur structure et la configuration électronique du métal de transition peut être établie et des structures proposées (figure V-34). Le degré d'oxydation du vanadium est de +V, celui du manganèse de +V ou de +VII.

En effet, à la différence des empreintes spectrales des autres composés étudiés, celle du permanganate de sodium conduit, en effet à la détection de nombreux ions. Cette particularité doit être mise en relation avec les nombreux degrés d'oxydation (+II, +III, +IV, +V, +VI et +VII) que peut adopter ce métal. En fonction de la pression résiduelle dans la cellule source du spectromètre de masse FTICR, deux ions majoritaires différents sont mis en évidence dans l'analyse du permanganate de sodium. A une pression de l'ordre de 10^{-4} Pa, il s'agit de l'ion $Na_4Mn^{(+VII)}O_5^+$ alors que l'on est en présence, figure V-35-a, de l'ion $Na_4Mn^{(+V)}O_4^+$ si la pression est abaissée à 10^{-5} Pa (conditions opératoires standard). La plus grande abondance de l'ion $Na_4MnO_5^+$ à une pression résiduelle plus élevée, figure V-33-d, tendrait à prouver une stabilité plus importante de cette structure ou l'existence de réarrangements.

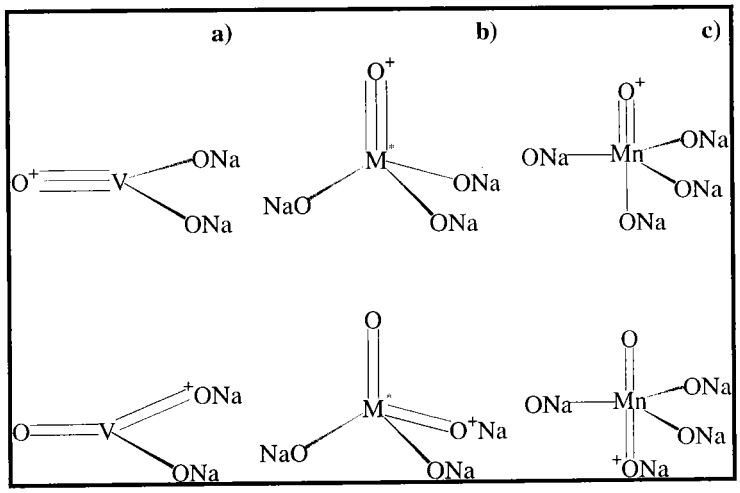


Figure V-34 : Proposition de deux structures pour l'ion le plus stable obtenu par analyse LA-FTICRMS des métavanadates (a), chromates (b), molybdates (b) et permanganates (c) de sodium. M* désigne l'atome de chrome ou de molybdène.

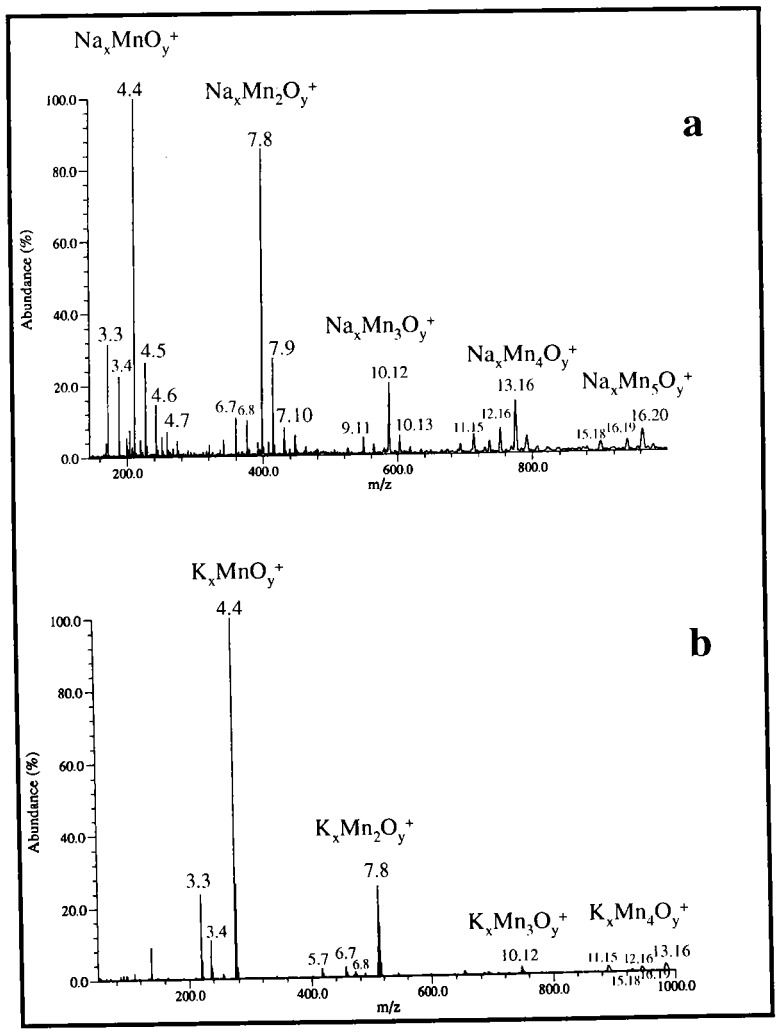


Figure V-35 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des permanganates de sodium (a) et de potassium (b) dans des conditions standard de pression.

L'étude du permanganate de potassium nous conduit, quant à elle, à l'observation d'une empreinte spectrale plus pauvre figure V-35-b, le nombre d'agrégats mixtes ayant fortement diminué. D'autre part, l'agrégat ionisé le plus intensément détecté est alors $K_4MnO_4^+$. Comme nous l'avions noté dans l'analyse des chromates alcalins, l'augmentation du rayon ionique de l'alcalin permet de mettre en exergue les structures les plus stables. L'ion le plus stable dans l'étude des permanganates alcalins serait donc l'ion $M_4MnO_4^+$, ce qui, d'après le modèle de Kinne, conférerait un degré d'oxydation +V au manganèse. La valence du manganèse la plus stable en phase gazeuse serait ainsi la valence +V. Une structure possible de cet ion prenant en compte ces considérations est proposée figure V-36.

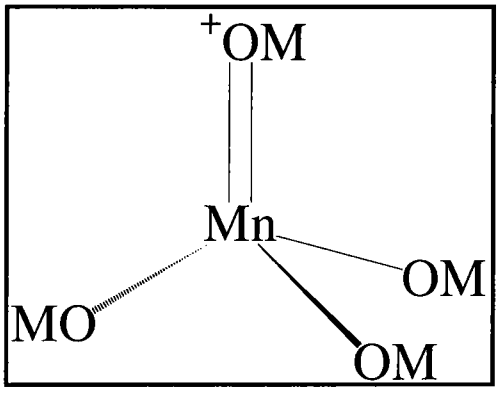


Figure V-36 : Proposition de structure de l'ion $M_4Mn^{(V)}O_4^+$.

V-5-1-1-2 Analyse de nitrates, de phosphates, de sulfates et de perchlorates alcalins

Afin de confirmer notre conclusion concernant l'implication des électrons de la couche de valence dans la stabilité des agrégats formés par ablation laser des sels alcalins oxygénés, nous avons entrepris l'étude des nitrates (et phosphates), sulfates et perchlorates alcalins, composés isoélectroniques respectivement des métavanadates, chromates (ou molybdates) et permanganates.

L'habilité de ces composés à fixer le dioxyde de carbone de l'air conduit à une difficulté supplémentaire. En effet, pour un certain nombre de composés, à faible irradiance seuls des agrégats ionisés sodium–carbone–oxygène sont détectés que l'analyse soit effectuée en mode de détection positif ou négatif, en particulier dans l'analyse du phosphate de sodium (figure V-37).

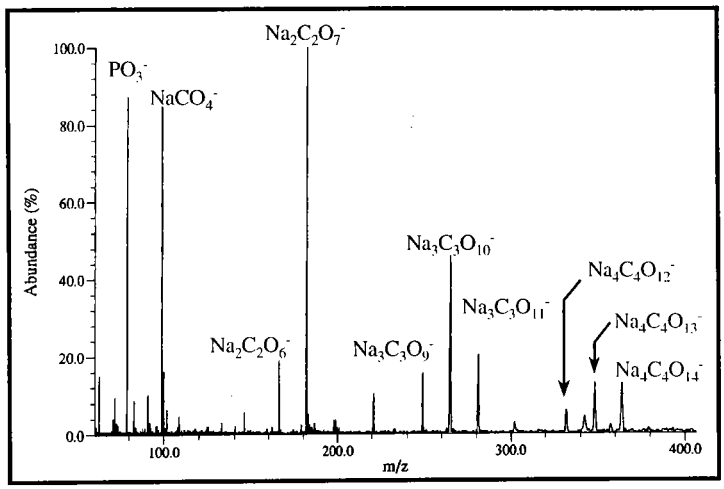


Figure V-37 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positif de l'orthophosphate de sodium à une irradiance de $1{,}6.10^7$ W/cm^2.

V-5-1-1-2-1 Etude du sulfate de sodium

L'anion sulfate est isoélectronique des ions chromate et molybdate. L'empreinte spectrale observée est constituée, comme le montre la figure V-38, des ions $Na_3SO_3^+$, $Na_3SO_4^+$, $Na_5S_2O_7^+$, $Na_5S_2O_8^+$, $Na_7S_3O_{12}^+$. La distribution relative des ions est identique à celle observée dans l'étude des chromates et molybdate de sodium : les ions majoritairement détectés pour les deux familles $Na_3SO_x^+$ et $Na_5S_2O_x^+$ sont les agrégats mixtes $Na_3SO_4^+$ et $Na_5S_2O_8^+$. La correspondance entre les structures des ions les plus stables et la configuration électronique est remarquable. Les ions majoritaires détectés dans l'analyse des sulfates, chromates et molybdates alcalins possèdent en effet des structures identiques.

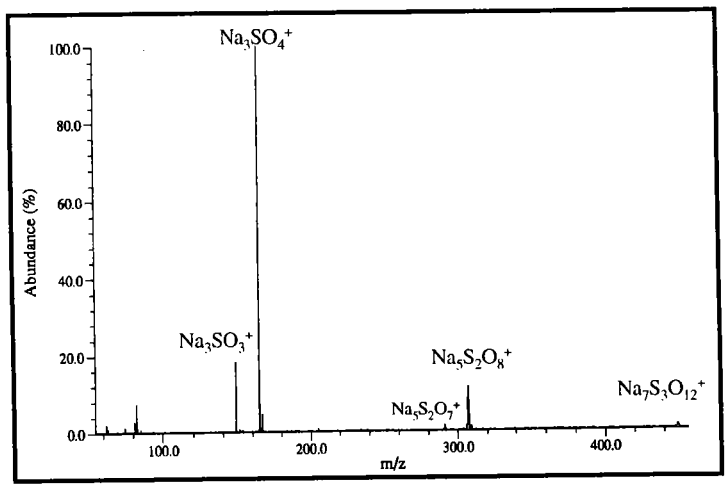


Figure V-38 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs du sulfate de sodium

V-5-1-1-2-2 Etude du phosphate de sodium et des nitrates de sodium, de potassium et de rubidium

L'anion nitrate NO_3^- est isoélectronique de l'ion métavanadate VO_3^-. Le degré d'oxydation de l'azote et du vanadium est égal +V. L'atome de phosphore au sein de l'anion phosphate PO_4^{3-} se trouve lui aussi dans un degré d'oxydation +V.

L'ablation ionisation des nitrates alcalins conduit à la formation de deux groupes d'ions. Le premier correspond à des ions qui ne contiennent que des atomes alcalins et des atomes d'oxygène. Le second est constitué d'agrégats mixtes alcalin-oxygène-azote $(MO)_{2\text{-}5}NO_{0\text{-}2}^+$, ces derniers sont regroupés dans le tableau V-15. L'empreinte spectrale en ions positifs du phosphate de sodium est essentiellement constituée d'agrégats mixtes alcalin-oxygène-phosphore $Na_xP_yO_z^+$ (tableau V-15, figure V-40).

La similitude de comportement des différents nitrates est remarquable (figure V-39). Comme pour les chromates alcalins, les ions constitutifs de l'empreinte spectrale des nitrates alcalins varient peu lorsque l'on passe du sodium, au potassium puis au rubidium. L'augmentation de la taille de l'alcalin conduit comme nous l'avons précédemment constaté à un appauvrissement de l'empreinte spectrale du composé. La plus grande stabilité des agrégats observés, lorsque le moment dipolaire de la liaison M–O augmente, conduit à une moindre production ou la fragmentation des édifices les moins stables. Zhang *et al* [48] considèrent en effet que la forte intensité des ions les plus stables est également imputable à une production de ces dernières par fragmentation des structures les moins stables.

Tableau V-15 : Valeur de z pour les agrégats ionisés $(MO)_{2\text{-}5}XO_z^+$ détectés dans l'étude des nitrates alcalins (X=N) et du phosphate de sodium (X=P).

Agrégats ionisés détectés	Composés			
	NaN^VO_3	KN^VO_3	RbN^VO_3	$Na_3P^VO_4$
$(MO)_2XO_z^+$	**<u>0</u>** - 1	**<u>0</u>** - 1	**<u>0</u>** - 1	0 - **1**
$(MO)_3XO_z^+$	0 - **1** - 2	0 - **1** -2	0 - 1	-
$(MO)_4XO_z^+$	-	**0** - 1	-	**0**
$(MO)_5XO_z^+$	-	0 - **1**	-	-

•Les nombres en gras correspondent aux structures ioniques les plus intenses de chaque famille, le nombre souligné à l'ion le plus intense de toutes ces familles, la lettre X à l'azote ou au phosphore.

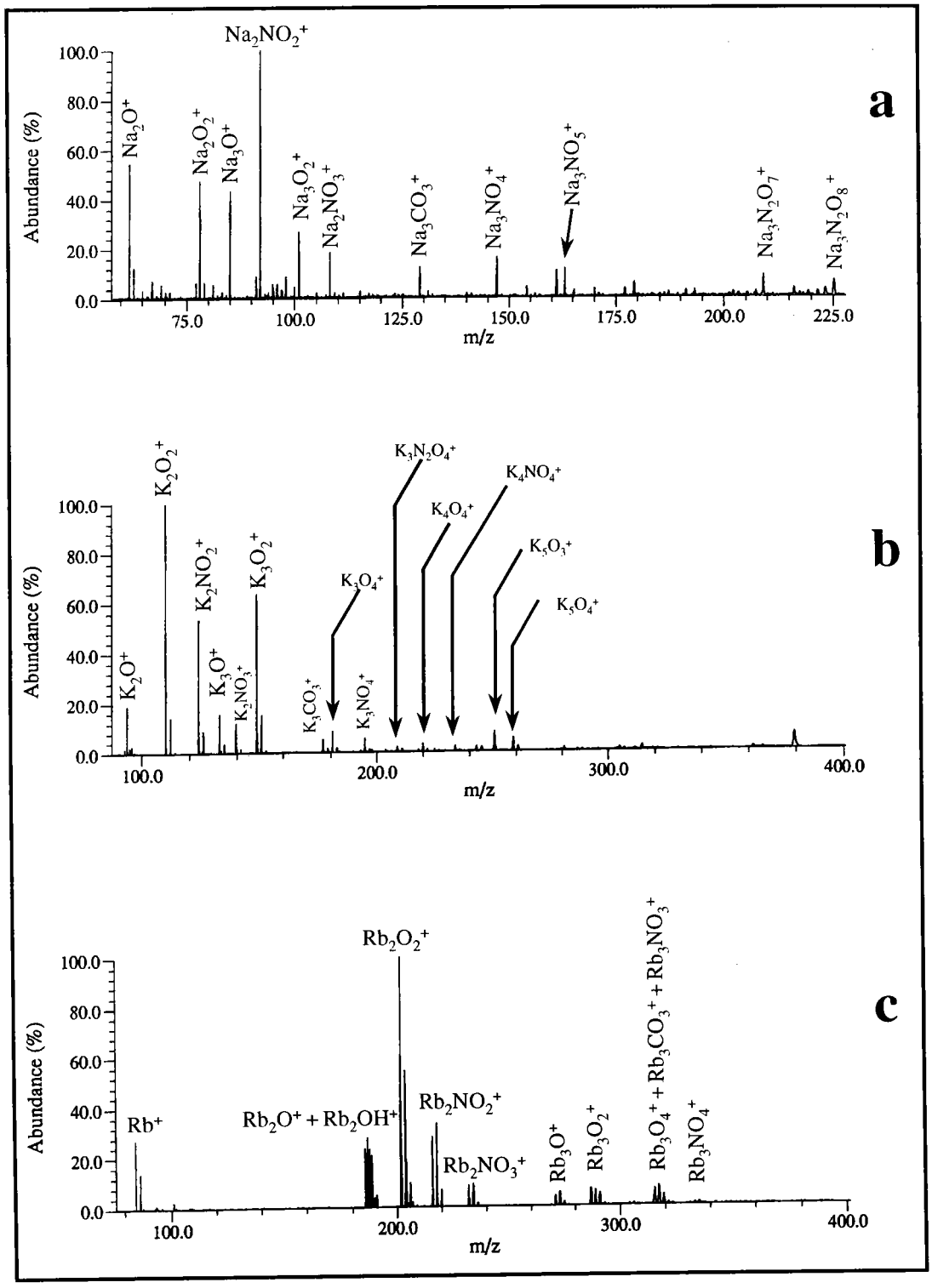


Figure V-39 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des nitrates de sodium (a), de potassium (b) et de rubidium (c).

L'intensité des ions $M_2XO_2^+$ est toujours supérieure à celle des ions $M_2XO_3^+$ pour les trois composés étudiés (X = N), alors que dans l'étude du phosphate (figure V-40) et du métavanadate de sodium (figure V-35-a) (X = P et V respectivement), l'ion le plus intense

correspond à la structure $M_2XO_3^+$. A la différence des sels de sodium des éléments des groupes VIA et VIB que nous avons étudiés, l'analyse des composés du groupe V ne conduit pas à l'observation d'un comportement identique pour les trois types de composé analysés. Le comportement des nitrates se démarquent sensiblement des phosphates et métavanadates. Des études comparatives du nitrite et du nitrate de sodium, respectivement $NaNO_2$ et $NaNO_3$ [49] ont montré qu'en mode de détection positif ces deux composés avaient globalement la même empreinte spectrale.

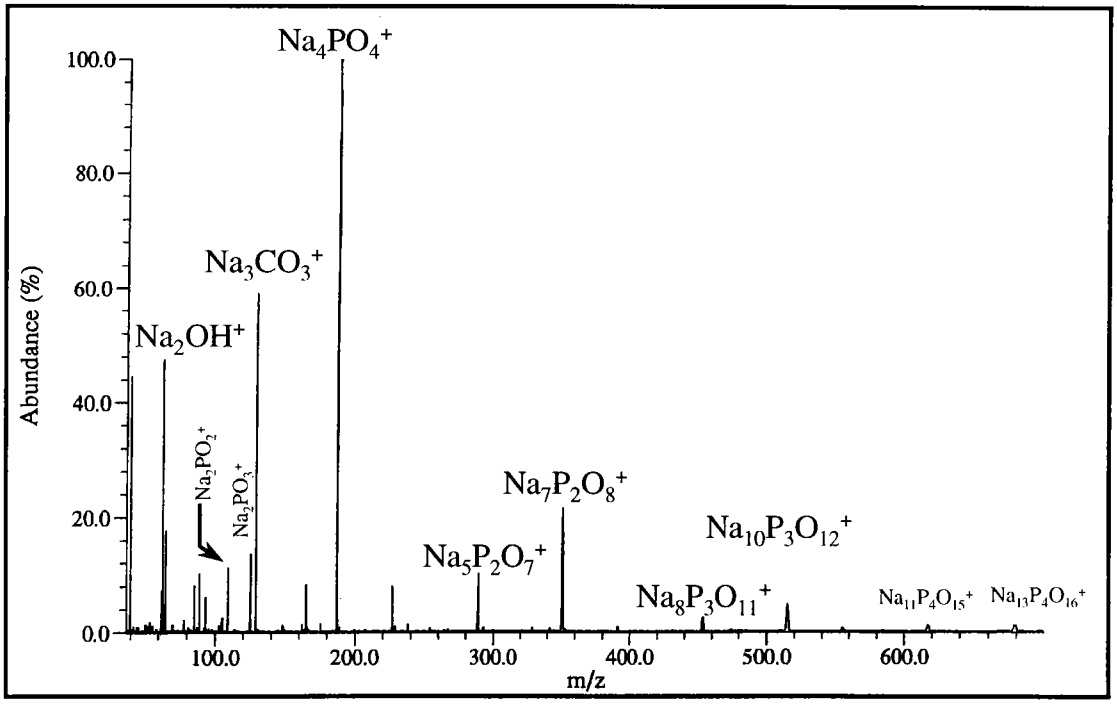


Figure V-40 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positif du phosphate de sodium.

L'attribution d'une valence à l'atome d'azote en accord avec le modèle de Kinne, nous conduit à considérer qu'en phase gazeuse, le degré d'oxydation de l'azote dans les agrégats les plus stables de l'empreinte spectrale des nitrates alcalins serait de +III, alors qu'il s'agit de +V pour les atomes de phosphore et de vanadium dans l'étude des phosphate et métavanadate de sodium.

V-5-1-1-2-3 Etude des perchlorates de sodium et de potassium

L'anion perchlorate ClO_4^- est isoélectronique de l'ion permanganate MnO_4^-, le degré d'oxydation du chlore est ainsi de +VII. Le comportement des perchlorates de sodium et de

potassium est identique, à forte irradiance, l'empreinte spectrale obtenue est identique à celle observée dans l'étude des chlorures de sodium et de potassium [3-5]. Seuls les agrégats $M(MCl)_n^+$ sont détectés en mode positif (figure V-41-a), n pouvant atteindre 8 pour le sodium et jusqu'à 9 pour le potassium. Ce type de comportement a déjà été observé dans le cadre de l'analyse de tétrafluoroborate de sodium où les agrégats les plus intensément détectés correspondaient à l'empreinte spectrale du fluorure de sodium [50]. Ces deux observations sont une nouvelle fois à mettre en relation avec l'existence d'importantes recombinaisons par réactions ion molécule après l'impact laser.

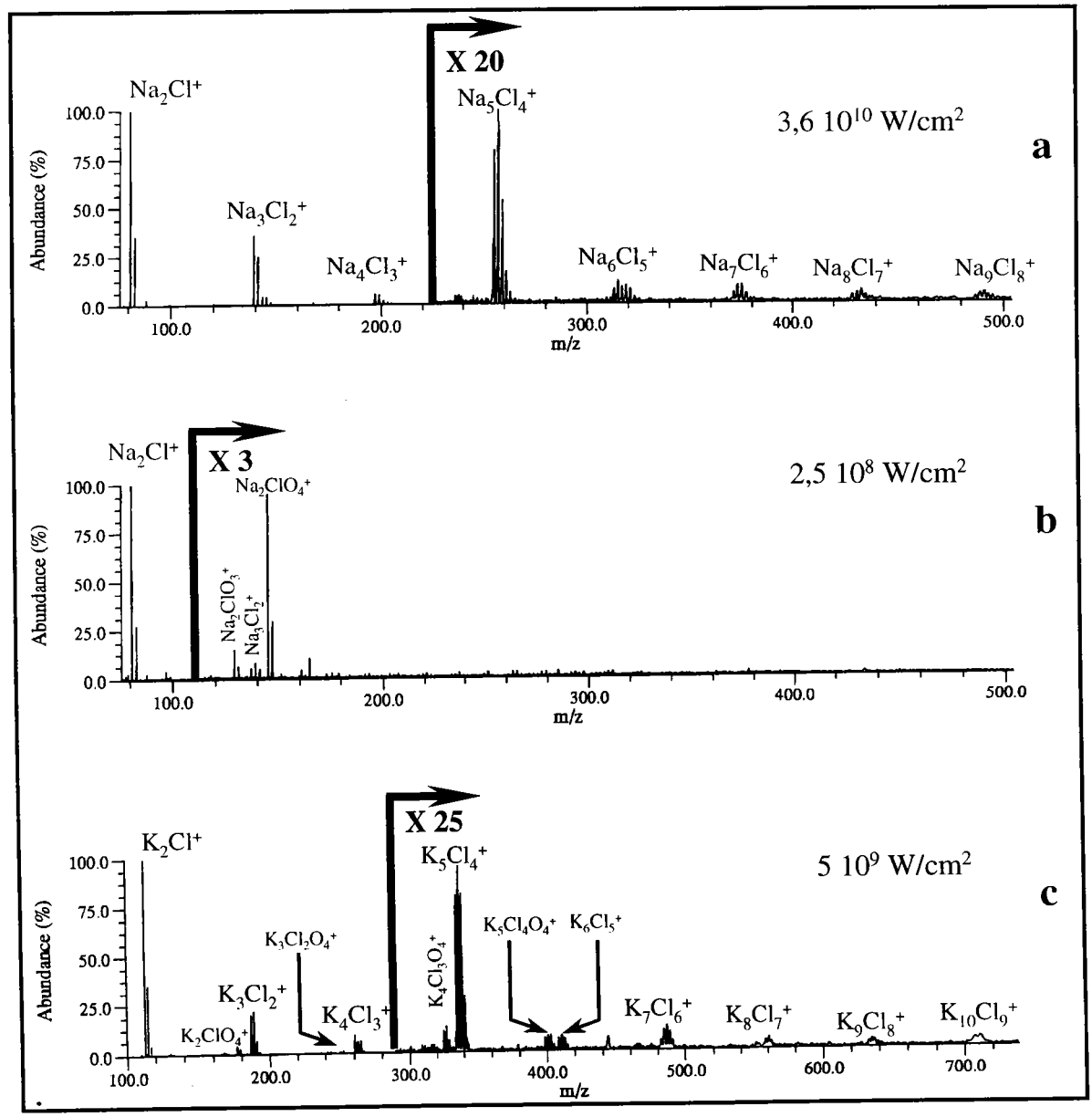


Figure V-41 : Empreintes spectrales du perchlorate de sodium à 3,6.10^{10} W/cm^2 (a) et à 2,5.10^8 W/cm^2 (b) et du perchlorate de potassium à une irradiance de 5.10^9 W/cm^2 (c).

Lorsque l'irradiance est abaissée d'un facteur 10 à 100 (figure V-41-b et V-41-c), l'importance des agrégats ionisés $M(MCl)_n^+$ diminue et des ions mixtes alcalin-chlore-oxygène sont détectés, il s'agit des ions $(MO)_2ClO_{1-2}^+$, le cation le plus intense et donc le plus stable correspondant de façon systématique à la structure $M_2ClO_4^+$. En attribuant, une valence de +I à l'alcalin et de –II à l'oxygène, l'application du modèle de Kinne, en considérant que le nombre d'électron de valence est équilibré permet d'attribuer une valence de +VII au chlore. L'étude du permanganate de sodium conduisait quant à elle à une détection importante de l'ion $Na_4MnO_5^+$, le manganèse adoptant dans cette structure, lui aussi, une valence de +VII pour cet ion. La différence de structure des agrégats mixtes majoritaires obtenus dans l'étude du perchlorate et du permanganate de sodium peut être expliquer à l'aide des structures possibles des deux ions $Na_2ClO_4^+$ et $Na_4MnO_5^+$ (figure V-42).

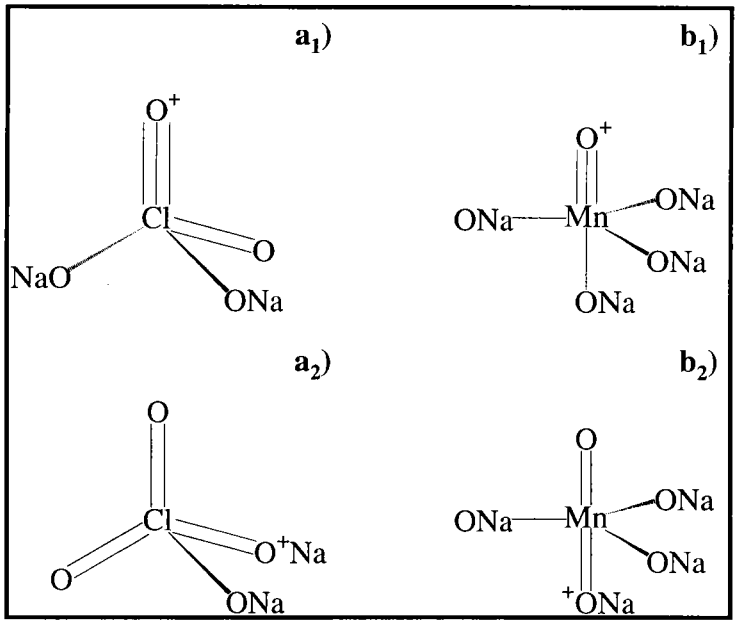


Figure V-42 : Proposition de structure de l'ion le plus stable obtenu par LA-FTICRMS des perchlorates (a_{1-2}) et permanganates (b_{1-2}) de sodium.

Le passage des structures a_i ($Na_2XO_4^+$) aux structures correspondantes b_i ($Na_4XO_5^+$) de la figure V-42, nécessite la rupture d'une double liaison X=O, la formation de deux liaisons X-O et celle de deux liaisons Na-O. Si l'énergie de dissociation de la double liaison X=O est inférieure à deux fois la somme des énergies de dissociation des liaisons X-O et Na-O, les structures b_i seront favorisées. L'impossibilité d'obtenir les énergies de dissociation des liaisons Cl=O et Mn=O, ne nous permet pas de conclure. Néanmoins, une énergie de dissociation de la liaison Mn-O (360 kJ/mol) supérieure à celle de Cl-O (272 kJ/mol) [29] tendrait à confirmer cette hypothèse.

V-5-1-1-3 Discussion

L'étude des sels alcalins d'élément des groupes VA, VB, VIA, VIB, VIIA et VIIB, nous a permis de mettre en évidence l'importante de l'atome central du sel alcalin oxygéné sur les empreintes spectrales obtenues. Quelque soit le sel alcalin étudié, les agrégats mixtes oxygénés ne contenant qu'un de ces atomes correspondent à la structure générale $(MO)_nXO_z^+$. Les valeurs n et z sont fortement dépendantes de la nature de l'atome X, elles varient respectivement de 2 à 5 et de 0 à 4. De plus, pour l'ensemble des composés étudiés, une combinaison particulière des valeurs n et z correspond à un agrégat ionisé particulièrement intense et donc particulièrement stable. Généralement, plus l'atome X possède d'électrons dans sa couche de valence et plus la valeur de n est élevée, alors que la valeur de z est, si l'on excepte les nitrates et perchlorates, typiquement de 1.

L'examen de la structure particulière de ces ions par l'application d'un modèle simple, dite des électrons de valence libres, nous a permis d'assigner, dans chaque cas une valence au métal X. Celle-ci est typiquement égale à la valence de l'élément dans le composé étudié.

Un examen approfondi des empreintes spectrales en mode de détection positif des différents sels alcalins étudiés conduit à l'observation de nombreux ions contenant plus d'un atome X.

Ces derniers sont repartis, pour un composé donné, en fonction du nombre d'atomes X qu'ils contiennent, en différentes familles chacune d'elles étant séparée de la suivante par un écart de masse constant.

L'examen, figure V-35-a, de l'empreinte spectrale du permanganate de sodium obtenue dans des conditions de pression standard (10^{-5} Pa) conduit, par exemple, à distinguer 5 familles possédant des profils très semblables (même distribution des agrégats ionisés). L'écart de masse entre ces familles est de 188 ce qui correspond à un motif Na_3MnO_4. Dans l'analyse, figure V-35-b, du permanganate de potassium, l'écart de masse est de 236 et correspond à un motif K_3MnO_4, l'attribution d'un degré d'oxydation au manganèse conduit pour ces deux motifs, à une valence de +V. Celle-ci est donc identique à celle observée pour le manganèse au sein des agrégats $M_4MnO_4^+$. Cette observation peut être transposée à l'ensemble des sels étudiés (tableau V-16).

Tableau V-16 : Agrégats mixtes oxygénés $M_xX_yO_z^+$ observés dans l'étude en mode de détection positif des sels alcalins des éléments des groupes V, VI et VII – Valence de l'atome X au sein des espèces neutres et ionisées intervenant dans les processus de formation de ces ions.

Eléments	Groupe V		Groupe VI		Groupe VII	
	A	B	A	B	A	B
Composés étudiés	$NaN^{V}O_3$ $KN^{V}O_3$ $RbN^{V}O_3$ $Na_3P^{V}O_4$	$NaV^{V}O_3$	$Na_2S^{VI}O_4$	$Na_2Cr^{VI}O_4$ $Na_2Mo^{VI}O_4$	$NaCl^{VII}O_4$ $KCl^{VII}O_4$	$NaMn^{VII}O_4$ $KMn^{VII}O_4$
Ion(s) majoritaire(s)	$M_2NO_2^{+a}$ $Na_2PO_3^+$ $Na_4PO_4^+$	$Na_2VO_3^+$	$Na_3SO_4^+$	$Na_3CrO_4^+$ $Na_3MoO_4^+$	$Na_2ClO_4^+$	$M_4MnO_4^+$ $M_4MnO_5^+$
Valence de l'atome X au sein de(s) ion(s) précurseur(s)[b]	+III +V	+V	+VI	+VI	+VII	+V +VII
Motif	MNO_2[a] Na_3PO_4	$NaVO_3$	Na_2SO_4	Na_2CrO_4 Na_2MoO_4	MCl	Na_3MnO_4
Valence de l'atome X au sein du motif[b]	+III +V	+V	+VI	+VI	-I	+V
Nombre maximum de motifs[c]	3 3	1	2	2 3	3	4

[a] M désigne un métal alcalin. [b] Valence calculée à l'aide du modèle de Kinne. [c] Pris à partir du ou des ion(s) précurseur(s).

La corrélation entre la valence de l'ion majoritaire et celle du motif est remarquable, à l'exception des perchlorates alcalins, ces deux valeurs étant identiques. Le comportement des perchlorates alcalins doit être mis en relation avec d'une part, la très grande stabilité des chlorures en phase gazeuse et d'autre part le fait que la valence la plus commune du chlore en phase solide soit –I. Il est également intéressant de noter (figure V-41), que les ions les plus intenses de l'empreinte spectrale des perchlorates de sodium et de potassium sont du type $(MCl)M^+$, le chlore adoptant alors une valence de –I. L'ensemble des motifs observés dans l'étude des composés retenus peut être rassemblé de façon générique par l'expression

$M_{2z-x}X^xO_z$, où **M** est le métal alcalin, **X** l'élément étudié du groupe V, VI ou VII, **x** la valence la plus stable en phase gazeuse de ce dernier et **z** le nombre d'atomes d'oxygène. Les agrégats ionisés les plus intenses, ne contenant qu'un atome X, peuvent être exprimés de la même façon à l'aide de l'expression $M_{(2z-x)+1}X^xO_z^+$. La valence de l'élément X des espèces $M_{2z-x}X^xO_z$ et $M_{2z-x+1}X^xO_z^+$ ne correspond pas obligatoirement à la valence du composé analysé (tableau V-16), mais à la valence la plus stable de l'élément en phase gazeuse. Cette dernière ne correspond pas forcément au degré d'oxydation le plus stable observé en phase liquide ou solide.

Les empreintes spectrales développées par les sels alcalins des éléments des groupes V, VI et VII à la vue de ces considérations peuvent être analysées sous un angle nouveau. L'ensemble des résultats obtenus nous permet d'affiner les processus que nous avions proposés en particulier dans l'étude des chromates alcalins. Un processus agrégatif supplémentaire mettant en jeu les motifs $M_{2z-x}X^xO_z$ définis dans le tableau V-16 doit en effet être envisagé. Ce dernier conduit à considérer que les ions possédant dans leur structure plus d'un atome X serait le résultat de l'agrégation du motif $M_{2z-x}X^xO_z$ sur les ions précurseurs $(MO)_{2-5}XO_{0-4}^+$. Les agrégats $K_xMn_yO_z^+$ (y≤2), observés dans l'étude du permanganate de potassium résulteraient ainsi des processus suivants (réaction V-23 et V-24) :

$$(KO)_3Mn^+ + K_3MnO_4 \longrightarrow (K_3MnO_4)(KO)_3Mn^+ + ... \longrightarrow (K_3MnO_4)_n(KO)_3Mn^+$$

Réaction V-23

$$(KO)_4MnO_{0-1}^+ + K_3MnO_4 \longrightarrow (K_3MnO_4)(KO)_4MnO_{0-1}^+ + ... \longrightarrow (K_3MnO_4)_n(KO)_4MnO_{0-1}^+$$

Réaction V-24

Cette nouvelle voie d'agrégation ne va en aucun cas à l'encontre des processus que nous avions établis au paragraphe V-3-1 sur la formation des agrégats $(MO)_{2-4}CrO_{0-1}^+$ lors de l'ablation ionisation laser des chromates alcalins. Elle permet simplement de préciser les phénomènes qui prennent place après l'ablation laser. Il avait alors été clairement établi que des réactions d'agrégation avaient lieu. L'existence de motifs neutres $M_{2z-x}X^xO_z$ au sein du nuage gazeux nous prouve que des phénomènes d'agrégation analogues à ceux décrits pour les ions ont lieu pour les neutres.

En effet, le motif $M_{2z-x}X^xO_z$ correspond pour les chromates alcalins au neutre M_2CrO_4. Nous avons clairement établi qu'aucun neutre moléculaire n'était directement éjecté de la surface

des chromates alcalins sous l'effet de l'ablation laser par désorption ou par sublimation. La formation de ces neutres ne peut résulter en tout état de cause que de réactions au sein du nuage gazeux entre les espèces alcalines MO et les espèces chromées CrO_2 selon les processus (réactions V-25 et V-26).

$$CrO_2 + NaO \longrightarrow NaCrO_3 \qquad \textit{Réaction V-25}$$

$$NaCrO_3 + NaO \longrightarrow Na_2CrO_4 \qquad \textit{Réaction V-26}$$

La possibilité que le neutre Na_2CrO_4 puisse être formé par réaction des espèces Na_2O et CrO_3 doit également être envisagée (réaction V-27).

$$CrO_3 + Na_2O \longrightarrow Na_2CrO_4 \qquad \textit{Réaction V-27}$$

Ce type de recombinaisons d'espèces neutres a par ailleurs été mis en évidence par Chertehin *et al.* [52]. L'ablation laser de chrome métallique en présence de dioxygène O_2 conduit à la formation de CrO et de CrO_2, identifié par IRTF[†] après avoir été piégé dans une matrice solide d'argon. Un réchauffement de cette matrice à 25 K conduit à la formation de nombreuses espèces Cr_xO_y par recombinaison des neutres précurseurs CrO et CrO_2.

A la vue de cet éclairage nouveau, nous pouvons considérer qu'au sein du nuage gazeux issu de l'ablation laser de l'échantillon, de nombreuses réactions de recombinaison prennent place, tant au niveau de réaction ion molécules que de réactions entre les espèces neutres. Ces recombinaisons conduisent à la formation des espèces thermodynamiquement les plus stables en phase gazeuse. Ceci étant établi, la formation des ions majoritaires $M_{2z-x+1}X^xO_z^+$ obtenu par ablation laser des composés alcalins étudiés peut être établi avec la plus grande justesse. Leur importante formation est le résultat de deux faits bien distincts :

- Leur stabilité, vérifiée à l'aide du modèle de Kinne ;
- La possibilité d'être produit par deux voies d'agrégation différentes, l'une que l'on qualifiera de purement ionique et l'autre de mixte.

Dans le cadre de l'analyse des chromates alcalins, la voie purement ionique est celle établie dans le paragraphe V-3-1 et rappelée ci-dessous (réaction V-28) :

$$CrO^+ \xrightarrow{MO} MCrO_2^+ \xrightarrow{MO} M_2CrO_3^+ \xrightarrow{MO} M_3CrO_4^+ \qquad \textit{Réaction V-28}$$

La voie mixte correspond quant à elle à l'adduit d'un ion alcalin M^+, sur une molécule M_2CrO_4 produite par agrégation séquentielle de neutres MO sur l'espèce chromée CrO_2 (réaction V-29).

$$CrO_2 \xrightarrow{MO} MCrO_3 \xrightarrow{MO} M_2CrO_4 \xrightarrow{M^+} M_3CrO_4^+ \qquad \textit{Réaction V-29}$$

L'importance respective de ces deux processus est fortement dépendante des conditions expérimentales, en particulier de l'irradiance. Des valeurs de l'ordre de 5.10^7 à 5.10^8 W/cm^2 qui permettent une augmentation significative de la production de l'ion $M_3CrO_4^+$, semblent favorables au processus V-29. A l'inverse, il semblerait que ce processus soit absent ou très réduit lorsque les manipulations sont effectuées à la longueur d'onde de 193 nm. Des considérations liées à l'existence et à la stabilité des entités M_2CrO_4 au sein du nuage gazeux, plus dense avec par conséquent un taux de collisions plus élevé, doivent alors être pris en considération. Les différences observées notamment dans l'étude des chromates alcalins entre les empreintes spectrales TOF-LMMS et FTICRMS pourraient en partie être attribuées (en plus de la très forte stabilité de l'ion $M_3CrO_4^+$) à l'absence de mécanismes relatifs au processus V-29 lorsque la technique TOF-LMMS est employée. Ces derniers n'ont en effet, pas le temps de se produire, le temps d'extraction des ions prompts M^+ étant très court.

Finalement, les agrégats ionisés produits par ablation/ionisation laser de sels de sodium des éléments des groupes V, VI et VII résultent de réactions de recombinaisons au sein du nuage gazeux entre les espèces alcalines et les espèces propres au composé étudié (neutres ou ions azotés, phosphorés, soufrés, chlorés ou contenant du vanadium, du chrome, du molybdène ou du manganèse). Les différentes étapes conduisant *in fine* à la formation d'un ion peuvent se dérouler en partie ou totalement dans le domaine ionique (mécanismes mixtes ou purement ioniques).

* IRTF : Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

Pour confirmer ceci prenons deux exemples :

- Comme indiqué dans le chapitre IV, l'étude du chromate de plomb par FTICRMS conduit à l'observation d'un ion mixte $Pb_3CrO_5^+$ très intense (figure IV-10-b), faiblement détecté par TOF-LMMS (figure V-10-a). L'analyse de l'empreinte spectrale conduit également à la détection importante de l'ion Pb_2O^+. Il est raisonnable de penser que l'ion $Pb_3CrO_5^+$ résulte d'une agrégation entre l'ion Pb_2O^+ et le neutre $PbCrO_{4(g)}$. Ce dernier correspond à la structure moléculaire du chromate de plomb en phase condensé et serait produit par agrégation des neutres PbO et CrO_3.

- Le spectre de masse obtenu dans l'étude d'un mélange de chromate de potassium et d'oxyde de zinc dans les proportions massiques (1:3) à une longueur d'onde de 355 nm sous une irradiance de 5.10^7 W/cm^2 est représenté sur la figure V-43-a . Les espèces du zinc, permettent, en jouant le rôle de troisième corps, d'augmenter la production des ions issus de réactions ion molécule dans le nuage gazeux. La comparaison des résultats obtenus dans l'étude de K_2CrO_4 (cf. page 120) et du mélange K_2CrO_4–ZnO permettent de montrer que la production d'agrégats mixtes est plus importante dans le cadre du mélange, leur nombre et leur intensité étant accrus. On observe ainsi une famille supplémentaire avec la détection des ions $K_6Cr_3O_{10}^+$ et $K_7Cr_3O_{12}^+$, leur formation étant assurée par les réactions (V-30 et V-31) suivantes :

$$K_3CrO_4^+ \xrightarrow{K_2CrO_4} K_5Cr_2O_8^+ \xrightarrow{K_2CrO_4} K_7Cr_3O_{12}^+ \qquad \textit{Réaction V-30}$$

$$K_2CrO_2^+ \xrightarrow{K_2CrO_4} K_4Cr_6O_6^+ \xrightarrow{K_2CrO_4} K_6Cr_3O_{10}^+ \qquad \textit{Réaction V-31}$$

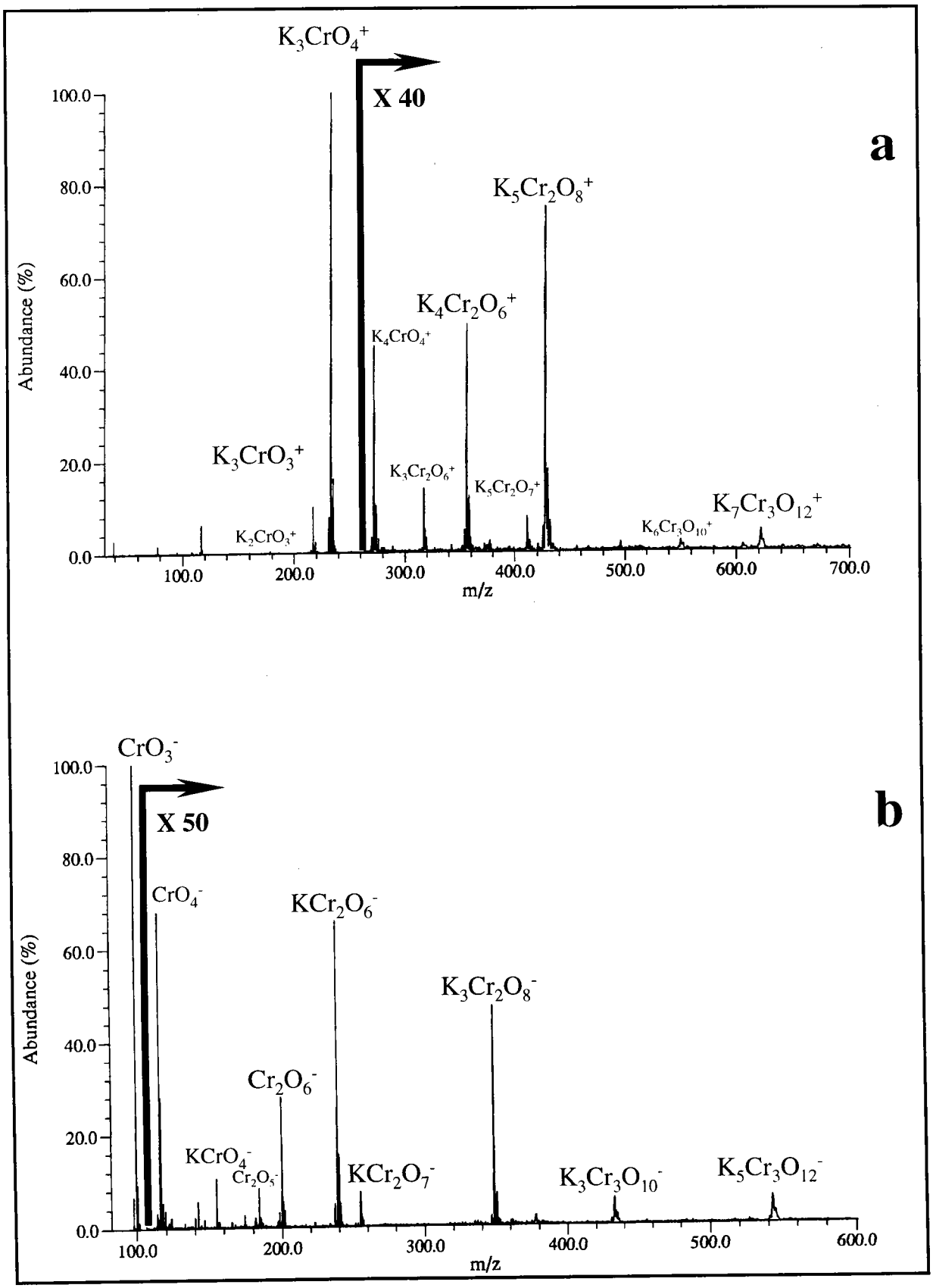


Figure V-43 : Analyse FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) d'un mélange chromate de potassium – oxyde de zinc en rapport massique (1:3).

L'ion $K_3CrO_4^+$ est formé selon des processus purement ionique V-28 ou mixte V-29, alors qu'il s'agit d'un processus purement ionique pour l'ion $K_2CrO_2^+$ (réaction V-32).

$$Cr^+ \xrightarrow{MO} MCrO^+ \xrightarrow{MO} M_2CrO_2^+$$ ***Réaction V-32***

V-5-1-2 Analyse en mode de détection négatif

Ce type de processus agrégatif peut également être mis en avant pour expliquer la formation des agrégats mixtes observés en mode de détection négatif (figure V-43-b).

L'analyse du mélange K_2CrO_4 – ZnO conduit en mode en ions négatifs comme en mode de détection positif à une détection plus importante d'agrégats mixtes que celle du chromate de potassium pur (cf. page 126), la présence de ZnO au sein de l'échantillon favorisant la production d'agrégats de haute masse.

Les agrégats mixtes observés correspondent ainsi aux processus d'agrégation V-33 et V-34 suivants :

$$KCrO_4^- \xrightarrow{K_2CrO_4} K_3Cr_2O_8^- \xrightarrow{K_2CrO_4} K_5Cr_3O_{12}^-$$ ***Réaction V-33***

$$KCr_2O_6^- \xrightarrow{K_2CrO_4} K_3Cr_3O_{10}^-$$ ***Réaction V-34***

La production des ions $KCrO_4^-$, $KCr_2O_6^-$ et $KCr_2O_7^-$ quant à eux, semble découler de réactions d'agrégation entre les neutres KO et les ions CrO_3^-, $Cr_2O_5^-$ et $Cr_2O_6^-$.

Ce concept peut être généralisé à l'ensemble des agrégats mixtes négatifs détectés dans l'étude des sels alcalins des éléments V, VI et VII (tableau V-17).

Les agrégats mixtes ne contenant qu'un atome alcalin dans leur structure et en particulier les ions MXO_{3-4}^-, résultent qu'en à eux, de réactions d'agrégation entre les ions XO_{2-3}^- et le neutre MO. L'ensemble des spectres de masse est regroupé en annexe C.

Tableau V-7 : Agrégats mixtes oxygénés $M_xX_yO_z^-$ observés dans l'étude en mode de détection négatif des sels alcalins des éléments des groupes V, VI et VII – Valence de l'atome X au sein des espèces neutres et ionisées intervenant dans les processus de formation de ces ions.

Eléments	Groupe V		Groupe VI		Groupe VII	
	A	B	A	B	A	B
Composés étudiés	$NaN^{V}O_3$ $KN^{V}O_3$ $RbN^{V}O_3$ $Na_3P^{V}O_4$[a]	$NaV^{V}O_3$	$Na_2S^{VI}O_4$	$Na_2Cr^{VI}O_4$ $Na_2Mo^{VI}O_4$	$NaCl^{VII}O_4$ $KCl^{VII}O_4$	$NaMn^{VII}O_4$ $KMn^{VII}O_4$
Ion(s) précurseur(s)	NO_{2-3}^- MNO_4^-[b] ?[a]	VO_3^- $V_2O_5^-$[c] $V_3O_{7-8}^-$[c] $V_4O_{9-10}^-$[c] $V_5O_{11-13}^-$[c] $V_6O_{13-15}^-$[c]	$NaSO_3^-$ $NaSO_4^-$	$MCrO_4^-$[b] $MCr_2O_{6-7}^-$[b] $NaMoO_4^-$	ClO_3^- ClO_4^-	-
Motif	MNO_2[b] MNO_3[b] ?[a]	$NaVO_3$	Na_2SO_4	M_2CrO_4[b] Na_2MoO_4	MCl[b] $MClO_4$[b]	-
Nombre maximum de motifs[d]	5 ?[a]	5	3	2 1	2	0

[a] *Seuls les ions relatifs au carbonate de sodium ont pu être mis en évidence dans l'analyse du phosphate de sodium.* [b] *M désigne un métal alcalin.* [c] *Les ions $V_xO_y^-$ résultent de processus d'agrégation de neutre VO_{2-3} sur l'ion précurseur VO_{2-3}^- (cf paragraphe V-5-2-2).* [d] *Pris à partir du ou des ion(s) précurseur(s).*

V-5-2 Etude des oxydes de métaux de la première série de transition

V-5-2-1 Composés étudiés

Pour mener à bien cette dernière partie de la compréhension des mécanismes de formation des agrégats minéraux lors de l'ablation/ionisation laser, nous avons sélectionné un certain nombre d'oxydes de métaux de la première série de transition, y ont été adjoint quelques oxydes de métaux de la seconde et de la troisième série de transition. Ceux-ci sont regroupés sur la figure V-44, le(s) chiffre(s) correspond(ent) à la (aux) valence(s) des oxydes étudiés. Dans le cadre de l'étude du cobalt, il s'agit du composé Co_3O_4, que l'on note de façon dualistique $Co^{II}O,Co_2^{III}O_3$.

Pour limiter le nombre de spectres de masse insérer dans le texte, seuls quelques exemples seront présentés, une base de donnée complète tant en ions positifs que négatifs est disponible en annexe C.

Sc III	Ti II III	V III V	Cr III VI	Mn II IV	Fe II III	Ni II	Co II,III	Cu II	Zn II
Y III			Mo VI						
			W VI						

Figure V-44 : Ensemble des oxydes des métaux de transition étudiés.

V-5-2-2 Etudes des empreintes spectrales en mode de détection positif et négatif

L'étude de l'ensemble des oxydes des métaux de transition retenus, conduit à la détection d'un grand nombre d'agrégats ionisés $M_xO_y^{+/-}$ parfois de très grand poids moléculaire (tableau V-18 et V-19). Des édifices contenant près d'une centaine d'atomes ont en effet, été mis en évidence dans l'étude des oxydes trivalent de scandium et d'yttrium. Ces résultats sont en accord avec les résultats déjà obtenus par TOF-LMMS et FTICRMS publiés dans la littérature. Il faut cependant noter, que pour de nombreux oxydes, nos conditions expérimentales nous ont amené à détecter un nombre plus important d'agrégats ionisés.

A l'exception des empreintes spectrales des oxydes hexavalent du chrome, du molybdène et du tungstène obtenues à forte irradiance (paragraphe V-2 page 176), la plupart des agrégats ionisés obtenus sont formés par des réactions d'agrégation séquentielle sur un ion précurseur. Dépendant de la nature et de la stœchiométrie (rapport métal / oxygène) de l'oxyde étudié, les ions précurseurs et les neutres intervenant dans les processus d'agrégation sont nombreux. Cependant, la ou les molécule(s) neutre(s) participant à ces réactions ion molécule possède(nt) soit la stœchiométrie du composé étudié, ou à défaut, la stœchiométrie la plus stable du métal en phase gazeuse. Pour illustrer notre propos, on peut considérer les empreintes spectrales des oxydes d'yttrium Y_2O_3 et de cuivre bivalent CuO (figure V-45).

L'oxyde trivalent d'yttrium conduit de façon systématique en mode de détection positif à la formation d'ions résultant de réactions ion molécule entre les ions YO^+ et $Y_2O_2^+$ et le neutre Y_2O_3 (figure V-45-a). Ce dernier possède la stœchiométrie de l'oxyde analysé. A l'inverse, les ions observés sur l'empreinte spectrale de l'oxyde bivalent du cuivre correspondent à l'adduit de neutres Cu_2O (cuivre monovalent) sur les ions précurseurs Cu^+, Cu_2O^+ et Cu_3^+. La valence +I du cuivre semble être la plus stable en phase gazeuse (figure V-45-b).

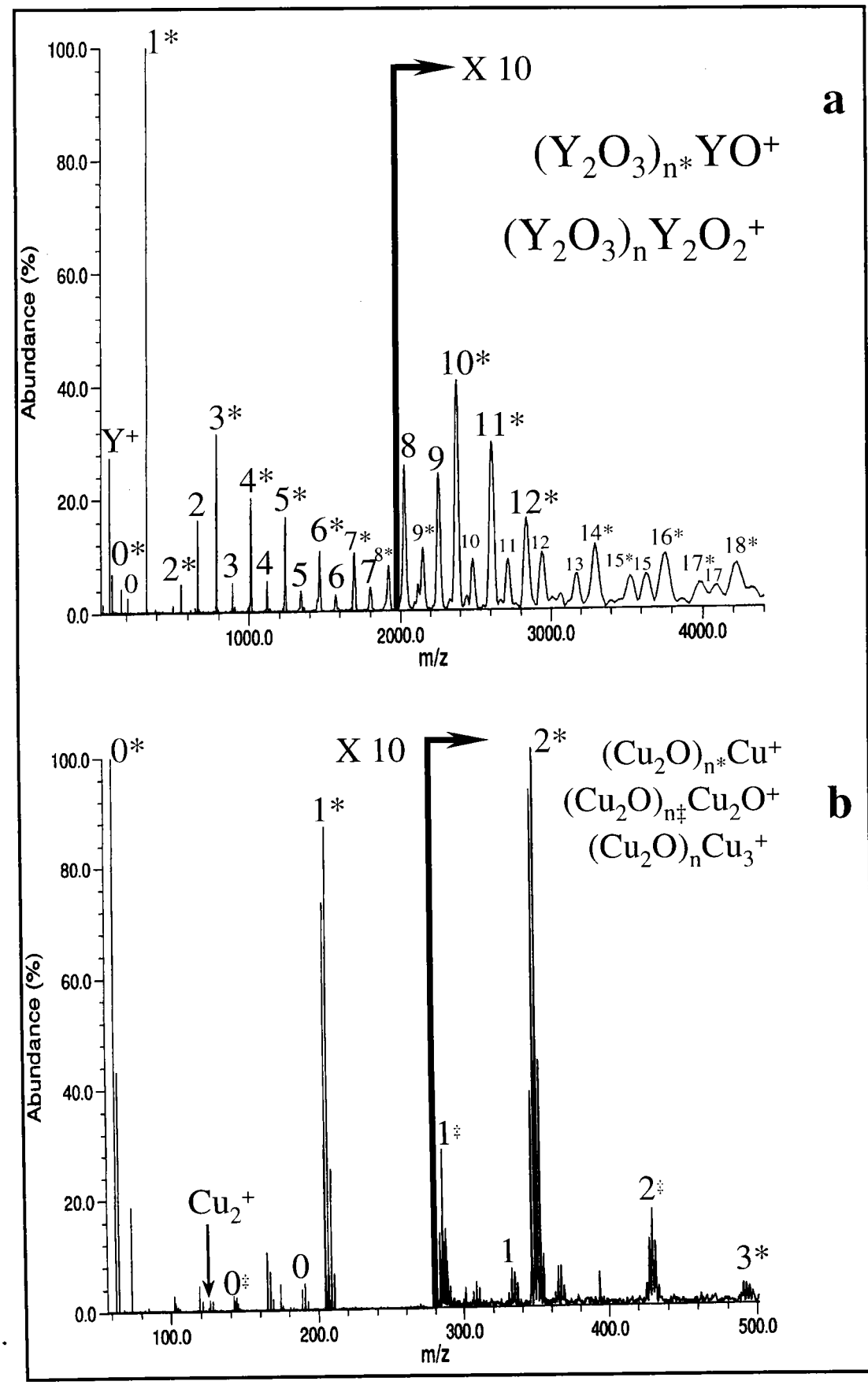


Figure V-45 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des oxydes d'yttrium trivalent (a) et de cuivre bivalent (b).

Les résultats obtenus pour l'ensemble des oxydes étudiés sont regroupés dans les tableaux V-18 pour les ions positifs et V-19 pour les ions négatifs.

Tableau V-18 : Agrégats oxygénés positifs résultant de processus agrégatifs, détectés après ablation laser d'oxydes de métaux de transition.

Métal	Couche de valence	Valence de l'oxyde	Ion(s) précurseur(s)	Neutre(s)	Valence des neutres	Agrégation maximale	Travaux antérieurs
Scandium	$4s^2 3d^1$	3	ScO^+	Sc_2O_3	3	19	[52]
Yttrium	$5s^2 4d^1$	3	YO_{1-2}^+, $Y_2O_2^+$	Y_2O_3	3	18	[12]
Titane	$4s^2 3d^2$	2 3	TiO_{0-1}^+, $TiO_2H_{1-2}^+$	TiO_2	4	4 4	[49, 53-54]
Vanadium	$4s^2 3d^3$	3 5	VO_{0-2}^+	VO_2	4	5 2	[52]
Chrome	$4s^1 3d^5$	3 6[a]	CrO_{0-1}^+ CrO_{0-2}^+	CrO_{1-3} CrO_{2-3}	2, 4, 6 4, 6	2 5	[8, 49]
Molybdène	$5s^1 4d^5$	6[a]	MoO_{0-2}^+	MoO_{2-3}	4, 6	4	[24, 49]
Tungstène	$6s^2 5d^4$	6	WO_{0-3}^{+a} WO_{1-3}^{+b}	WO_{2-3}^a WO_{2-3}^b	4, 6	3[a] 4[b]	[49]
Manganèse	$4s^2 3d^5$	2 4	MnO_{0-2}^+, $MnOH^+$	MnO_{1-2}	2, 4	2 2	[49, 52, 55]
Fer	$4s^2 3d^6$	2 3	FeO_{0-1}^+, $FeOH^+$ FeO_{0-1}^+	FeO	2	5 4	[28, 56]
Nickel	$4s^2 3d^7$	2	Ni^+	NiO	2	1	[49, 55, 57]
Cobalt	$4s^2 3d^8$	2,3	CoO_{0-1}^+	CoO	2	3	-
Cuivre	$4s^1 3d^{10}$	2	Cu^+, Cu_2O^+, Cu_3^+	Cu_2O	1	4	[52, 58-60]
Zinc[c]	$4s^2 3d^{10}$	2	-	-	-	-	[52]

[a] A une irradiance de $3,6.10^9$ W/cm². [b] A une irradiance de $2\ 10^7$ W/cm². [c] Les mécanismes de formation des agrégats ionisés du zinc seront discutés plus loin, ils n'obéissent pas à des processus agrégatifs

Tableau V-19 : Agrégats oxygénés négatifs résultant de processus agrégatifs, détectés après ablation laser d'oxydes de métaux de transition.

Métal	Couche de valence	Valence de l'oxyde	Ion(s) précurseur(s)	Neutre(s)	Valence des neutres	Agrégation maximale	Travaux antérieurs
Scandium	$4s^2 3d^1$	3	ScO_{1-2}^-	-	-	-	-
Yttrium	$5s^2 4d^1$	3	YO_{0-1}^-	-	-	-	[12]
Titane	$4s^2 3d^2$	2	TiO_2^-, $TiO_3H(H_2O)_{0-1}^-$	TiO_2	4	3	[49, 53-55]
		3	TiO_{1-2}^-, TiO_3H^-			6	
Vanadium	$4s^2 3d^3$	3	VO_{2-3}^-	VO_{2-3}	4, 6	10	[61]
		5	VO_3^-			8	
Chrome	$4s^1 3d^5$	3	CrO_{2-3}^-	CrO_{2-3}	4, 6	3	[8, 49]
		6	CrO_3^-	CrO_{2-3}	4, 6	4	
Molybdène	$5s^1 4d^5$	6	MoO_3^-	MoO_{2-3}	4, 6	5	[24, 49]
Tungstène	$6s^2 5d^4$	6	WO_3^{-a}	WO_3^a	4, 6	3^a	[49]
			WO_3^-, HWO_4^{-b}	WO_{2-3}^b		3^b	
Manganèse	$4s^2 3d^5$	2	MnO_{1-3}^-	MnO	2	1	[49, 55, 62]
		4				8	
Fer	$4s^2 3d^6$	2	FeO_{1-3}^-	FeO	2	4	[56, 62]
		3	FeO_{1-3}^-			9	
Nickel	$4s^2 3d^7$	2	NiO_{1-2}^-	NiO	2	5	[49, 55, 62]
Cobalt	$4s^2 3d^8$	2,3	CoO_{1-3}^-, CoO_2H^-	CoO	2	5	[62]
Cuivre	$4s^1 3d^{10}$	2	CuO_{1-3}^-, $Cu_2O_{1-3}^-$, $Cu_5O_5^-$	Cu_2O	1	6	[58, 62]
Zinc[c]	$4s^2 3d^{10}$	2	-	-	-	-	-

[a] A une irradiance de 3,6 10^{10} W/cm^2. [b] A une irradiance de 2 10^7 W/cm^2.

Si la majorité des agrégats ionisés adopte ces voies de formation, il en est qui s'en éloigne fortement. Ainsi, on ne peut expliquer par ce type de processus la formation des ions M_2^+ et dans une moindre mesure des ions M_2O^+. D'autre part, les agrégats ionisés observés sur l'empreinte spectrale de l'oxyde de zinc, qui dans leur majorité sont fortement sous stœchiométriques par rapport au composé de départ, adoptent des processus de formation très différents.

Pour expliquer la formation de ces ions sous stœchiométriques par rapport aux oxydes de départ, il est nécessaire de faire appel à un nouveau mécanisme. Maunit *et al.* ont démontré dans leur étude des mécanismes de formation des ions issus de l'ablation ionisation laser des oxydes de fer FeO, Fe_2O_3 et Fe_3O_4, [28] que le dimère Fe_2^+ est produit par réaction ion molécule entre l'ion Fe^+ et le neutre FeO selon le processus V-35 :

$$Fe^+ + FeO \longrightarrow Fe_2^+ + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \textit{Réaction V-35}$$

La nature (excitée ou dans leur état fondamental) des ions et espèces neutres n'a pu être précisée. Cependant, l'élimination de l'énergie excédentaire par l'oxygène tend à prouver que celui ci se trouve sous une forme excitée (atomique ou moléculaire excitée). Ce type de mécanismes peut être généralisé à l'ensemble des ions M_2^+ (réaction V-36) observés dans cette étude mais également aux ions M_2O^+ (réaction V-37), pour lesquels les mécanismes agrégatifs ne peuvent être invoqués.

$$M^+ + MO \longrightarrow M_2^+ + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \textit{Réaction V-36}$$

$$MO^+ + MO \longrightarrow M_2O^+ + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \textit{Réaction V-37}$$

Dans l'analyse de l'oxyde de zinc, ces processus peuvent être généralisés à l'ensemble des agrégats détectés (réaction V-38), l'existence de processus agrégatifs étant délicate à mettre en évidence dans ce cas.

$$Zn_nO_{0-3}^+ + ZnO \longrightarrow Zn_{n+1}O_{0-3}^+ + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \textit{Réaction V-38}$$

Les processus décrits par les expressions (V-36 et V-37) correspondent à des mécanismes compétitifs des réactions d'agrégation (V-39 et V-40) suivantes :

$$M^+ + MO \longrightarrow M_2O^+ \qquad \textit{Réaction V-39}$$

$$MO^+ + MO \longrightarrow M_2O_2^+ \qquad \textit{Réaction V-40}$$

L'évolution vers le processus agrégatif (V-39) plutôt que réactionnel (V-36), respectivement (V-40) plutôt que (V-37) est dépendante des propriétés thermodynamiques des espèces engagées (enthalpies de formation, énergie de dissociation des liaisons MO,...).
Expérimentalement, la comparaison de la distribution des agrégats ionisés $M_2O_{0\text{-}3}^+$, pour l'ensemble des oxydes étudiés, nous permet de dégager quatre tendances (tableau V-20) :

- Les métaux possédant une couche 3d moins que demi pleine (configuration électronique $3d^1$ à $3d^3$), pour lesquels l'ion majoritaire de cette famille est l'espèce $M_2O_2^+$ et où l'ion M_2^+ n'est jamais observé ;
- Les métaux possédant une configuration électronique $3d^5$ à $3d^8$, pour lesquels l'ion M_2^+ n'est que faiblement détecté et où l'ion majoritaire est l'espèce M_2O^+ ;
- Le cuivre de configuration électronique $4s^13d^{10}$, pour lequel les ions $M_2O_{0\text{-}3}^+$ ont une abondance faible et pour lequel l'ion majoritaire de cette série correspond à la structure M_2O^+ ;
- Le zinc de configuration électronique $4s^23d^{10}$, pour lequel les ions $M_2O_{0\text{-}3}^+$ sont très abondants, l'ion M_2^+ étant l'ion majoritaire de cette série.

Tableau V-20 : Distribution des agrégats ionisés $M_2O_{0\text{-}3}^+$ observés dans l'étude des oxydes de faible valence des métaux de la première série de transition.

	M_2^+	M_2O^+	$M_2O_2^+$	$M_2O_3^+$		M_2^+	M_2O^+	$M_2O_2^+$	$M_2O_3^+$
Sc_2O_3					FeO				
TiO					Fe_2O_3				
Ti_2O_3					NiO				
V_2O_3					Co_3O_4				
Cr_2O_3					CuO				
MnO					ZnO				

La répartition des agrégats $M_2O_{0-3}^+$ est donc fortement liée à la configuration électronique de la couche de valence. L'implication des processus réactionnels (V-36) et (V-37) ou agrégatifs (V-39) et (V-40) dans la formation de ces agrégats est donc intimement liée à l'occupation de la couche de valence et donc à la thermodynamique des espèces impliquées dans ces différents processus.

Cependant, l'impossibilité d'obtenir des données thermodynamiques pour l'ensemble des espèces décrites dans ces processus ne nous permet pas de pousser au delà nos conclusions.

V-6 Conclusion

La complexité des processus prenant place après l'ablation laser est comme nous l'avions pressentie très grande. La nature des mécanismes conduisant à la formation des agrégats ionisés par TOF-LMMS et LA-FTICRMS est fortement dépendante du composé minéral analysé, de la structure électronique du métal considéré, des propriétés thermodynamiques des espèces éjectées dans le nuage gazeux après l'ablation laser et de leur stabilité relative.

La difficulté d'interprétation des mécanismes mis en jeu réside en grande partie dans le fait que généralement, plusieurs processus existent simultanément. Cependant, un certain nombre de mécanismes ont pu être mis en évidence pour expliquer la formation des agrégats ionisés, grâce notamment à la spécificité de chacune des techniques employées et à un important travail systématique :

1°) L'ionisation dans le plasma, à forte irradiance (>10^{10} W/cm^2), de structures de taille importante formées par des processus d'agrégation de neutres moléculaires sublimés, sous l'effet d'un échauffement thermique de la surface de l'échantillon par le laser :

$$MoO_{3sol} \xrightarrow{\text{sublimation}} nMoO_{3(g)} \longrightarrow (MoO_3)_{n(g)} \xrightarrow{\text{ionisation}} (MoO_3)^+_{n(g)}$$

Réaction V-41

En ions négatifs, il s'agit dans ce cas, de processus de capture électronique pouvant être dissociatifs :

$$MoO_{3sol} \xrightarrow{sublimation} nMoO_3 \longrightarrow (MoO_3)_n \xrightarrow{e^-} (MoO_3)_n^- \qquad \textit{Réaction V-42}$$

$$MoO_{3sol} \xrightarrow{sublimation} nMoO_3 \longrightarrow (MoO_3)_n \xrightarrow{e^-} (MoO_3)_{n-p}^- + (MoO_3)_p$$

Réaction V-43

2°) L'agrégation séquentielle de neutres sur un ion précurseur, ces deux types d'entités étant produits lors de l'ablation laser :

$$Fe^+ \xrightarrow{FeO} (FeO)Fe^+ \xrightarrow{FeO} ..... \xrightarrow{FeO} (FeO)_n Fe^+ \qquad \textit{Réaction V-44}$$

En ions négatifs, il s'agit principalement de réactions d'agrégation sur des ions précurseurs produits par capture électronique des neutres correspondant :

$$CrO_2 \xrightarrow{e^-} CrO_2^- \xrightarrow{CrO_3} (CrO_3)CrO_2^- \xrightarrow{CrO_3} ..... \xrightarrow{CrO_3} (CrO_3)_n CrO_2^-$$

Réaction V-45

3°) Les réactions d'agrégation mettant en jeu des ions précurseurs et des neutres issus de recombinaisons dans le nuage gazeux :

$$CrO_2 \xrightarrow{2KO} K_2CrO_4 \xrightarrow{K^+} K_3CrO_4^+ \xrightarrow{K_2CrO_4} K_5Cr_2O_8^+ \xrightarrow{K_2CrO_4} K_7Cr_3O_{12}^+$$

Réaction V-46

En ions négatifs, il s'agit de :

$$KCrO_4^- \xrightarrow{K_2CrO_4} K_3Cr_2O_8^- \xrightarrow{K_2CrO_4} K_5Cr_3O_{12}^- \qquad \textit{Réaction V-47}$$

4°) De réactions ion molécule avec élimination de l'énergie excédentaire par libération d'oxygène :

$$Zn_nO^+_{0-3} + ZnO \longrightarrow Zn_{n+1}O^+_{0-3} + \frac{1}{2}O_2 \qquad \textit{Réaction V-48}$$

Aucun processus de ce type n'a été mis en évidence en mode de détection négatif.

Finalement, l'examen systématique de près de cinquante composés regroupant des oxydes simples ou mixtes, des sels alcalins et alcalino-terreux et un certain nombre de sels de chrome trivalent a permis de mettre en évidence l'occurrence au sein du nuage gazeux induit par l'ablation laser de quatre processus différents conduisant à la formation des agrégats ionisés observables sur les empreintes spectrales de ces composés.

Les deux premiers correspondent à l'agrégation de motifs de taille plus ou moins importante sur des ions précurseurs. L'examen du comportement atypiques, en fonction de l'irradiance des oxydes hexavalent du chrome, du molybdène et du tungstène a permis de montrer que la forte densité d'électrons résultant de conditions sévères d'irradiation laser conduit par des mécanismes proches de ceux de l'impact électronique classique en ions positifs, à l'ionisation de structures simples MO_3, polymèriques $(MO_3)_{2\text{-}6}$ voire pseudo-polymériques $(MO_3)_{2\text{-}6}$-O ou $(MO_3)_{2\text{-}6}$-2O (M représentant le chrome, le molybdène ou le tungstène). En ions négatifs, un mécanisme similaire correspondant à la capture électronique (pouvant être dissociative) impliquant ces mêmes structures neutres peut être avancé. L'analyse des oxydes de faible valence de la première série de transition a permis de déterminer, une quatrième voie de formation des ion0 0 (s) D ı˝(p o) S ı˝0 . 1 0 0 0 (s) A ı˝0 . 2 0 0 0 (i t i) fs. l d'agrégats ionisés déficitair es en oxygène par l'élimination de ce dernier au cou processus.

Cette connaissance des processus de formation des agrégats ionisés va nous permettre, dans le chapitre suivant, de proposer une méthodologie de différenciation des degrés d'oxydation du chrome par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser. Le choix des critères de spéciation retenus pourra être relié aux considérations "mécanistiques" qui permettent d'expliquer leur formation.

Références bibliographiques

[1] F.P. Novak, K. Balasanmugan, K. Viswanadham, C.D. Parker, Z.A. Wilk, D. Mattern, D.M. Hercules, Int. J. Mass Spectrom. and Ions Physics, 53 (1983) 135

[2] F.R.Krueger, Z. Naturforsch., 38a (1983) 385

[3] B. Schueler, P.K.D. Feigl, F.R.Krueger, Z. Naturforsch., 37a (1983) 1078

[4] B. Jöst, B. Schueler, F.R.Krueger, Z. Naturforsch., 37a (1982) 18

[5] J. Dennemont, J.C. Landry, Microbeam Analysis-1985, Armstrong J. T. Ed.; San Francisco Press Inc. : San Francisco, 1985 p 305

[6] P.E. Lafargue, J.J. Gaumet, J.F. Muller, A. Labrosse, J. Mass Spectrom., 31 (1996) 623

[7] J. K. Gibson, J. Appl. Phys., 78 (1995) 1274

[8] A. Hachimi, E. Poitevin, G. Krier, J. F. Muller, M. F. Ruiz-Lopez, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes, 144 (1995) 23

[9] A. Hachimi, E. Million, E. Poitevin, J. F. Muller, Analusis, 21 (1993) 11

[10] X.H. Liu, X.G. Zhang, Y. Li, X.Y. Wang, N.Q. Lou, Int. J. Mass Spectrom., 177 (1998) L1

[11] N.Chaoui, E. Million, J.F. Muller, Chem. Mater., 10 (1998) 3888

[12] A. Mele, D. Consalvo, D. Stranges, A. Giardini-Guidoni, R. Teghil, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes, 95 (1990) 359

[13] I. H. Musselman, R. . Linton, D. S. Simons, Anal. Chem., 60 (1988) 110

[14] X.H. Liu, X.G. Zhang, Y. Li, X.Y. Wang, N.Q. Lou, Chem. Phys. Lett., 288 (1998) 804

[15] X.H. Liu, X.G. Zhang, X. Y. Wang, N. Q. Lou, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes, 171 (1997) L7

[16] J. Ling-Fai Wang, J. L. Margrave, J. L. Franklin, J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975) 1107

[17] C.A. Washburn, Thèse de l'université de Californie, Berkeley, 1969

[18] R. P. Burns, G. DeMaria, J. Drowart, R. T. Grimley, J. Chem. Phys., 32 (1960) 1363

[19] G. DeMaria, R. P. Burns, J. Drowart, M. G. Inghram, J. Chem. Phys., 32 (1960) 1373

[20] S. Maleknia, J. Brodbelt, K. Pope, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2 (1991) 212

[21] R. J. Ackermann, E. G. Rauh, J. Phys. Chem., 67 (1963) 2596

[22] J. D. McDonald, J. L. Margrave, J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 665

[23] a. H. Struyf, L. Van Vaeck, K. Poels, R.E. Van Grieken, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 9 (1998) 482
b. L. Van Vaeck, A. Adriaens, F. Adams, Spectrochimica Acta, B53 (1998) 367

[24] C. J. Cassady, D. A. Weil, S. W. McElvany, J. Chem. Phys., 96 (1992) 691

[25] E. F. Fialko, A. V. Kikhtenko, V. B. Goncharov, K. I. Zamaraev, J. Phys. Chem. A. 101 (1997) 8607

[26] Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome XIV, Masson, Paris, (1957)

[27] E.B. Rudny, L.N. Sidorov, L.A. Kuligina, G.A. Semenov, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 35 (1985) 95

[28] B. Maunit, A. Hachimi, P.J. Calba, G. Krier, J.F. Muller, Rapid Commu. Mass Spectrom., 9 (1995) 225

[29] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Edition, (1992)

[30] M. Kinne, T. M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 167/168 (1997) 161

[31] B. Kaiser, M. Bernhardt, M. Kinne, T. K. Rademann, Int. J. Mass Spectrom., 177 (1998) L5

[32] J. M. Dyke, B. W. J. Gravenor, R. A. Lewis, A. Morris, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 79 (1983) 1083

[33] E. R. Fisher, J. L. Elkind, D. E. Clemmer, R. Georgiadis, S. K. Loh, N. Aristov, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, J. Chem. Phys., 93 (1990) 2676

[34] P. G. Jasien, W. J. Stevens, Chem. Phys. Lett., 147 (1988) 72

[35] J. F. Harrison, J. Phys.Chem., 90 (1986) 3313

[36] M. F. Ryan, D. Stöckigt and H. Schwarz, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 9565

[37] H. Kang, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 5668

[38] D. Schröder, H. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34 (1995) 1973

[39] J.B. Griffin, P.B. Armentrout, J. Chem. Phys., 108 (1998) 8062

[40] J.B. Griffin, P.B. Armentrout, J. Chem. Phys., 108 (1998) 8075

[41] M. M. Kappes, R. H. Staley, J. Phys. Chem., 85 (1981) 942

[42] A. Hachimi, J. F. Muller, Chem. Phys. Lett., 268 (1997) 485

[43] H.H. Wasserman, J.R. Scheller, J.L. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 173

[44] C. Ouanès, T. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 4991

[45] A. Fiedler, I. Kretzshmar, D Schöder, H. Schwarz, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 9941

[46] C. E. C. A. Hop, T. B. McMahon, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 1237

[47] Alimpiev S.S., Belov M.E., Mlinsky V.V., Nikiforov S.M., Romanjuk V.I., Appl. Phys., A58 (1994) 67-72

[48] X. Zhang, X. Wang, N. Lou, Prog. Nat. Sci., 7 (2) (1997) 129 et références

[49] K. Poels, L. Van Vaeck, R. Gijbels, Anal. Chem., 70 (1998) 504

[50] G. Gresham, G. Groenewold, J. Olson, A. Appelhans, M. Van Stipdonk, 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Dallas, 13-17 juin 1999

[51] G.V. Chertihin, W.D. Bare, L. Andrews, J. Chem. Phys., 107 (1997) 2798

[52] E. Michiels, R. Gijbels, Anal. Chem., 56 (1984) 1115

[53] N. Lobstein, E. Millon, A. Hachimi, J.F. Muller, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, Appl. Surf. Sci., 89 (1995) 307

[54] E. Michiels, R. Gijbels, Spectrochimica Acta, 38B (1983) 1347

[55] H. Struyf, L. Van Vaeck, K. Poels, R.E. Van Grieken, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 9 (1998) 482

[56] A. Thierry de Ville d'Avray, E.E. Carpenter, C.J. O'Connor, R.B. Cole, Eur. Mass Spectrom., (sous presse)

[57] C.U. Ro, I.H. Musselman, R.W. Linton, Microbeam Analysis, p. 293. San Francisco Press, San Franscisco (1989)

[58] A.R. Gold, R.J. Bemish, B.S. Freiser, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 102 (1990) 115

[59] S. Colin, G. Krier, H. Jolibois, A. Hachimi, J.F. Muller, A. Chambaudet, Appl. Surf. Sci., 125 (1997) 29

[60] C. Ma, H. Li, X. Zhang, J. Bai, X. Wang, L. Wang, G. Zhang, G. He, N. Lou, Pro. Nat. Sci., 6 (1996) 159

[61] A. Dinca, T.P. Davis, K.J. Fisher, D.R. Smith, G.R. Willett, Int. J. Mass Spectrom., 182/183 (1999) 73

[62] M.C. Oliveira, J. Marçalo, M.C. Vieira, M.A. Almoster Ferreira, Int. J. Mass Spectrom., 185/186/197 (1999) 825

Chapitre VI

Méthodologie de différenciation des composés du chrome III et VI par spectrométrie de masse.

Chapitre VI Méthodologie de différenciation des composés du chrome III et VI par spectrométrie de masse.

VI-1 Introduction

L'étude des composés de référence, nous a permis de déterminer pour chacun d'entre eux leur comportement respectif tant en mode de détection positif que négatif. L'étude des mécanismes de formation des agrégats ionisés (cf. chapitre V), nous a montré les performances et limitations de la spectrométrie de masse couplée à l'ablation ionisation laser dans l'identification précise d'un composé donné dans une matrice complexe, notamment en mode de détection positif. Le spectre de masse observé dans ce type d'étude n'est pas totalement représentatif des composés qui constituent le mélange complexe analysé, mais la traduction des processus, qui prennent place après l'impact laser entre les espèces ablatées qu'elles soient neutres ou ionisées. Ces recombinaisons conduisent de façon majoritaire à la production des espèces les plus stables.

Cependant, à la vue des résultats obtenus dans le chapitre IV, en particulier dans l'étude comparative des nitrate, sulfate de chrome trivalent hydratés et des oxydes de chrome III et VI, un certain nombre de considérations sont à même de nous permettre la mise en œuvre d'un protocole de différenciation des degrés d'oxydation du chrome.

Ce chapitre a ainsi pour objectif de déterminer dans quelle mesure les modes de détection positif et négatif pourront être mis à contribution dans l'établissement d'un protocole de différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome par LA-FTICRMS et ainsi d'apporter une contribution au délicat problème de la spéciation.

Pour cela, après avoir établi le mode de détection le plus adéquat, nous étudierons l'influence de certains paramètres instrumentaux sur les empreintes spectrales des composés de référence.

Après avoir étudié, à l'aide de paramètres instrumentaux invariants, l'ensemble des composés standard, le traitement statistique des données recueillies nous permettra d'établir un protocole de différentiation des composés trivalent et hexavalent du chrome.

La présence de nombreuses recombinaisons au sein du nuage gazeux après l'ablation laser, nous a également poussé à étudier l'existence de ce type de processus entre les espèces du chrome et différents oxydes se trouvant dans des échantillons complexes que nous serions menés à analyser à la suite de cette étude.
Pour cela, nous avons réalisé l'analyse de nombreux mélanges binaires constitués de certains composés de référence du chrome et de différents oxydes. La nature de ces derniers a été préalablement déterminée à l'aide d'investigations classiques (MEB, MET, diffraction des rayons X) menées sur des poussières polyphasiques complexes.

VI-2 Recherche d'une méthodologie de différenciation du chrome trivalent et hexavalent par spectrométrie de masse

VI-2-1 Choix du mode de détection

VI-2-1-1 Mode de détection positif

L'étude des différents composés de référence en mode de détection positif a conduit à l'observation, de nombreux agrégats mixtes oxygénés $M_xCr_yO_z^+$, en particulier dans l'analyse des chromates et chromites. La variété de ces agrégats lorsque l'on passe d'une classe de composé à la suivante ne permet pas une comparaison aisée des résultats obtenus. D'autre part, la possibilité d'observer des processus de recombinaison en phase gazeuse par réactions ion molécule d'une part ou molécule molécule d'autre part, rend délicate la mise au point d'une méthodologie basée sur la répartition des agrégats ionisés positifs observés. Le grand nombre de composés de référence retenu avec notamment la présence de sels de chrome trivalent et hexavalent, ne nous permet donc pas, comme ce qui a été proposé pour la différenciation des oxydes de titane [1-2], de fer [3-5], de molybdène [6], de cuivre [7] ou de plomb [8] de faire reposer notre protocole de différenciation sur la simple distribution des agrégats métalliques oxygénés observés en mode de détection positif. La présence de contre ions, notamment dans l'analyse des chromates conduit à la disparition de ceux-ci au profit d'agrégats mixtes ionisés.

VI-2-1-2 En mode de détection négatif

A l'inverse des empreintes spectrales des composés de référence en ions positifs, celles obtenues pour l'ensemble des standards retenus en ions négatifs, présentent de nombreuses similitudes. Les agrégats ionisés $Cr_xO_y^-$ sont en effet observés sur les empreintes spectrales de l'ensemble des composés de référence. L'analyse des spectres de masse en ions négatifs (chapitre IV) a, d'ores et déjà permis de dégager quelques tendances. La corrélation entre la distribution relative de certains agrégats et la nature du composé étudié a été mise en évidence pour les oxydes trivalent et hexavalent et pour les sels de chrome trivalent hydratés.
C'est donc ce mode de détection que nous avons retenu pour établir un protocole de différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome.

C'est également ce mode de détection qui avait été utilisé au laboratoire pour mettre au point une méthodologie de différenciation des degrés d'oxydation du chrome par TOF-LMMS (microsonde LAMMA 500 équipée d'un dispositif d'analyse en transmission) [9-12]. Il faut cependant noter que celle ci ne repose que sur un nombre restreint de composés de référence et sur un organigramme relativement complexe (cf. chapitre II, page 35).

VI-2-2 Influence des paramètres instrumentaux

Pour assurer la plus grande fiabilité possible à la méthodologie de différenciation du chrome trivalent et hexavalent, il est important de déterminer en quoi, une modification de certains paramètres expérimentaux (longueur d'onde, irradiance) influe sur la distribution des agrégats ionisés sur l'empreinte spectrale.
Nous discuterons également de l'influence des paramètres de la séquence d'analyse FTICRMS sur l'obtention du spectre de masse.

VI-2-2-1 Influence de la longueur d'onde

Pour évaluer l'importance de la longueur d'onde sur la distribution relative des ions négatifs, nous avons entrepris l'étude de l'oxyde hexavalent CrO_3 à trois longueurs d'onde différentes : 193, 266 et 355 nm. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure VI-1.

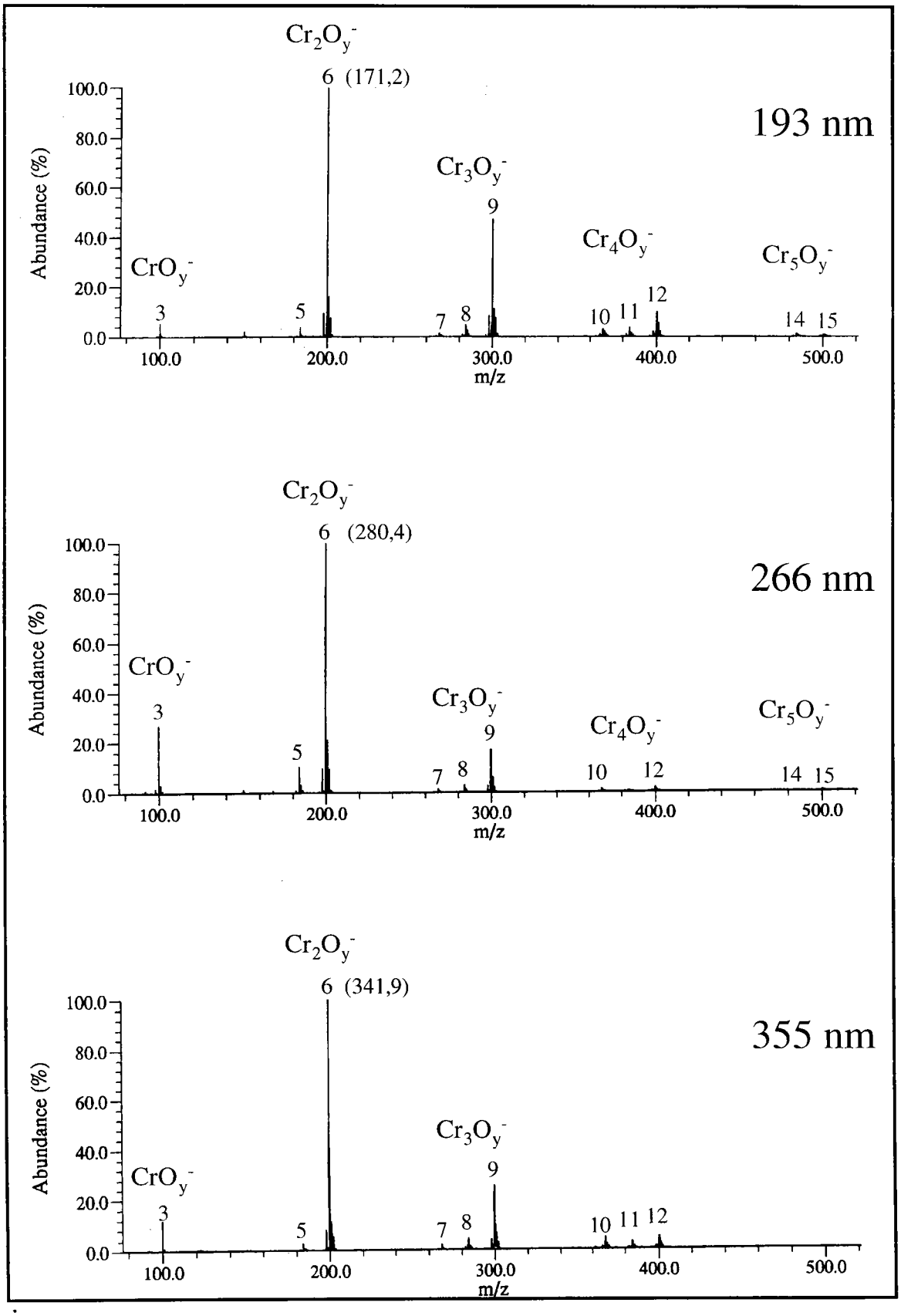


Figure VI-1 : Empreintes spectrales FTICRMS de l'oxyde de chrome hexavalent à 193 nm (a), 266 nm (b) et 355 nm (c), entre parenthèse l'intensité absolue de l'ion $Cr_2O_6^-$.

Pour des irradiances proches, de l'ordre de 3.10^7 W/cm^2, l'oxyde de chrome hexavalent présente un comportement et un profil de distribution des agrégats identiques quelque soit la longueur d'onde utilisée. Comme nous l'avions déjà signalé, les processus mis en jeu dans la formation des ions en mode de détection négatif sont moins dépendants de la longueur d'onde que les processus observés en ions positifs. Les processus de capture électronique qu'ils soient ou non dissociatifs et les processus d'agrégation sur des ions précurseurs formés par ces mêmes processus ne dépendent en réalité que de la densité électronique du nuage gazeux après l'ablation laser.

Cependant, une augmentation de l'énergie apportée par chaque photon, conduit globalement à une baisse de l'intensité absolue du signal, c'est pourquoi, la suite des manipulations sera effectuée à 355 nm, pour améliorer la sensibilité de la détection.

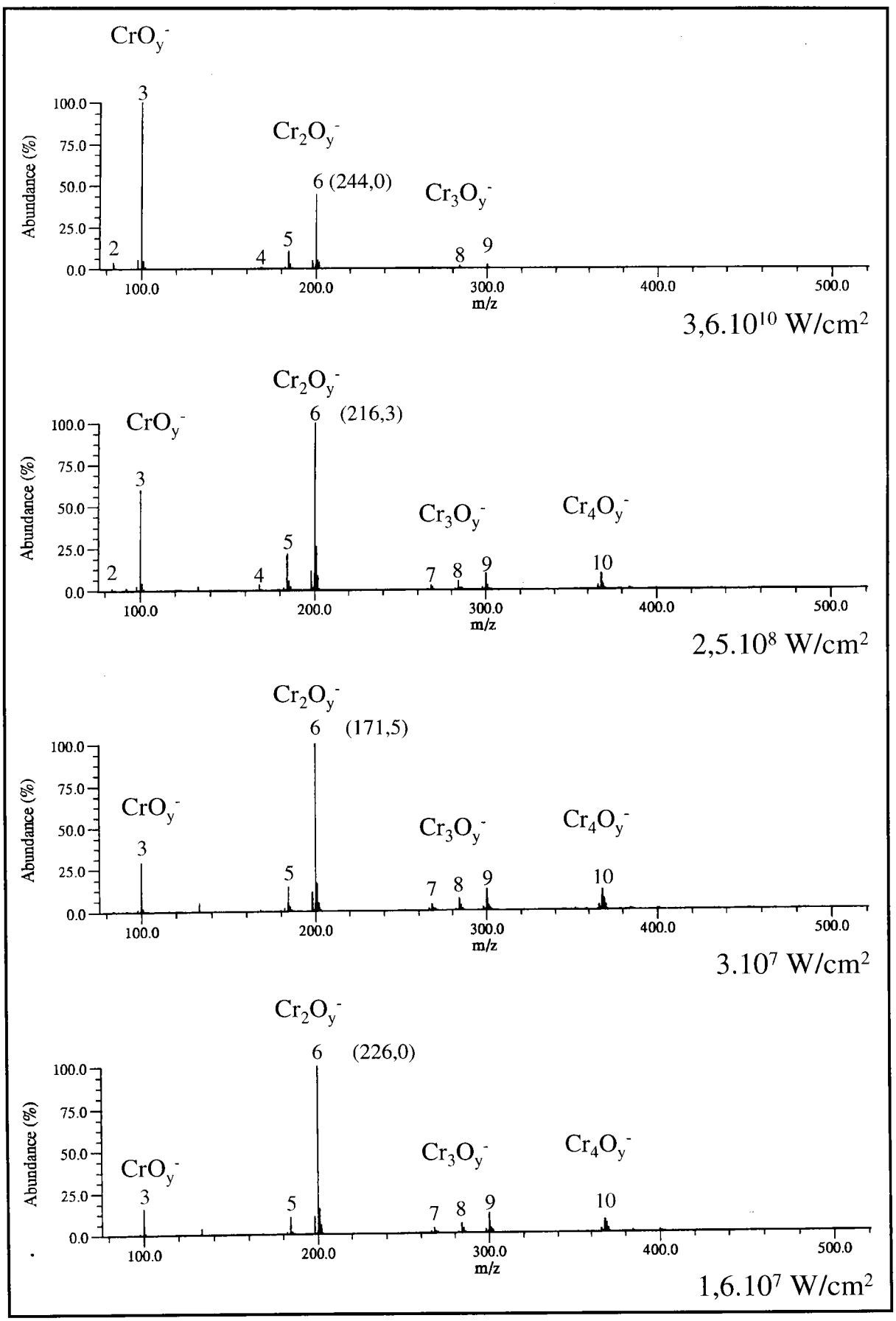
VI-2-2-2 Influence de l'irradiance

Dépendant de la densité électronique du nuage gazeux, les processus de formation des ions sont fortement influencés par l'irradiance utilisée. De plus, une densité de photons importante conduit par des processus d'absorption multiphotoniques à une accumulation de l'énergie interne des ions et donc, à une augmentation des processus dissociatifs.

Ces deux éléments sont responsables d'importantes modifications de la distribution des ions, en particulier sur l'empreinte spectrale de l'oxyde de chrome hexavalent. Lorsqu'à une longueur de 355 nm, on passe d'une irradiance de 3.10^{10} à 10^7 W/cm^2 (figure VI-2), on observe, en particulier, une augmentation de l'importance relative des ions de masse élevée à faible irradiance.

L'irradiance est ainsi, un paramètre critique dans la mise en place d'un protocole d'identification des degrés d'oxydation basé sur la distribution relative des agrégats ionisés.

La distribution des ions $Cr_2O_y^-$ est peu à peu modifié, sur l'empreinte spectrale du chromite de zinc $ZnCr_2O_4$, lorsque l'irradiance est abaissée de 3.10^8 à $1{,}6\ 10^7$ W/cm^2 (figure VI-3).



Voir légende page 273.

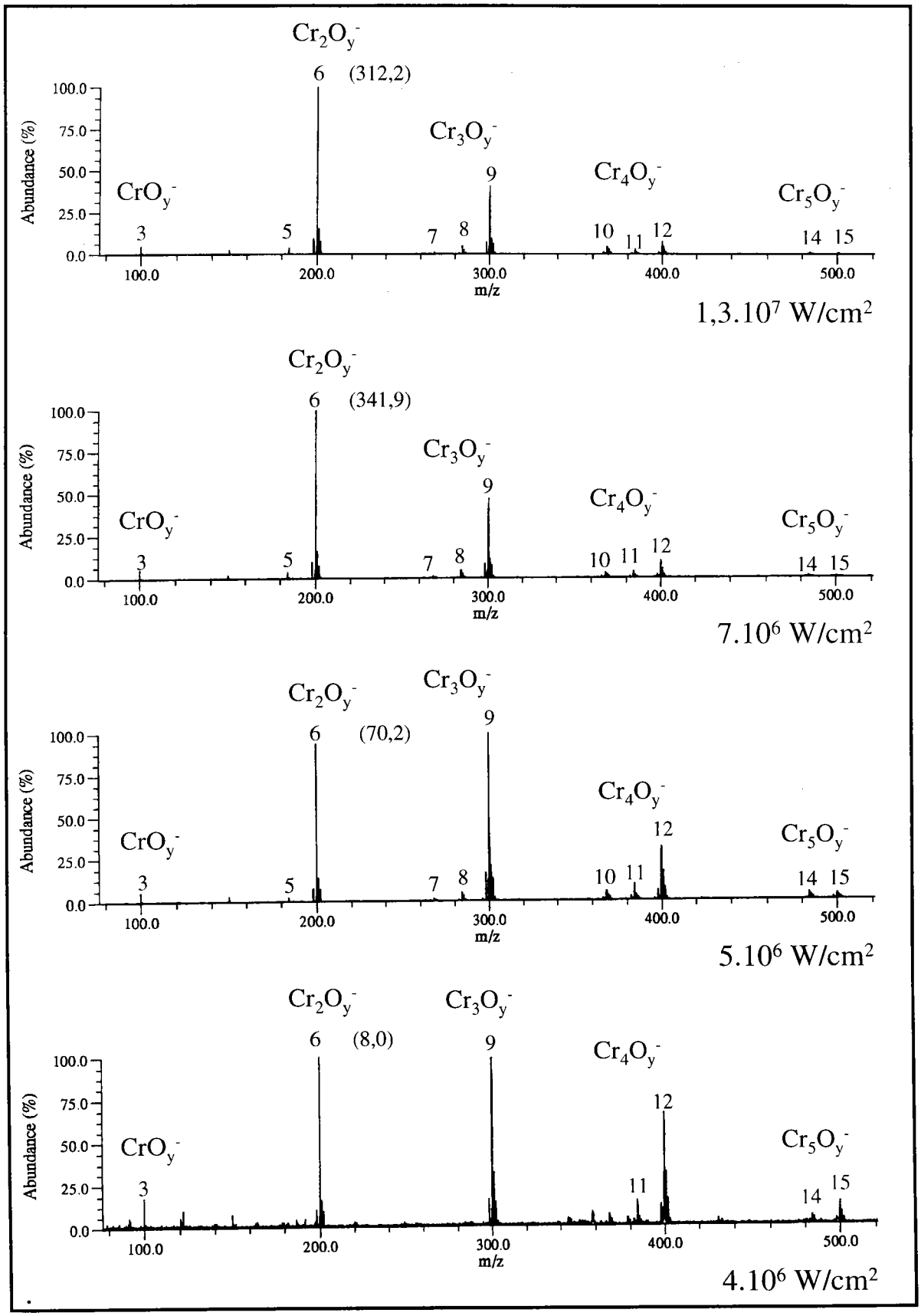


Figure VI-2 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs de l'oxyde de chrome hexavalent en fonction de l'irradiance, à la longueur d'onde de 355 nm (entre parenthèse, l'intensité absolue de l'ion $Cr_2O_6^-$).

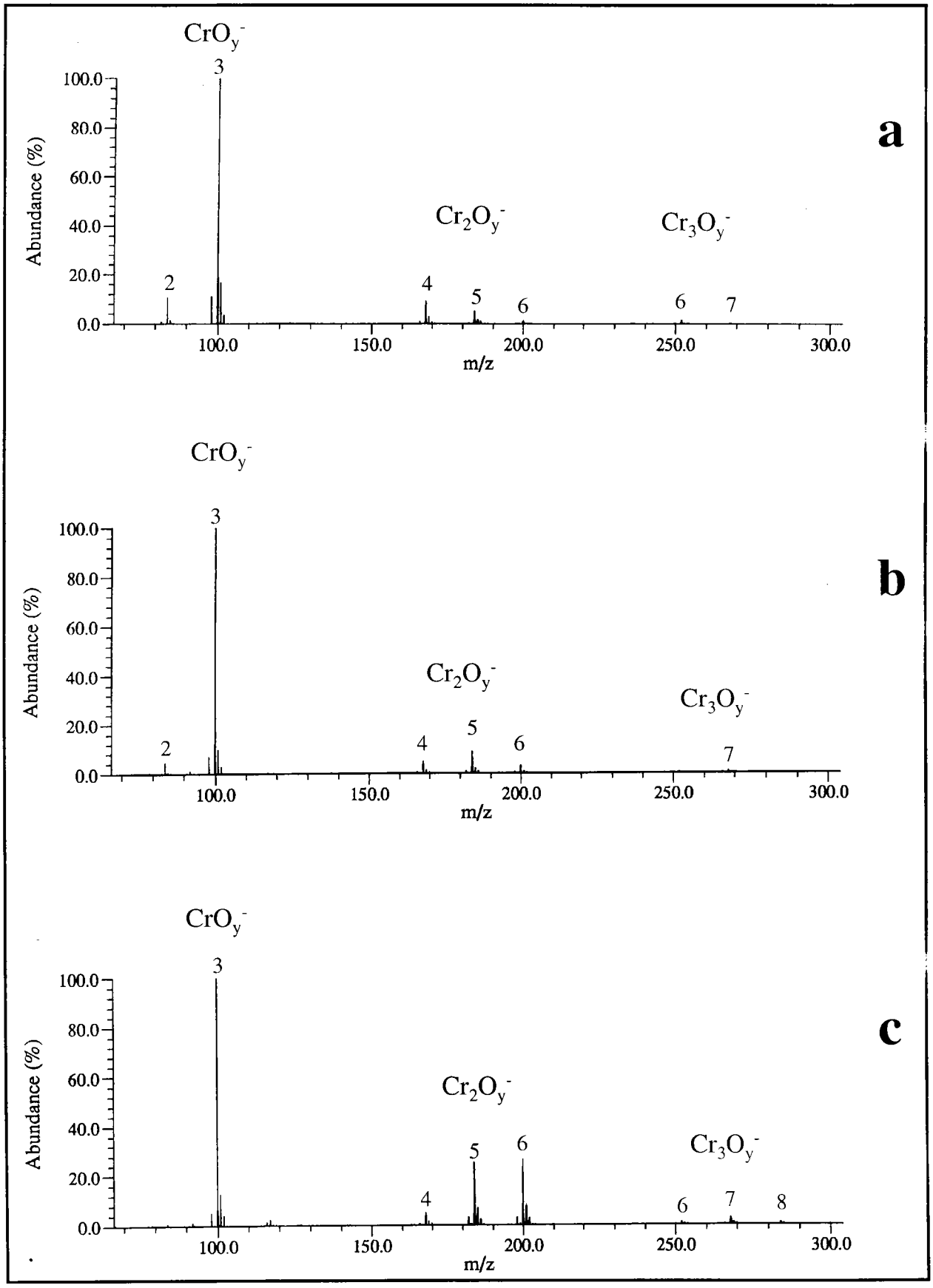


Figure VI-3 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs du chromite de zinc à 355nm sous des irradiances de 3.10^8 (a), 5.10^7 (b) et $1{,}6.10^7$ W/cm^2 (c).

A la vue de l'importance capitale que joue l'irradiance sur la répartition des ions sur les spectres de masse des différents composés de référence, il est indispensable que la comparaison des empreintes spectrales soient réalisées avec l'emploi d'une irradiance invariante.

VI-2-2-3 Paramètres de la séquence FTICRMS influant sur l'analyse

Une séquence FTICRMS est constituée d'une succession d'événements qui gouvernent les processus conduisant de la formation des ions à leur détection (figure VI-4). Leur modification va influencer la nature du spectre de masse obtenu.

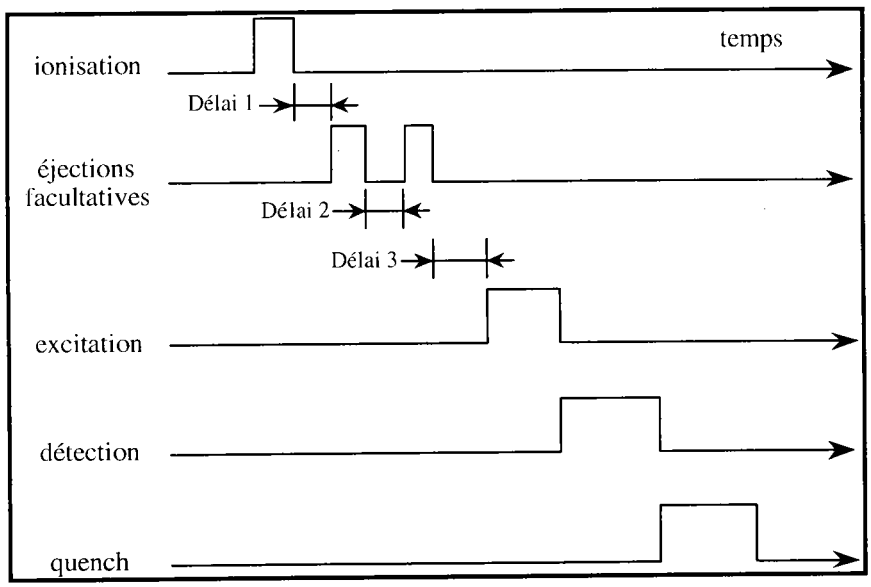


Figure VI-4 : Séquence d'analyse par microsonde laser FTICRMS.

La séquence FTICRMS débute tout d'abord par un nettoyage de la cellule des ions résiduels de l'expérience précédente par application d'un potentiel classiquement de 10 V sur les plaques de piégeage.

Dans un second temps, les ions sont formés dans la cellule source par ablation/ionisation laser du composé à étudier. Ils sont confinés dans celle-ci par application d'un potentiel de piégeage sur les plaques du même nom, typiquement de + 0,5 à +2,5 V pour une détection des ions positifs et de -0,5 à -4 V pour les ions négatifs.

Un délai variable, appelé délai 1, suit alors au cours duquel des réactions ion molécule conduisant à la formation d'agrégats ionisés de haute génération peuvent avoir lieu.

La durée des deux premières séquences (ionisation et délai 1) peut être modulée grâce au système de contrôle Odyssey^{TM}. Le temps d'ionisation τ correspond d'une part à un délai incompressible $t_{Pockels}$ de 100 µs, relatif à la durée du front montant de la cellule de Pockels (déclenchement du tir laser), et d'autre part à un "pré délai" t' ($\tau = t_{Pockels} + t'$).
Nous avons choisi de prendre un délai 1 égal à zéro et un temps d'ionisation variable de quelques centaines de microsecondes à quelques millisecondes. La cinétique de formation des ions lorsque l'on étudie l'ensemble des composés chromés oxygénés est si rapide que des temps très courts sont nécessaires pour assurer la constitution de l'empreinte spectrale de l'échantillon étudié.

Sous l'effet du champ magnétique intense, les ions adoptent une trajectoire circulaire dans un plan perpendiculaire à l'axe du champ sous l'effet de la force de Lorentz. La conjugaison du champ magnétique et du champ électrique du au potentiel appliqué sur les plaques de piégeage entraîne la formation de deux autres mouvements : les oscillations de piégeage entre les deux plaques de piégeage et la formation d'un mouvement magnétron.

L'étape suivante consiste, d'une part, à regrouper les ions de même rapport m/z en paquets d'ions pour obtenir un signal cohérent et d'autre part, à augmenter leur orbite de giration afin que les paquets d'ions formés induisent sur les plaques de détection un courant image détectable au travers d'un circuit RLC. Pour cela, on applique sur les plaques d'excitation un balayage en radio fréquence. Lorsque la fréquence d'excitation est égale à la fréquence de giration d'ions de même rapport m/z, il y a résonance : par un processus de transfert énergétique, l'énergie cinétique de l'ion, et donc sa vitesse s'accroît, sa fréquence de giration étant invariante, son orbite augmente.

A ce niveau plusieurs paramètres peuvent être modifiés. D'une part le potentiel sur les plaques de piégeage peut être amplifié pour augmenter le puits de potentiel regroupant ainsi de façon plus efficace les ions. D'autre part, on peut moduler l'impulsion excitatrice en faisant varier la vitesse de balayage et donc le temps au cours duquel chacun des ions est mis en résonance, ou l'amplitude de l'excitation en utilisant une atténuation variable. Les conditions d'excitation

sont alors plus douces. En effet, si l'excitation est trop importante, le rayon cyclotron de l'ion va trop augmenter, provoquant son éjection de la cellule.
De plus, il est possible de n'exciter qu'une gamme d'ions dans une plage de masse réduite. A l'inverse, il est possible d'appliquer une excitation large bande sur un domaine de masse très étendu de plusieurs milliers d'unités de masse.

L'étape ultime consiste à détecter les ions au travers d'un circuit RLC, la partie inductive étant constituée par la cellule FTICRMS elle-même. La superposition des courants images induits par chacun des paquets d'ions de même rapport m/z qui s'approchent alternativement de chaque plaque de détection a pour conséquence la formation d'un interférrogramme. L'application d'une opération de transformée de Fourier assure le passage dans le domaine des fréquences. L'utilisation de la relation liant la fréquence cyclotronique de l'ion et le rapport m/z permet l'obtention du spectre de masse. Comme pour la séquence d'excitation, on peut modifier certains paramètres : le potentiel de piégeage, l'atténuation du signal, la fréquence d'échantillonnage (variation du temps de détection). Ces deux derniers paramètres sont directement responsables d'une bonne ou d'une mauvaise résolution en masse, celle ci pouvant également être améliorée par l'augmentation du nombre de points sur lesquels se fait l'acquisition.

Il apparaît donc clairement qu'un nombre important de paramètres influe sur le résultat d'une expérience de spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier. Cependant, certains éléments de la séquence ne sont que très rarement modifiés. Classiquement, le potentiel de piégeage demeure constant tout au long de la séquence. Pratiquement, l'optimisation d'une séquence FTICRMS consiste au réglage de près de quinze paramètres. De plus, si l'on fait appel à des éjections sélectives d'ions très abondants dans la cellule, ce sont trois nouveaux paramètres à chaque séquence d'éjection qu'il est nécessaire de régler. Chaque paramètre peut, en général prendre un nombre important de valeurs discrètes. La vitesse d'excitation peut, par exemple varier entre 800 et 3500 hertz par microseconde. On comprend ainsi facilement toute la difficulté de l'optimisation d'une expérience de FTICRMS et toute celle consistant à proposer une séquence de référence pour l'analyse d'une série de près d'une vingtaine de composés.

VI-2-3 Détermination d'une séquence d'analyse commune aux différents composés de référence étudiés en mode de détection négatif

A la vue des résultats de l'analyse des composés standard : chromate de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium, de césium, de magnésium, de calcium, de strontium, de baryum et de plomb ; hydroxy-chromate de zinc ; oxyde de chrome trivalent et hexavalent ; nitrate et sulfate de chrome, chromites de fer, de manganèse, de nickel et de zinc, nous remarquons que les séquences et les conditions d'irradiance optimales varient parfois de façon sensible d'un composé à l'autre. C'est pourquoi, une séquence commune à ces composés ne pourra être qu'un compromis et ne se veut pas être un optimal pour l'analyse de l'ensemble des composés.

Suite à des essais préliminaires, la séquence d'analyse par microsonde FTICRMS s'établit comme suit :

- Irradiance : 5.10^7 W/cm^2

- Séquence d'ionisation
  - potentiel de piégeage : -3,5 V
  - temps d'ionisation : 1 ms
  - Délai 1 : 0 s

- Séquence d'éjection : aucune

- Séquence d'excitation :
  - potentiel de piégeage : -3,5 V
  - plage de masse : 70 à 750
  - vitesse de balayage : 1500Hz/µs
  - atténuation en excitation : 0 dB

- Séquence de détection :
  - potentiel de piégeage : -3,5 V
  - fréquence d'échantillonnage: 4000 Hz
  - atténuation en détection 10 dB
  - nombre de point : 32 ko

La pression est quant à elle comprise entre 10^{-5} et 1,8 10^{-5} Pa. La faible atténuation et le nombre de points moins important comparé aux études préliminaires (32 ko ou lieu de 64 ko),

permettent une plus grande sensibilité afin d'obtenir des spectres de masse de bonne qualité, même en ce qui concerne les composés pour lesquels cette séquence s'éloigne fortement de la séquence optimale. Pour obtenir une reproductibilité acceptable sur les intensités des pics, nous procédons à des séries de cent tirs laser. Le spectre de masse obtenu est le résultat de la moyenne des cent spectres réalisés. Afin d'être dans les conditions optimales, l'échantillon est déplacé de façon continue au cours de la manipulation à l'aide des micro-manipulateurs en x et en y dont est dotée la canne d'introduction de notre dispositif.

VI-2-4 Stratégie d'étude des empreintes spectrales des composés de référence

L'importance de telle ou telle génération d'agrégats ionisés est en mode de détection négatif fortement liée à l'irradiance utilisée. Une comparaison de l'intensité d'un ion de la première génération (CrO_y^-) par rapport à un ion de la seconde ($Cr_2O_y^-$) par exemple n'aurait aucun sens. Par contre, la comparaison de l'intensité de tel ion par rapport à tel autre à l'intérieur même d'une génération d'ions est plus encline à nous fournir des informations structurales, la distribution relative des agrégats ionisés étant fonction du rapport Cr/O du composé étudié.
C'est cette seconde option que nous avons retenue pour étudier l'ensemble des composés de référence. Pour chaque ion, nous avons calculé le rapport de son intensité par rapport à la somme des intensités de tous les ions de sa génération.

Les valeurs consignées dans le tableau suivant sont calculées à l'aide de l'équation VI-1 suivante :

$$Valeur\left\{(H)_n Cr_x O_i^-\right\} = \frac{Intensité\left\{(H)_n Cr_x O_i^-\right\}}{\sum_{i=a}^{b} Intensité\left\{(H)_n Cr_x O_i^-\right\}}$$

Équation VI-1

n = 0 ou 1

Les agrégats $(H)_nCr_xO_a^-$ et $(H)_nCr_xO_b^-$ correspondent aux ions inférieurs et supérieurs de la génération x. Ainsi, la valeur consignée dans les tableaux VI-1 à VI-4 suivants, relative à CrO_3^- est calculée à l'aide de l'équation VI-2 :

$$\text{Valeur}\left\{CrO_3^-\right\} = \frac{I_{CrO_3^-}}{I_{CrO_2^-} + I_{CrO_3^-} + I_{CrO_4^-} + I_{HCrO_4^-}} \qquad \textit{Équation VI-2}$$

Pour avoir une information statistique sur la répétabilité des résultats, nous avons réalisé vingt expériences successives. Le calcul de l'écart type nous permet de déterminer l'erreur absolue dont est entachée le calcul des rapports précédents.

VI-2-4-1 Les chromates alcalins

Dans l'étude des chromates alcalins (tableau VI-1), les ions détectés sont essentiellement ceux de première et de seconde génération. L'ion CrO_3^- domine très largement la première génération d'ions. A l'inverse, dans la seconde génération les ions $Cr_2O_5^-$ et $Cr_2O_6^-$ possèdent des intensités du même ordre de grandeur, cependant leur importance relative est fonction de la nature du chromate étudié : le rapport de l'intensité de l'ion $Cr_2O_5^-$ sur celle de l'ion $Cr_2O_6^-$ est égal à un tiers pour le chromate de lithium. Il diminue régulièrement lorsque la taille de l'alcalin augmente et atteint un cinquième pour les chromates de rubidium et de césium.
De la même façon, le rapport d'intensité de l'ion $Cr_2O_4^-$ sur celle de l'ion $Cr_2O_6^-$ diminue dans le même temps jusqu'à adopter une valeur nulle pour les trois derniers chromates alcalins.

Tableau VI-1 : Distribution des agrégats ionisés négatifs induits par ablation/ionisation laser à 355 nm des chromates alcalins sous une irradiance de 5.10^7 W/cm^2.

Composé	Li_2CrO_4	Na_2CrO_4	K_2CrO_4	Rb_2CrO_4	Cs_2CrO_4
Agrégat					
CrO_2^-	0,3±0,05	0,04±0,01	0,02±0,004	0,08±0,03	0,1±0,08
CrO_3^-	99,0±0,1	98,0±0,1	99,3±0,2	99,2±0,2	99,4±0,3
CrO_4^-	0,4±0,08	0,9±0,1	0,5±0,2	0,3±0,07	0,3±0,15
$HCrO_4^-$	0,3±0,09	0,6±0,07	0,1±0,02	0,4±0,2	0,12±0,06
$Cr_2O_4^-$	2,2±0,7	0,82±0,09			
$Cr_2O_5^-$	35,2±7,9	27,0±1,9	22,5±2,6	19,0±2,4	21,6±9,9
$Cr_2O_6^-$	61,5±8,5	72,1±1,9	77,5±3,0	81,0±2,5	78,4±9,9
$Cr_2O_7^-$	1,0±0,2				
$Cr_3O_7^-$	61,0±10,0	76,4±4,4			
$Cr_3O_8^-$	29,0±6,0	23,6±4,4			
$Cr_3O_9^-$	9,0±6,0				

Tableau VI-2 : Distribution des agrégats ionisés négatifs induits par ablation/ionisation laser à 355 nm des chromates alcalino-terreux, du chromate de plomb et de l'hydroxy-chromate de zinc sous une irradiance de 5.10^7 W/cm^2.

Composé	$MgCrO_4,5H_2O$	$CaCrO_4$	$SrCrO_4$	$BaCrO_4$	$PbCrO_4$	$Zn_2(OH)_2CrO_4$
Agrégat						
CrO_2^-	1,1±0,8	2,9±0,4	1,5±0,2	1,0±0,2	0,55±0,33	
CrO_3^-	96,6±0,9	95,7±0,4	98,1±0,2	98,4±0,2	98,2±0,2	91,4±6,4
CrO_4^-		0,8±0,1	0,3±0,1			
$HCrO_4^-$	2,3±0,5	0,2±0,05	0,2±0,05	0,5±0,1	1,2±0,6	8,6±6,4
$Cr_2O_4^-$		5,8±0,9	12,3±4,7	4,3±0,8	0,2±0,1	
$Cr_2O_5^-$	2,4±0,4	41,5±2,2	54,7±4,6	33,9±4,7	13,7±2,7	6,7±3,8
$Cr_2O_6^-$	97.6±0.4	52,7±2,8	33,0±6,0	61,8±5,3	86,1±2,7	91,8±3,7
$Cr_3O_5^-$		9,6±5,2				
$Cr_3O_6^-$		57,0±3,2			2,4±2,0	
$Cr_3O_7^-$	27,2±3,3	33,0±4,0			26,0±3,4	15,2±7,0
$Cr_3O_8^-$	26,6±2,0				62,8±2,5	53,4±5,0
$Cr_3O_9^-$	46,2±3,3				8,9±1,6	31,4±5,3

Les particularités rencontrées pour les chromates alcalins sont toujours de mise : l'ion CrO_3^- est majoritaire quelque soit le composé au niveau de la première série d'agrégat (tableau VI-2).

Cependant, il apparaît que l'ion CrO_2^- est produit par ablation/ionisation laser des chromates de calcium, de strontium et de baryum de manière beaucoup plus importante que dans le cadre de l'étude des chromates de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium et de césium. Cependant son importance relative diminue lorsque la taille du contre ion augmente.
En ce qui concerne les agrégats de seconde génération $Cr_2O_4^-$ et $Cr_2O_6^-$, on observe le même type de comportement pour le rapport d'intensité $I(Cr_2O_4^-)/I(Cr_2O_6^-)$ que celui rencontré dans l'étude des chromates alcalins, à savoir une valeur très faible montrant la prédominance de la production de l'ion $Cr_2O_6^-$ sur celle de l'ion $Cr_2O_4^-$.

Néanmoins, une exception se dégage. Il s'agit du chromate de strontium pour lequel ce rapport possède une valeur importante. Cette particularité doit être mis en relation avec les propriétés de ce composé vis à vis du phénomène ablation laser. L'agrégation des ions précurseurs CrO_2^- et CrO_3^- par les molécules neutres CrO_2 est plus importante pour le

chromate de strontium que pour tout autre composé du chrome hexavalent. Ceci est mis en évidence par la présence en grande quantité des ions $Cr_2O_4^-$ et $Cr_2O_5^-$, ce qui tend à prouver la formation plus importante de molécules neutres CrO_2 dans le cadre de l'ablation laser de ce composé.

Le chromate de plomb et l'hydroxy-chromate de zinc dénote un comportement très semblable à celui des autres chromates : le rapport des intensités $I(Cr_2O_4^-)/I(Cr_2O_6^-)$ proche ou égal à zéro. Il faut néanmoins noter que ces deux composés conduisent également à la production d'une grande quantité d'ion protoné $HCrO_4^-$.

Globalement, un certain comportement se dégage lorsque l'on compare les résultats obtenus dans l'étude des onze chromates retenus : d'une part leur forte capacité à ne donner au sein de la première génération qu'un seul agrégat réellement majoritaire l'ion CrO_3^- et d'autre part à adopter un profil commun au niveau des ions de la seconde génération : le rapport d'intensité $I(Cr_2O_4^-)/I(Cr_2O_6^-)$ est toujours faible voir nul et systématiquement inférieur à 0,41.

VI-2-4-3 Les oxydes de chrome trivalent et hexavalent et les sels de chrome trivalent hydratés

Attachons nous maintenant, à partir du calcul du rapport d'intensité d'ions définis précédemment à inclure dans notre méthodologie les derniers composés de référence et tout d'abord, les oxydes Cr_2O_3 et CrO_3 et les sels de chrome trivalent (tableau VI-3).
Le rapport des intensités $I(Cr_2O_4^-)/I(Cr_2O_6^-)$ est respectivement égal à 0,055 pour CrO_3 et à 5.96 pour Cr_2O_3.

Pour les treize premiers composés de référence, il est donc possible d'établir une relation entre la valeur du rapport $I(Cr_2O_4^-)/I(Cr_2O_6^-)$ et la valence du chrome, un rapport inférieur à 0,41 étant caractéristique d'un composé hexavalent.

Cependant, l'introduction de sels de chrome hydratés perturbent cette méthodologie. En effet, qu'il s'agisse du sulfate ou du nitrate la valeur du rapport $I(Cr_2O_4^-)/I(Cr_2O_6^-)$ respectivement égale à 0,20 et 0 identifiera, en première analyse, ces composés comme des composés du chrome hexavalent. Pour éviter cet écueil, il est nécessaire de faire intervenir un second rapport d'intensité. Celui-ci prend en compte les ions de la première génération, CrO_3^-, CrO_4^-

et l'ion protoné $HCrO_4^-$. Le calcul du rapport des intensités $[I(CrO_4^-) + I(HCrO_4^-)]/I(CrO_3^-)$ permet de contourner cette difficulté. Il est égal à 0,176 pour le sulfate et à 1,73 pour le nitrate. L'étude par spectrométrie de masse des différents degrés d'hydratation d'un alun de chrome $KCr(SO_4)_2,xH_2O$ a, en effet, laissé clairement apparaître une forte dépendance du degré d'hydratation du composé sur l'intensité relative de l'ion CrO_4^- [13]. De plus, l'ajout de sulfate de sodium décahydraté à l'oxyde de chrome trivalent montre très nettement une augmentation de l'intensité de l'ion $HCrO_4^-$ [10].

Tableau VI-3 : Distribution des agrégats ionisés négatifs induits par ablation/ionisation laser à 355 nm des composés chromés très oxygénés et/ou hydratés avec une irradiance de 5.10^7 W/cm^2.

Composé	Cr_2O_3	CrO_3	$Cr_2(SO_4)_3$	$Cr(NO_3)_3$
Agrégat				
CrO_2^-	2,9±0,6	2,8±1,6	0,58±0,15	
CrO_3^-	96,9±0,5	96,9±1,5	84,7±3,3	36,9±3,7
CrO_4^-	0,16±0,03	0,1±0,1	7,9±1,9	
$HCrO_4^-$		0,1±0,1	6,8±1,5	63,1±3,7
$Cr_2O_3^-$	0,8±0,1			
$Cr_2O_4^-$	34,5±2,5	3,7±1,4	10,2±3,9	
$Cr_2O_5^-$	58,7±1,9	24,8±7,8	34,8±4,0	0,1±0,4
$Cr_2O_6^-$	5,9±,1	71,5±8,5	54,0±7,0	75,1±3,7
$Cr_2O_7^-$			0,5±0,2	
$HCr_2O_7^-$			0,6±0,2	24,8±3,8
$Cr_3O_5^-$	5,6±1,6			
$Cr_3O_6^-$	50,7±3,8	2,4±0,6	15,1±5,0	
$Cr_3O_7^-$	30,2±4,3	9,8±1,6	49,2±6,4	
$Cr_3O_8^-$	13,0±2,5	33,2±4,0	27,7±7,9	0,9±0,6
$Cr_3O_9^-$	0,5±1,0	54,5±5,4	8,0±3,9	81,1±3,4
$HCr_3O_{10}^-$				18,0±3,8
$Cr_4O_7^-$	18,0±18,9			
$Cr_4O_8^-$	77,4±24,0	1,0±0,6	12,4±6,4	
$Cr_4O_9^-$	4,6±8,3	4,0±0,9	25,1±5,8	
$Cr_4O_{10}^-$		58,9±6,1	56,0±9,1	
$Cr_4O_{11}^-$		10,3±1,3	6,6±3,2	13,3±1,9
$Cr_4O_{12}^-$		25,9±6,8		76,7±2,7
$HCr_4O_{13}^-$				10,0±2,8
$Cr_5O_{11}^-$			66,3±16,1	
$Cr_5O_{12}^-$		9,2±6,2	33,7±16,0	
$Cr_5O_{13}^-$		7,1±4,4		
$Cr_5O_{14}^-$		29,9±3,3		22,1±4,0
$Cr_5O_{15}^-$		53,9±6,6		72,1±3,0
$HCr_5O_{16}^-$				5,8±3,0
$Cr_6O_{17}^-$				54,1±17,5
$Cr_6O_{18}^-$				40,9±15,4

Si, le rapport $[I(CrO_4^-) + I(HCrO_4^-)]/I(CrO_3^-)$ est supérieur à 0,176 nous sommes en présence d'un composé trivalent hydraté. S'il est inférieur ou égal à 0,098, il s'agit d'un composé hexavalent.

La présence des ions SO_2^- et SO_3^- ou NO_2^- et NO_3^- permet également de différencier l'empreinte spectrale des sels hydratés du chrome III respectivement sulfate et nitrate de chrome de celles des composés hexavalents précédemment étudiés.

Le chlorure de chrome hexahydraté conduit quant à lui à la formation de très faible quantité d'ions purement oxygénés, l'empreinte spectrale de ce composé se caractérise par la présence de très nombreux agrégats chrome-chlore-oxygène ou chrome-chlore. Elle se distingue ainsi très nettement de celle de tous les autres composés de référence.

VI-2-4-4 Analyse des chromites de fer, de manganèse, de nickel et de zinc

L'ensemble des résultats concernant l'analyse des différentes chromites est regroupé dans le tableau VI-4.

Tableau VI-4 : Distribution des agrégats ionisés négatifs induits par ablation/ionisation laser à 355 nm des chromites de fer, de manganèse, de nickel et de zinc sous une irradiance de 5.10^7 W/cm^2.

Composés	$FeCr_2O_4$	$MnCr_2O_4$	$NiCr_2O_4$	$ZnCr_2O_4$
Agrégats				
CrO_2^-	2,7±1,1	12,1±2,4	4,6±3,3	3,6±1,3
CrO_3^-	97,1±1,2	87,8±2,4	95,3±3,3	96,0±1,2
CrO_4^-	0,01±0,04			0,10±0,07
$HCrO_4^-$	0,1±0,1		0,06±0,1	0,3±0,1
$Cr_2O_4^-$	31,5±5,8	51,1±3,3	34,9±4,5	23,5±3,0
$Cr_2O_5^-$	56,2±6,5	46,4±3,8	52,4±6,1	50,3±4,5
$Cr_2O_6^-$	12,3±4,1	3,5±1,5	12,7±5,4	26,1±5,0
$Cr_3O_6^-$			33,1±6,2	33,1±6,2
$Cr_3O_7^-$			52,1±7,0	52,1±7,0
$Cr_3O_8^-$			14,9±2,8	14,9±2,8

Ces résultats nous permettent de compléter l'organigramme de différenciation des degrés d'oxydation trois et six du chrome. Le rapport d'intensité $I(Cr_2O_4^-)/I(Cr_2O_6^-)$ est pour l'ensemble des chromites supérieur à 0,95 et assure ainsi la distinction sans ambiguïté de ces composés par rapport aux composés hexavalents ou trivalents hydratés.

VI-2-5 Organigramme de différenciation du chrome trivalent et du chrome hexavalent

L'analyse des résultats obtenus pour l'ensemble des composés à l'aide de la séquence FTICRMS standard, nous a permis de différencier les composés trivalent et hexavalent à l'aide du calcul de deux rapports d'intensité R_1 et R_2 (équation VI-3 et VI-4) définis ci-dessous. Nous avons également rassemblé l'ensemble des résultats dans le tableau VI-5.

$$R_1 = \frac{I_{Cr_2O_4^-}}{I_{Cr_2O_6^-}} \qquad \textit{Équation VI-3}$$

$$R_2 = \frac{I_{CrO_4^-} + I_{HCrO_4^-}}{I_{CrO_3^-}} \qquad \textit{Équation VI-4}$$

Les rapports R_1 et R_2 ont été calculés à l'aide des valeurs expérimentales. Les écarts types pour chaque rapport sont calculés sur la base de 20 expériences FTICRMS correspondant chacune à 100 tirs lasers.

Tableau VI-5 : Calcul des deux rapports d'intensité R_1 et R_2 pour l'ensemble des composés trivalent et hexavalent de référence.

Composé	Rapport	
	R_1	R_2
CrO_3	0,055±0,011	0,003±0,002
Li_2CrO_4	0,038±0,003	0,007±0,002
Na_2CrO_4	0,011±0,001	0,015±0,001
K_2CrO_4	0±0	0,007±0,002
Rb_2CrO_4	0±0	0,007±0,002
Cs_2CrO_4	0±0	0,004±0,002
$MgCrO_4$	0±0	0,024±0,005
$CaCrO_4$	0,112±0,022	0,014±0,003
$SrCrO_4$	0,411±0,082	0,005±0,002
$BaCrO_4$	0,072±0,021	0,005±0,001
$PbCrO_4$	0,002±0,001	0,012±0,006
$Zn_2(OH)_2CrO_4$	0±0	0,098±0,027

Composé	Rapport	
	R_1	R_2
Cr_2O_3	5,96±1,30	0,0016±0,0003
$FeCr_2O_4$	2,82±0,78	0,0016±0,0014
$MnCr_2O_4$	16,01±3,81	0±0
$NiCr_2O_4$	3,25±0,85	0,0006±0,001
$ZnCr_2O_4$	0,95±0,22	0,004±0,002
$Cr_2(SO_4)_3$, nH_2O	0,200±0,04	0,176±0,034
$Cr(NO_3)_3$, $9H_2O$	0±0	1,73±0,24

La nature des rapports R_1 et R_2 est ainsi fortement liée à la valence du chrome présent dans le composé standard. Le rapport R_1 permet de distinguer les composés trivalents anhydres du chrome (figure VI-5), alors que le rapport R_2 assure la distinction entre composés hexavalents et composés trivalents hydratés (figure VI-6).

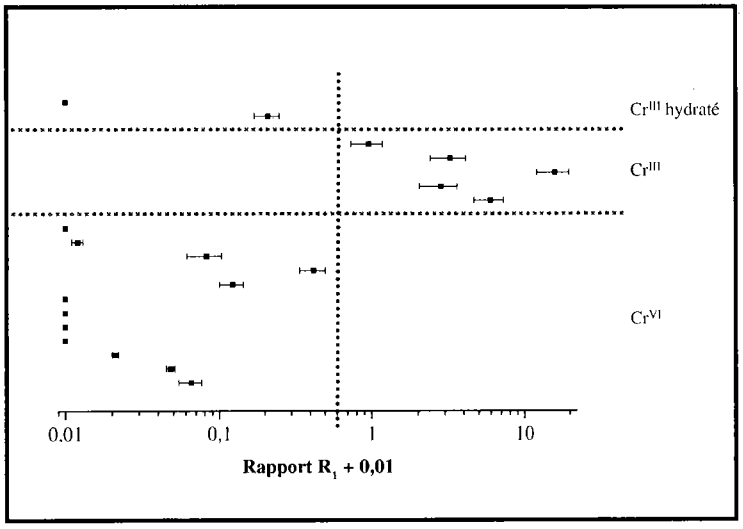


Figure VI-5 : Evolution du rapport R_1 en fonction de la nature du composé étudié.

Le fait que de nombreux composés adoptent une valeur du rapport R_1 nul, nous a poussé, pour que l'ensemble des résultats apparaissent sur la figure VI-5 à ajouter 0,01 au rapport R_1.

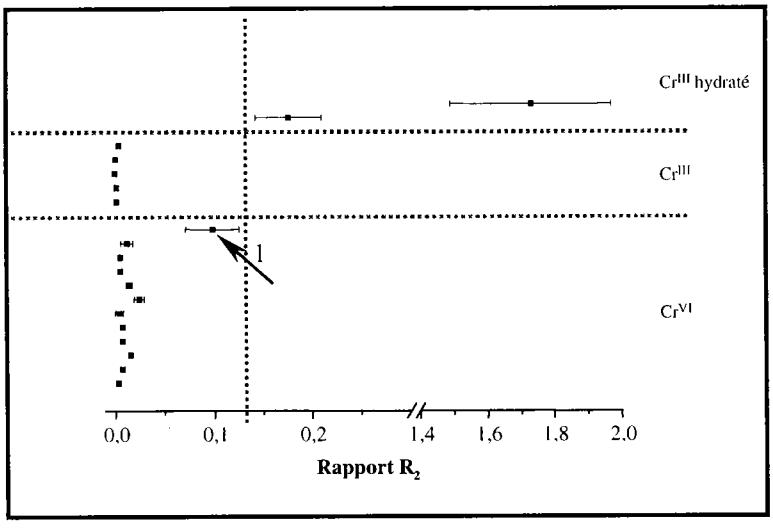


Figure VI-6 : Evolution du rapport R_2 en fonction de la nature du composé étudié.

Sur la figure VI-6, on distingue très nettement les composés trivalents hydratés de tous les autres, ce sont en effet les seuls qui conduisent à une production importante d'ion CrO_4^- et $HCrO_4^-$. La présence de groupement hydroxyle au sein de la structure de $Zn_2(OH)_2CrO_4$ est responsable du comportement atypique de ce composé (flèche 1), si on le compare à celui des autres chromates. L'ensemble de ces résultats nous permet de proposer une méthodologie de différenciation des degrés d'oxydation du chrome basé sur le calcul de seulement deux rapports d'intensité (figure VI-7).

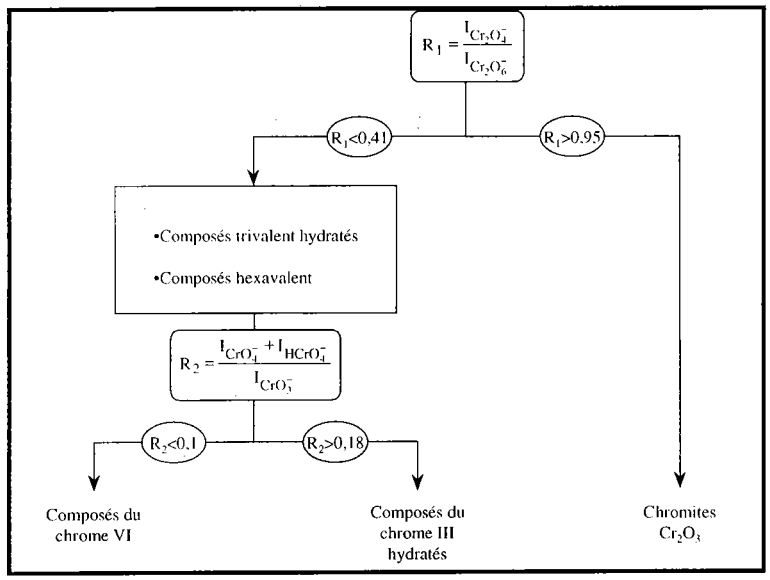


Figure VI-7 : Diagramme de différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome par FTICRMS à 355 nm (en prenant en compte les moyennes).

VI-2-6 Conclusion

Si l'on compare maintenant notre méthodologie, à celle établie en TOF-LMMS par Poitevin *et al.* [9], il apparaît certaines différences. En effet, de part son abondance l'ion CrO_2^- avait été inclus dans cette méthodologie, qui reposait en grande partie sur l'étude des ions de première génération. Les phénomènes particuliers prenant place au cœur de la chambre de la microsonde laser FTICRMS, en particulier l'instabilité de l'ion CrO_2^-, nous obligent donc à mettre sur pied une méthodologie foncièrement différente. D'autre part, le protocole d'analyse établi est plus simple et plus précis. Il ne repose en effet que sur le calcul de deux rapports d'intensité et a été établi sur une base beaucoup plus large de composé de référence. Un meilleur contrôle de l'irradiance déposée sur l'échantillon dans une expérience FTICRMS ajoute encore à la robustesse de la méthode.

VI-3 Etude de l'influence sur la méthodologie proposée d'espèces susceptibles d'être présentes dans des échantillons complexes.

Nous allons évaluer dans cette partie de l'étude l'influence que pourrait avoir un certain nombre de composés sur les rapports R_1 et R_2 assurant la différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome. Les composés que nous avons retenus correspondent à ceux que nous serions susceptibles de trouver dans des matrices polyphasiques complexes et

ont été déterminé par l'étude de plusieurs de ces matrices à l'aide des techniques classiques de caractérisation physique. La grande diversité des processus ayant lieu lors de l'ablation/ionisation laser nous conduit en effet à considérer la possibilité d'une altération de la relation entre les rapports R_1, respectivement R_2 et la nature du composé chromé étudié.

La caractérisation de ces matrices minérales a été effectuée dans le cadre de la collaboration entre l'université de Metz et la société Ugine-Savoie au centre de recherche d'Ugine (CRU)

VI-3-1 Caractérisation de trois matrices minérales complexes (poussières polyphasiques)

Ces trois échantillons sont issus de trois zones différentes d'un même site industriel. Elles seront notées poussières 1, 2 et 3. Ces trois lots de poussières vont être soumis à différentes analyses chimiques et physiques afin de nous donner des informations chimiques précises :

- Tout d'abord, la fluorescence X va nous permettre de déterminer la composition élémentaire et ainsi d'avoir une idée plus précise des éléments chimiques en présence.
- La diffraction des rayons X quant à elle, nous informera sur les principales structures présentes.
- Des renseignements granulométriques pourront nous être fournis par les microscopies électroniques à balayage et en transmission. L'analyse des rayons X permettra pour les deux types de microscopies électroniques, la détermination des éléments en présence au niveau particulaire.
- Enfin, une information topographique et morphologique sera accessible par MEB en électrons secondaires La diffraction des électrons effectuée en MET nous permettra, quant à elle, d'accéder au niveau particulaire, à des indications structurales.

VI-3-1-1 Analyse des poussières par fluorescence X

Effectuées sur les différents types de poussières, elles révèlent la présence de zinc, fer, chrome, calcium, nickel, silicium, manganèse, soufre, aluminium, plomb, magnésium,

potassium, chlore, cuivre, carbone, titane, zirconium et phosphore dans les trois poussières 1, 2 et 3 et ce dans des proportions variables.

Si le fer, le zinc, le chrome et le calcium sont les composés majoritaires au niveau des poussières 1, le silicium, le potassium, le chlore, le manganèse, le plomb, le nickel et le magnésium sont également présents de manière significative alors que les autres composés cités plus haut ne sont présents qu'à l'état de traces.

La composition des poussières 2 est très proche de celle des poussières 1 avec toutefois un taux plus élevé en potassium et en chlore et une quantité moindre de magnésium.

Les poussières 3 diffèrent très nettement de la composition des deux premières, par la présence plus importante de chrome, de manganèse et de nickel, par un taux de zinc beaucoup plus faible et par la quasi disparition du potassium, du chlore, du plomb et du magnésium.

VI-3-1-2 Analyse par diffraction des rayons X

La présence de différentes structures a pu être observée sur les trois lots de poussières (tableau VI-6). Il faut noter cependant que les spectres de diffraction des poussières 1 et 2 sont très semblables avec toutefois en apparence, une plus grande quantité de zincite au sein des premières (figure VI-8-a et VI-8-b).

A l'inverse, figure VI-8-c, le spectre de diffraction des poussières 3 laisse apparaître une très forte proportion de composés ayant une structure type M_3O_4. La part de composés type zincite peut, quant à elle, être considérée comme faible.

Tableau VI-6 : Mise en évidence par diffraction des rayons X des principales structures présentes dans les poussières étudiées

Structure ou nature	Poussières 1	Poussières 2	Poussières 3
Type M_3O_4	X	X	X
Type KCl	X	X	
ZnO	X	X	X

Les composés de types M_3O_4 correspondent à des spinelles ou peuvent intervenir un nombre important d'éléments chimiques : le fer, le chrome, le nickel, le manganèse, le zinc bien sûr mais aussi le calcium ou le magnésium.

Les faibles variations des distances interréticulaires d_{hkl}, pour une même famille de plan (hkl) lorsque l'on passe d'un composé spinelle à un autre ne permettent pas de les distinguer par diffraction des rayons X, ni par diffraction électronique.

La présence de chlore et de potassium mise en évidence dans l'analyse par fluorescence X, nous laisse à penser que le composé adoptant une structure type KCl est bel et bien le chlorure de potassium.

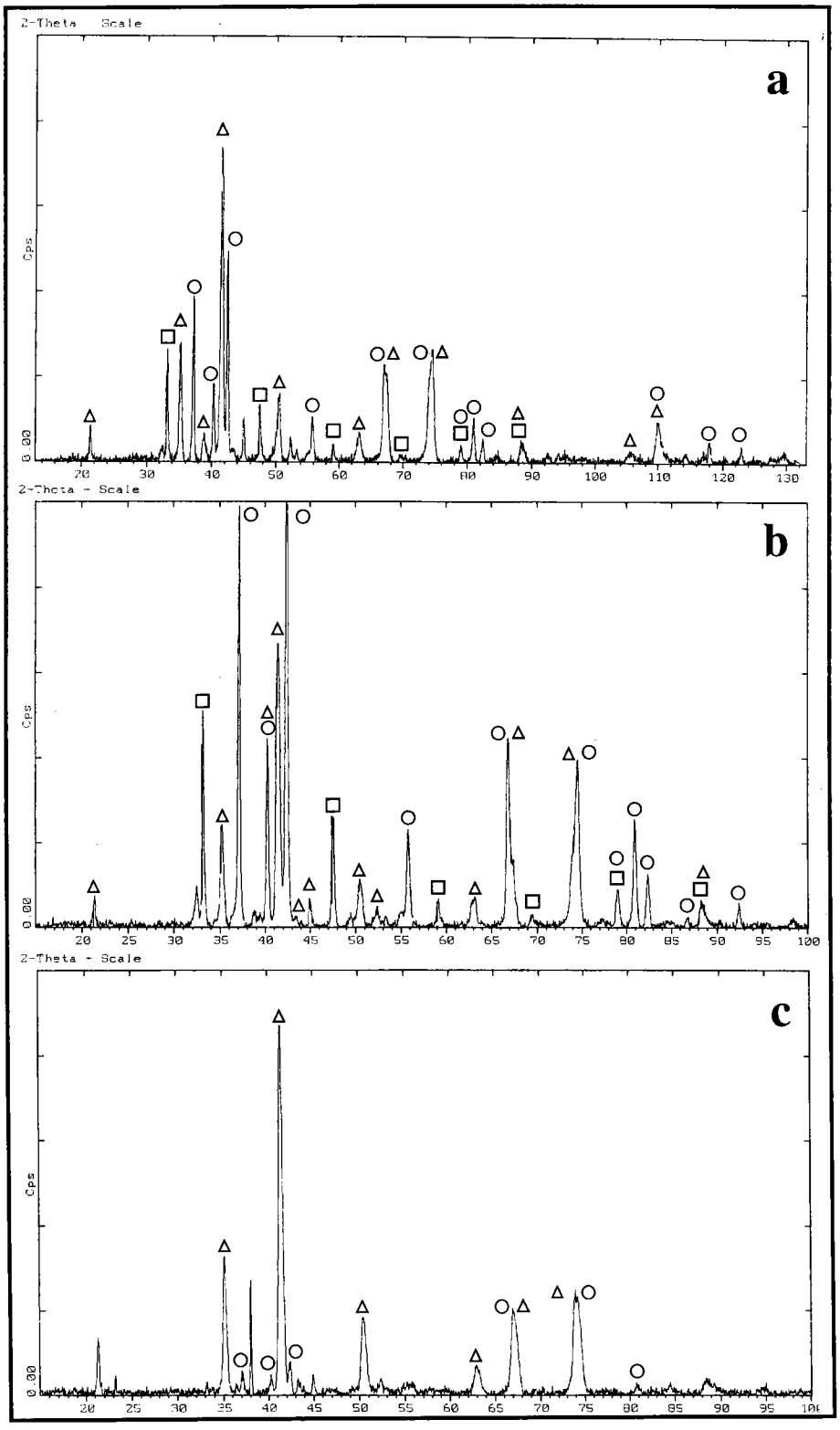


Figure VI-8 : Analyse par diffraction des rayons X des poussières 1 (a), 2 (b) et 3 (c), mise en évidence de structures type KCl □, type ZnO ○ et type M_3O_4 △.

VI-3-1-3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Ces analyses portent sur les trois lots de poussières 1, 2 et 3. Pour des raisons pratiques, elles ont été enrobées dans des Bakélites ou dans une résine époxy. Les méthodes de préparation sont répertoriées dans le tableau VI-7.

Tableau VI-7 : Type d'échantillonnage effectué sur les poussières étudiées

Poussières	Bakélite verte	Polissage	Bakélite cuivre	Polissage	Résine époxy	Polissage
1	X	Diamant 1µm				
2	X	Diamant 1µm	X	Diamant 6µm	X	Diamant 6µm
3	X	Diamant 1µm				

VI-3-1-3-1 Poussière 1

La diversité des formes et des tailles est ici très importante, de quelques µm, voire quelques dixièmes de µm à des tailles pouvant atteindre plus de 50 µm de diamètre (figure VI-9). Les grains ont des sections très variées, du carré parfait au rond le plus régulier. Les plus grosses apparaissant le plus souvent polyphasées, sont celles qui présentent également les contours les plus irréguliers.

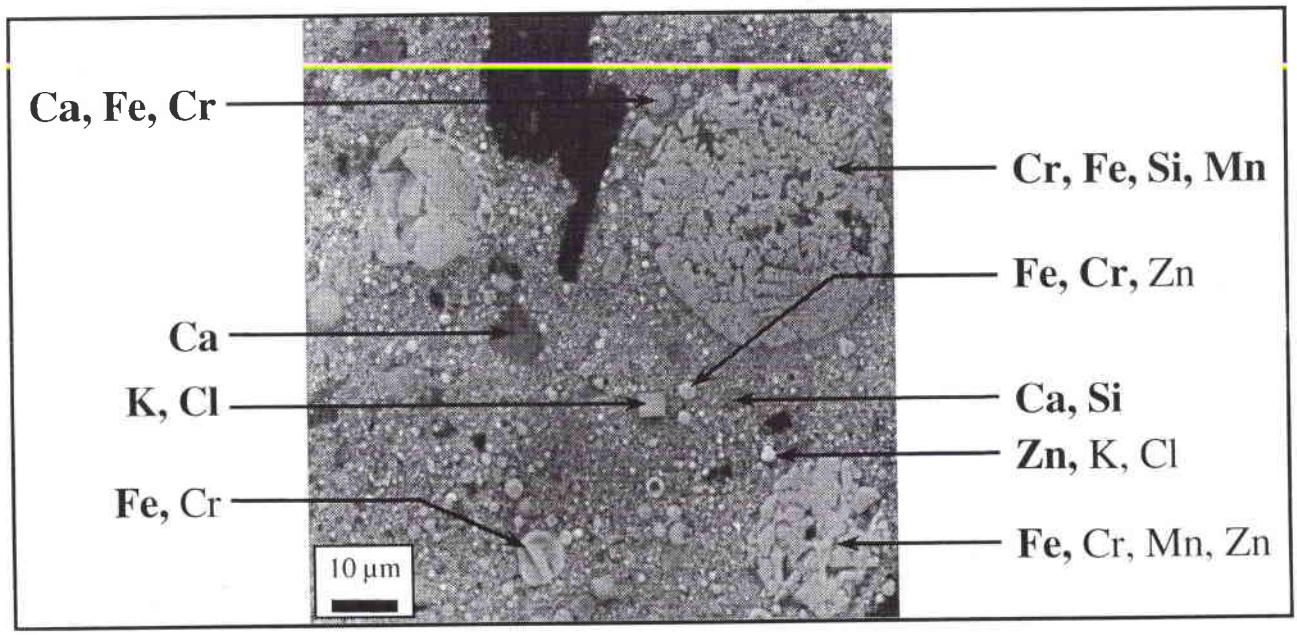


Figure VI-9 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés du lot de poussières 1.

La composition des poussières est très variable, on peut cependant les classer en plusieurs groupes :

- Particules contenant du fer, du chrome, du manganèse et du zinc en proportions variables ;
- Particules contenant presque exclusivement un élément (calcium, fer, zinc) avec quelques impuretés ;
- Particules contenant presque exclusivement du silicium et du calcium (probablement sous forme de silicates mono-, bi ou tri calcique) ;
- Particules ne contenant que du calcium certainement sous forme de CaO.
- Particules de chlorure de potassium pratiquement pur.

VI-3-1-3-2 Poussière 2

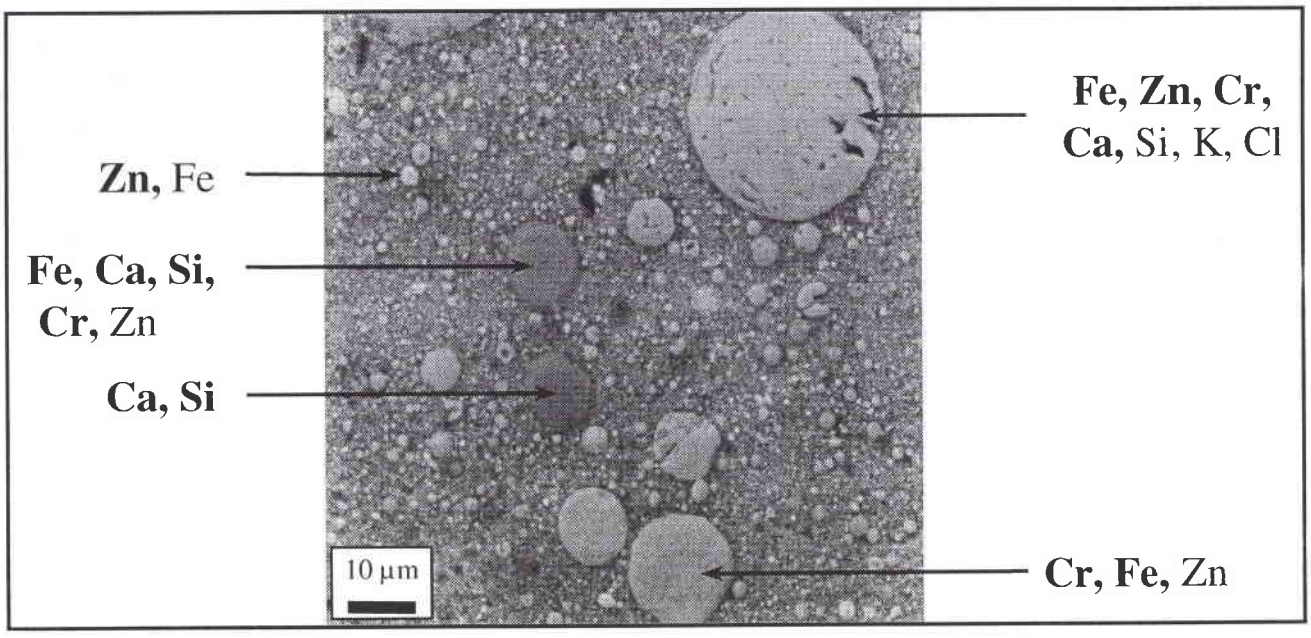


Figure VI-10 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés du lot de poussières 2.

De dimensions légèrement plus modestes, les particules n'excèdent pas une quarantaine de micromètres, elles ont également des formes plus arrondies, aucune particule anguleuse n'a été observée (figure VI-10). Cependant, la composition chimique de ces particules est très voisine de celle des particules de poussière 1.

Aucune particule de chlorure de potassium n'a pu être mise en évidence De section rectangulaire, elles sont cependant facilement repérables lorsqu'elles sont présentes (voir les poussières 1).

VI-3-1-3-3 Poussière 3

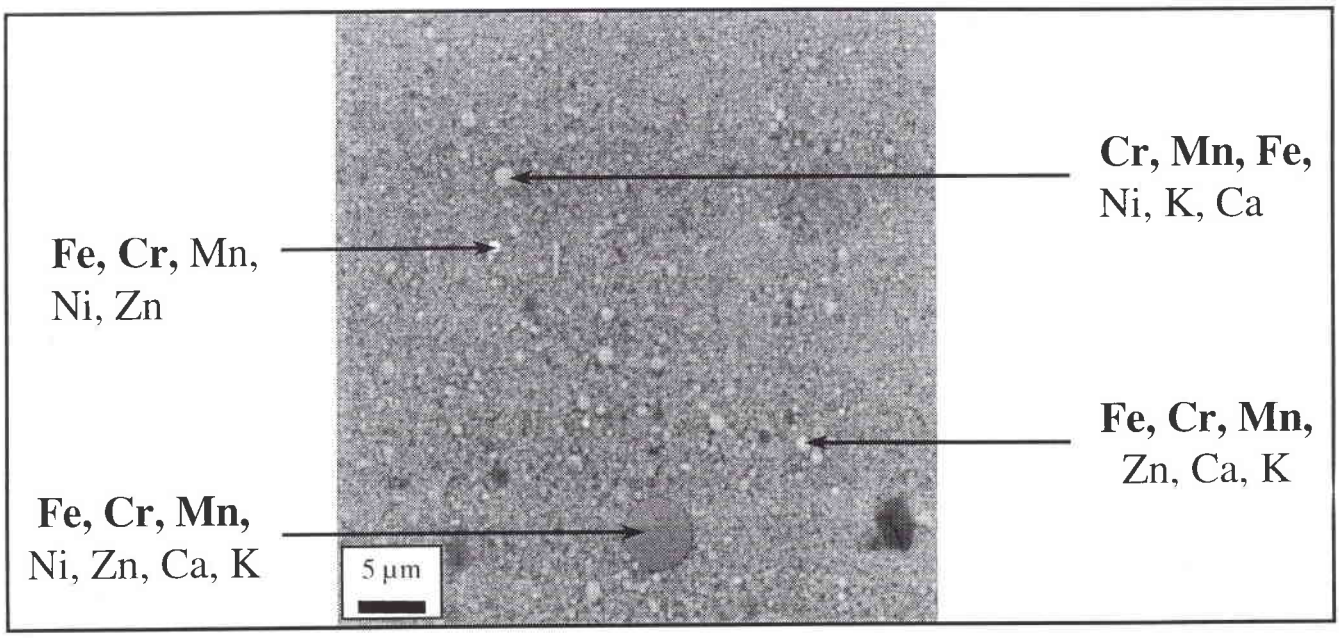


Figure VI-11 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés du lot de poussières 3.

De taille nettement plus faible que les particules de poussières 1 ou 2, les grains n'excèdent pas 5 µm et sont de manière générale de section circulaire (figure VI-11). Leur composition est relativement homogène. Seules des particules contenant simultanément du fer, du chrome, du zinc et du manganèse à des teneurs plus ou moins importantes ont été mises en évidence.

VI-3-1-3-4 Etude de l'influence de la préparation dans l'analyse MEB.

Cette partie de l'étude a porté sur la comparaison des méthodes de préparation (enrobage des poussières) retenues dans l'analyse de la poussière 2.

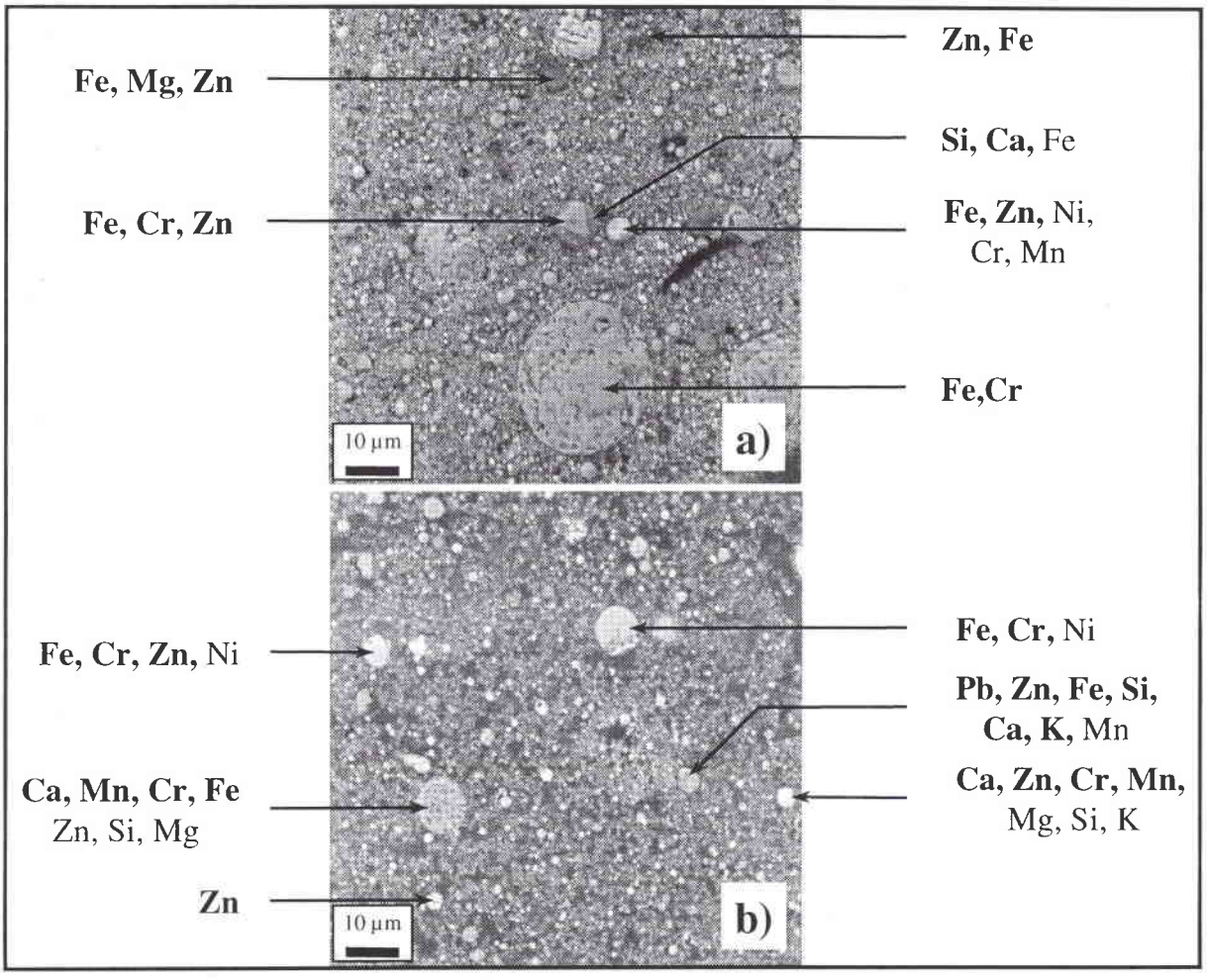


Figure VI-12 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés du lot de poussières 2 incluses dans une bakélite dopé en cuivre (a) ou dans une résine epoxy (b).

La première est celle utilisée classiquement : on utilise une Bakélite de couleur verte dans laquelle sont enrobées les particules de poussière. Un polissage avec une pâte diamant 1 µm termine la préparation. L'observation faite consiste en l'étude de la section des particules.

Le second mode de préparation utilise une Bakélite enrichie en cuivre, plus conducteur. L'échantillon permet d'éliminer les effets de charge en offrant aux électrons la possibilité de s'écouler vers la terre. Le polissage est effectué avec une pâte diamant 6 µm.

Enfin, la dernière préparation, a été réalisée par enrobage dans une résine époxy. Le caractère non conducteur de ce composé nous a obligé à métalliser la surface à l'or, l'écoulement des charges étant réalisé à l'aide d'un pont conducteur réalisé en laque d'argent.

Les clichés en électrons rétrodiffusés sont regroupés sur les figures VI-10 et VI-12 a et b.

Les préparations Bakélites sont d'un point de vue morphologique équivalentes, même si l'état de surface de la Bakélite dopée en cuivre est de qualité inférieure à celle de la Bakélite

classique. Ceci peut être le résultat d'un polissage moins prononcé pour la Bakélite cuivre ou d'une moins bonne adhérence des grains à la matrice.
La préparation à base de résine époxy montre une surface plus sombre que les deux autres photographies, ceci étant dû à un enrobage plus intime des particules de poussière par ce matériau. Cependant, peu de grosses particules sont observables, une sédimentation a pu avoir lieu au cours de la polymérisation de la résine et induire une séparation des petites et des grosses particules par décantation.

D'un point de vue composition, les analyses EDX nous montrent une bonne cohérence dans les résultats, même si par exemple, quelques particules originales n'apparaissent que dans un certain type de préparation : présence d'une particule riche en zinc, plomb, fer, chrome et manganèse pour la résine époxy ; particule riche en magnésium, fer et chrome pour la Bakélite cuivre.

Un élément intéressant est à remarquer sur l'analyse des poussières 2 Bakélite dopée en cuivre : on distingue en effet, au centre de la photographie de figure VI-12-a, une particule de section triangulaire et de couleur claire ne renfermant de façon majoritaire, que du chrome, du fer et de zinc. Cette particule est "engluée" dans une structure de section circulaire et de composition complexe qui renferme surtout du calcium, du silicium et du fer. Il semblerait donc, que certaines particules de poussières riches en éléments métalliques soient enrobées par un laitier lors de l'émission de celles-ci.

VI-3-1-4 Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Les analyses de microscopie électronique à transmission ont été menées en suivant deux types de préparation différentes : la méthode dite "de la réplique d'arrachement" et celle des coupes ultramicrotomes.
Les manipulations en microscopie électronique à transmission ont été réalisées sur un microscope (STEM 200 kV, JEOL 2000 FX) à cathode tungstène. Possédant une résolution de 0,14 nm, il permet en mode balayage transmission d'effectuer les opérations suivantes : observations classiques de microscopie électronique en transmission, diffraction des électrons, faisceau convergent, lignes de Kikuchi, balayage en électrons secondaires et transmis.

Le système de microanalyse TRACOR 5500 interfacé au MET permet la microanalyse en dispersion d'énergie (semi-quantitative) avec une résolution de 20 nm et une détection des éléments à partir du sodium.

Les analyses par fluorescence X, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage nous ont montré que les poussières 1 et 2 été très semblables. C'est la raison pour laquelle nous n'étudierons par microscopie électronique à transmission que les poussières 1 et 3.

VI-3-1-4-1 Méthode dite "de la réplique d'arrachement"

Une pointe de spatule de poussière est placée dans 30 ml d'acétone (pour analyse). Le bêcher est alors placé dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes pour permettre la mise en suspension des grains de poussière. La solution obtenue est alors laissée à décanter quelques minutes. Environ 5 ml de la solution surnageante sont alors dilués dans 25 ml d'acétone. On place une nouvelle fois la solution aux ultrasons pendant 5 minutes. Après une rapide décantation, 1 ou 2 ml de solution sont placés dans un petit cristallisoir où l'acétone s'évapore lentement, laissant les particules de poussière se déposer sur le fond du récipient.
Après évaporation totale du solvant, 2 à 5 cm^2 de Bioden (acétyl cellulose, épaisseur 0.034 mm), préalablement trempé dans l'acétone sont déposés sur le fond du cristallisoir. Le passage préalable du film de Bioden à l'acétone permet, par ramollissement puis resolidification du film, de piéger les particules de poussières au sein du polymère.
Après avoir réalisé le dépôt de carbone, de façon classique sur le film obtenu, un fin quadrillage est réalisé sur le film de Bioden - carbone. Plongé dans l'acétone, le film de Bioden est dissout, seuls demeurent de petits carrés de carbone porteurs de poussières : les répliques. Celles ci sont « repêchées » à l'aide de grilles en cuivre 200 mesh.

VI-3-1-4-1-1 Analyse de microscopie électronique à transmission sur les répliques : Poussière 1

Les particules de morphologie possèdent des sections très variées, figure VI-13 : circulaire, triangulaire, hexagonale, carré, en forme de losange ou de bâtonnet.

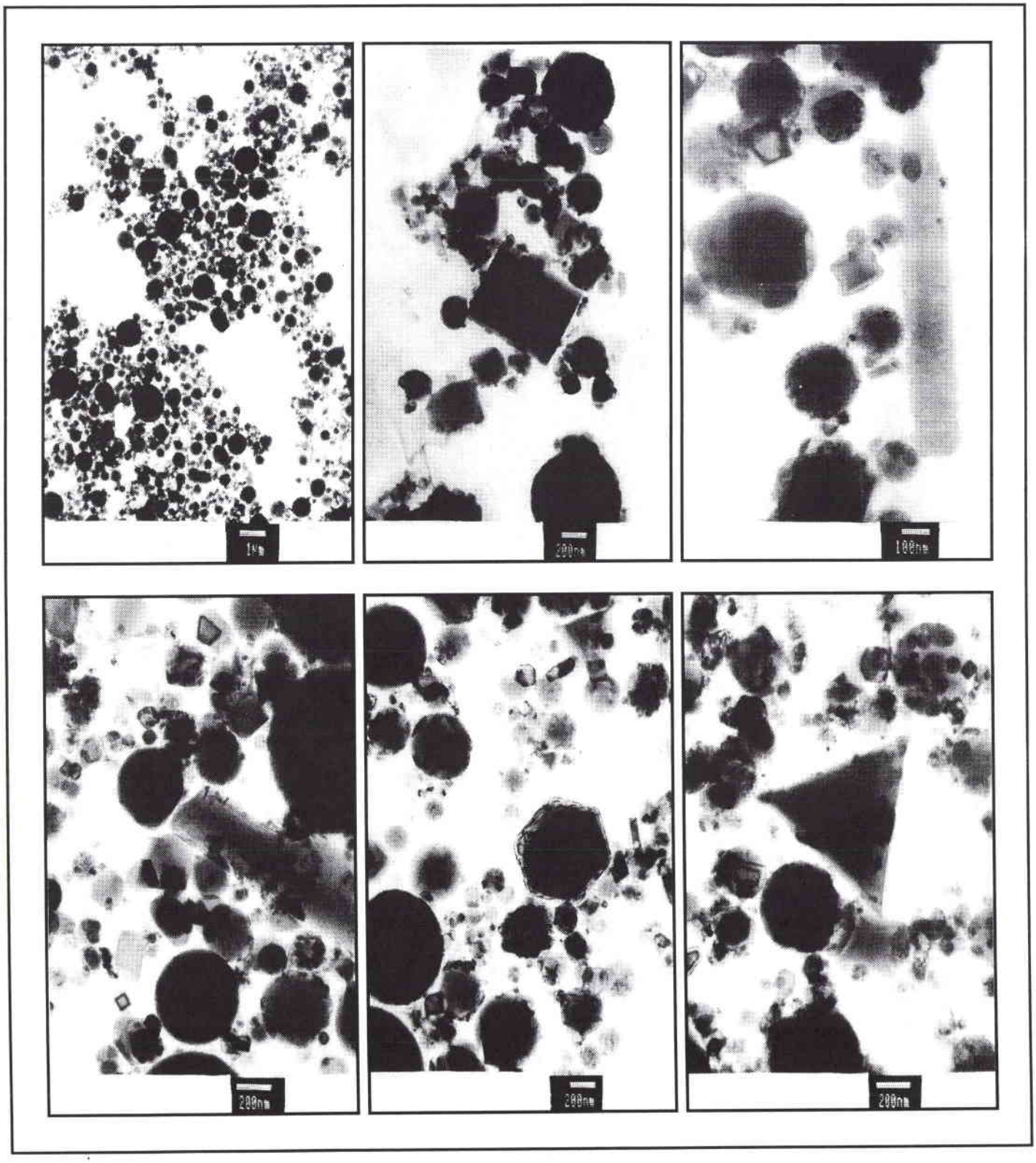


Figure VI-13 : Observation par microscopie électronique à transmission (MET) de poussières du lot n°1.

Par analyse EDX, quatre types de particules sont mises en évidence :

- Celles ne renfermant que du zinc ;
- Quelques particules ne renfermant que du potassium et du chlore vraisemblablement sous forme de chlorure de potassium ;
- Celles contenant de façon majoritaire du silicium, du calcium et du magnésium ;
- Celles composées essentiellement de zinc, de chrome, de calcium, de manganèse et de fer.

La diffraction des électrons dénote la présence de structure type zincite et de composés possédant une structure type M_3O_4.
L'obtention de structure type zincite sur les seules particules ne renfermant que du zinc, nous laisse à penser que l'on est bien en présence d'oxyde de zinc bivalent ZnO.

VI-3-1-4-1-2 Analyse de microscopie électronique à transmission sur les répliques : Poussière 3

Les particules sont essentiellement circulaires ou globulaires même si les compositions chimiques rencontrées sont proches des deux derniers types de particules observées dans l'analyse des poussières du four. Une augmentation de la teneur en nickel est cependant à noter.

VI-3-1-4-2 Coupes ultramicrotomes

Exécutées de façon classique, les coupes ultramicrotomes, réalisées sur les poussières 1, 2 et 3 incluses dans une résine époxy (EPON) sont recueillies sur un bain d'acétone pour limiter les possibles modifications de l'échantillon, en particulier, altération de sa teneur en chrome hexavalent. En effet, solubles dans l'eau ou dans les alcools méthanoïques et éthanoïques de nombreux composés hexavalents pourraient être extraits des coupes pendant l'étape de flottaison.

Dans un premier temps, nous avons débuté l'étude des coupes par une phase exploratoire. Cette étape avait pour but de cataloguer les différentes particules présentes dans les coupes.

La première approche consiste en l'analyse des spectres de fluorescence X en dispersion d'énergie obtenus pour 45 particules des poussières 1 réparties sur 3 séries de coupes et sur 27 particules reparties sur 3 séries de coupes pour les poussières 3. Chaque série de coupes est regroupée sur une seule et même grille de microscopie électronique.

Ces analyses nous permettent de remarquer plusieurs choses : tout d'abord, si l'on s'attarde sur les analyses EDX relatives aux coupes contenant des poussières 3, peu de différences existent entre elles néanmoins deux groupes se dégagent : celui concernant les particules qui ne renferment que des éléments type zinc, fer, chrome, nickel et manganèse ; le deuxième groupe renferme quant à lui, outre ces éléments, d'autres composés comme le calcium, le silicium, le soufre ou le magnésium.
La diversité, dans l'analyse des poussières 1 est tout autre. De forme et de composition très variées plusieurs groupes se dégagent (figure VI-14 à figure VI-17). Il existe des particules :

- très riches en zinc ;
- d'autres similaires à celle rencontrées dans les poussières 3, riches ou pauvres en calcium et silicium ;
- d'autres enfin sont riches en calcium et silicium et très pauvres en éléments métalliques.

De plus, il existe de nombreuses particules pour lesquelles ces différences ne sont pas assez marquées, on ne peut donc pas les classer dans telle ou telle catégorie.

Il est également bon de noter que certaines particules présentent des distributions en éléments très discriminantes : riches en éléments métalliques en leur centre, les quantités de silicium et de calcium augmentent lorsqu'on se place à la périphérie de la particule. De bons exemples sont donnés sur la figure VI-17 : des particules de poussières semblent donc enrobés par du laitier, résultat mis en évidence auparavant dans l'étude MEB des poussières 2 enrobées dans la Bakélite cuivre (cf. page 294).

La diversité et la difficulté d'identification des composés présents nous a poussé à nous consacrer tout d'abord, à l'étude d'un seul lot de poussières. De part la richesse des structures observées dans la phase exploratoire, c'est le lot de poussières 1 qui a été retenu. L'étude a consisté en l'examen de 45 particules.

La stratégie d'identification a été la suivante : après l'examen préliminaire du cliché de diffraction obtenu qui nous permet de déterminer la structure du composé au sein de la particule, nous examinons les résultats de l'analyse EDX. Des hypothèses quant à la présence de tel ou tel composé sont alors formulées, le dépouillement des clichés de diffraction électronique nous permettant d'infirmer ou de confirmer les hypothèses émises.

VI-3-1-5 Conclusion

La combinaison des informations structure et analyse élémentaire nous a permis d'attribuer à un certain nombre de particules une nature chimique particulière.
Les observations en diffraction électronique, en diffraction des rayons X, en microscopie à balayage et en analyse EDX nous permettent de proposer une première classification des poussières en présence :

- particules de structure ZnO qui sont purement de la zincite (figure VI-14) ;

- particules de structure type spinelle M_3O_4 à savoir : MO,M'_2O_3 (M et M' désignant respectivement un métal bivalent et un métal trivalent pouvant être identiques).
  Plusieurs éléments peuvent entrer dans la composition d'un spinelle. On peut donner la formule générale : $(Zn_x, Mn_y, Ni_z, Fe_r, Mg_{1-x-y-z-r})O$, $(Cr_\alpha, Mn_\beta, Fe_{1-\alpha-\beta})_2O_3$ (figures VI-15 à VI-17) ;
  Contrairement aux particules de zincite où le zinc est très largement majoritaire, l'analyse EDX montre la variété des éléments présents dans les particules.
  Grâce à la détermination par EDX des éléments majoritaires, il est possible d'attribuer à ces particules, avec la réserve des éléments minoritaires venant en substitution, des natures chimiques proches de composés tels que : $ZnFe_2O_4$; $FeCr_2O_4$; $MnFe_2O_4$, Mn_3O_4 et Zn_2MnO_4 ;

- un grand nombre de particule biphasées constituées d'un noyau spinelle noyé dans une gangue riche en silicium et en calcium (figure VI-17) ;

- particules de type KCl dans les poussières 1 et 2.

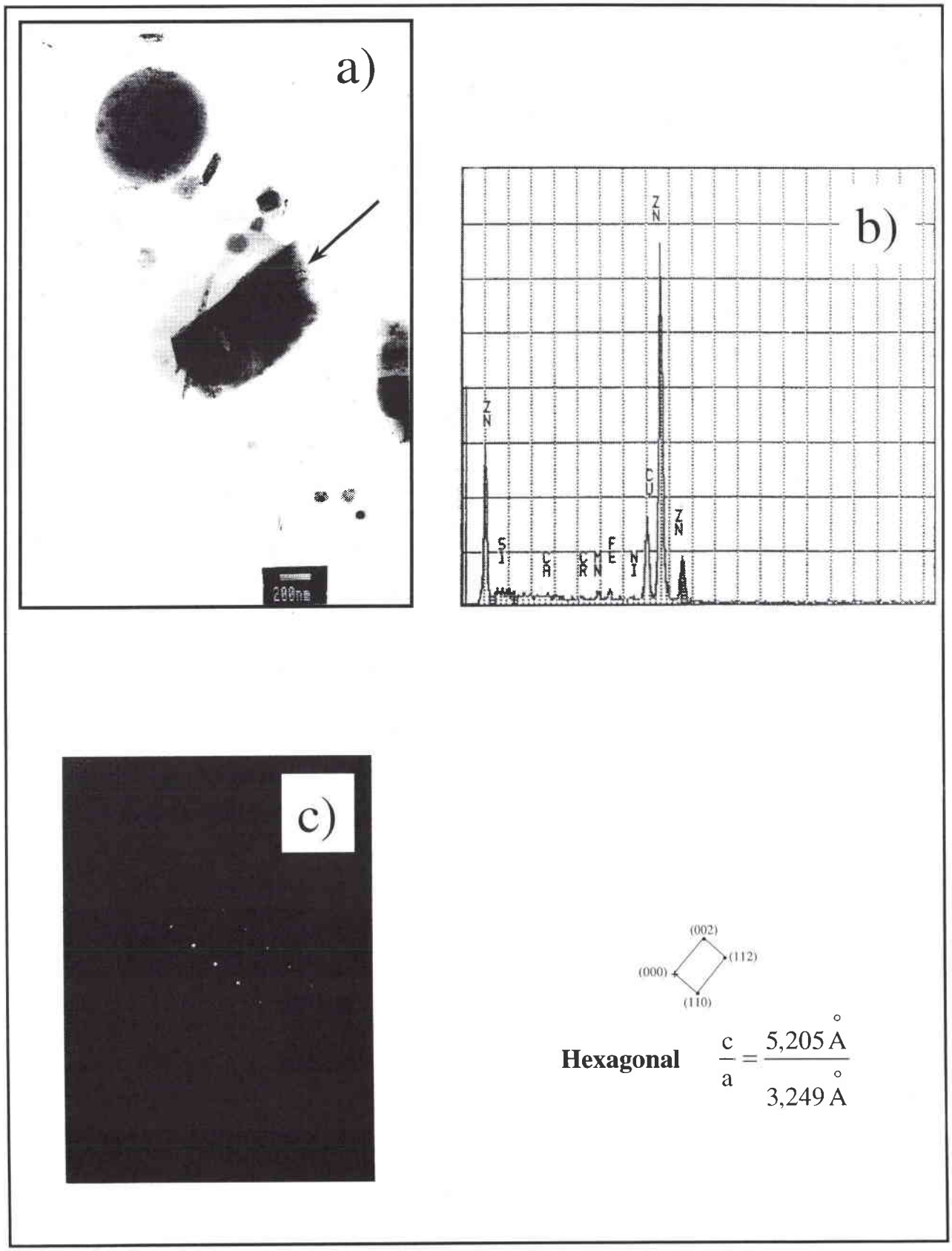


Figure VI-14 : Identification à l'aide des analyses MET d'une particule de zincite ZnO. Observation par microscopie électronique à transmission (a), analyse EDX (b) et par diffraction des électrons (c).

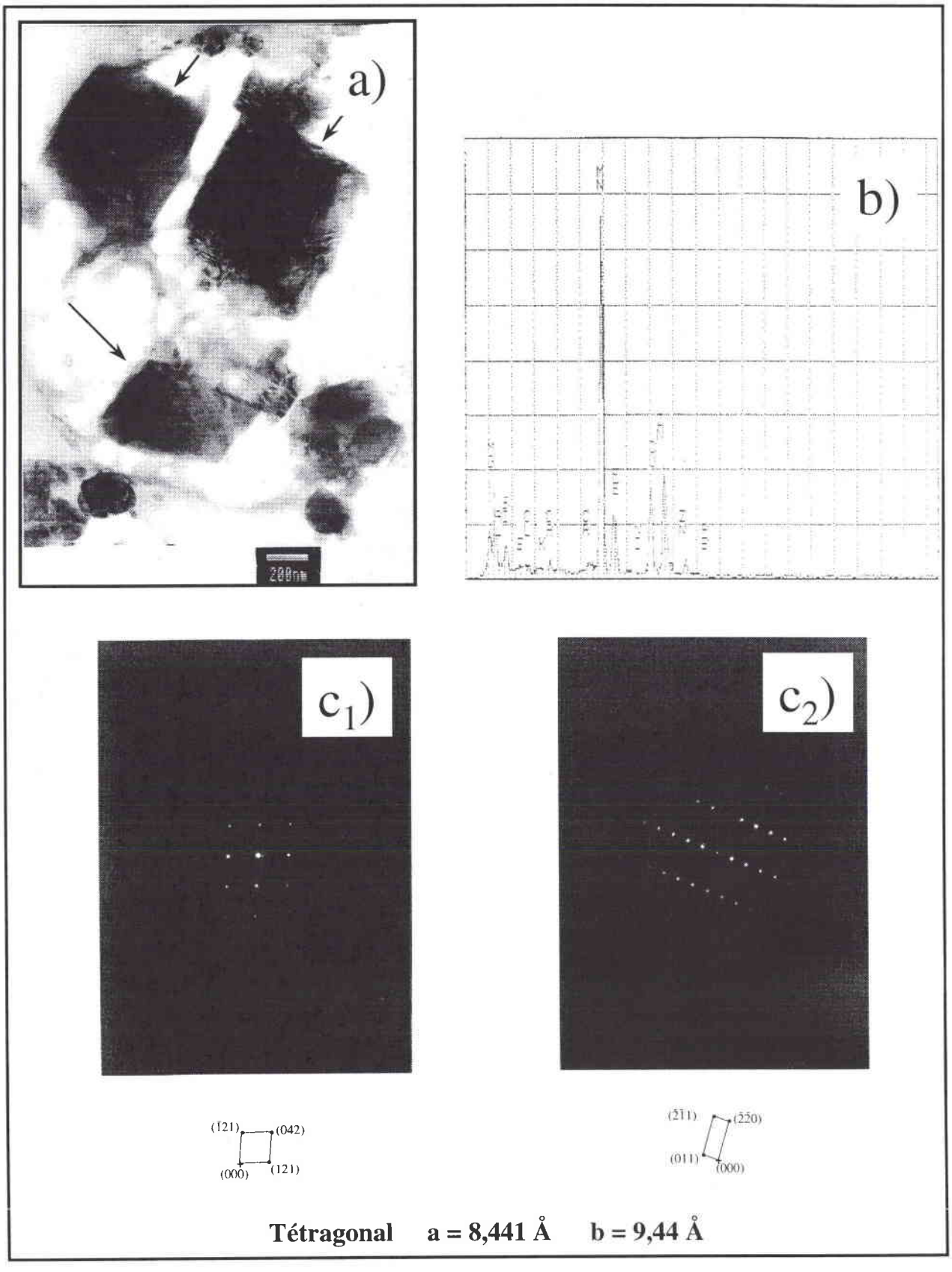


Figure VI-15 : Identification à l'aide des analyses MET d'une particule de Mn_3O_4. Observation par microscopie électronique à transmission (a), analyse EDX (b) et par diffraction des électrons (c).

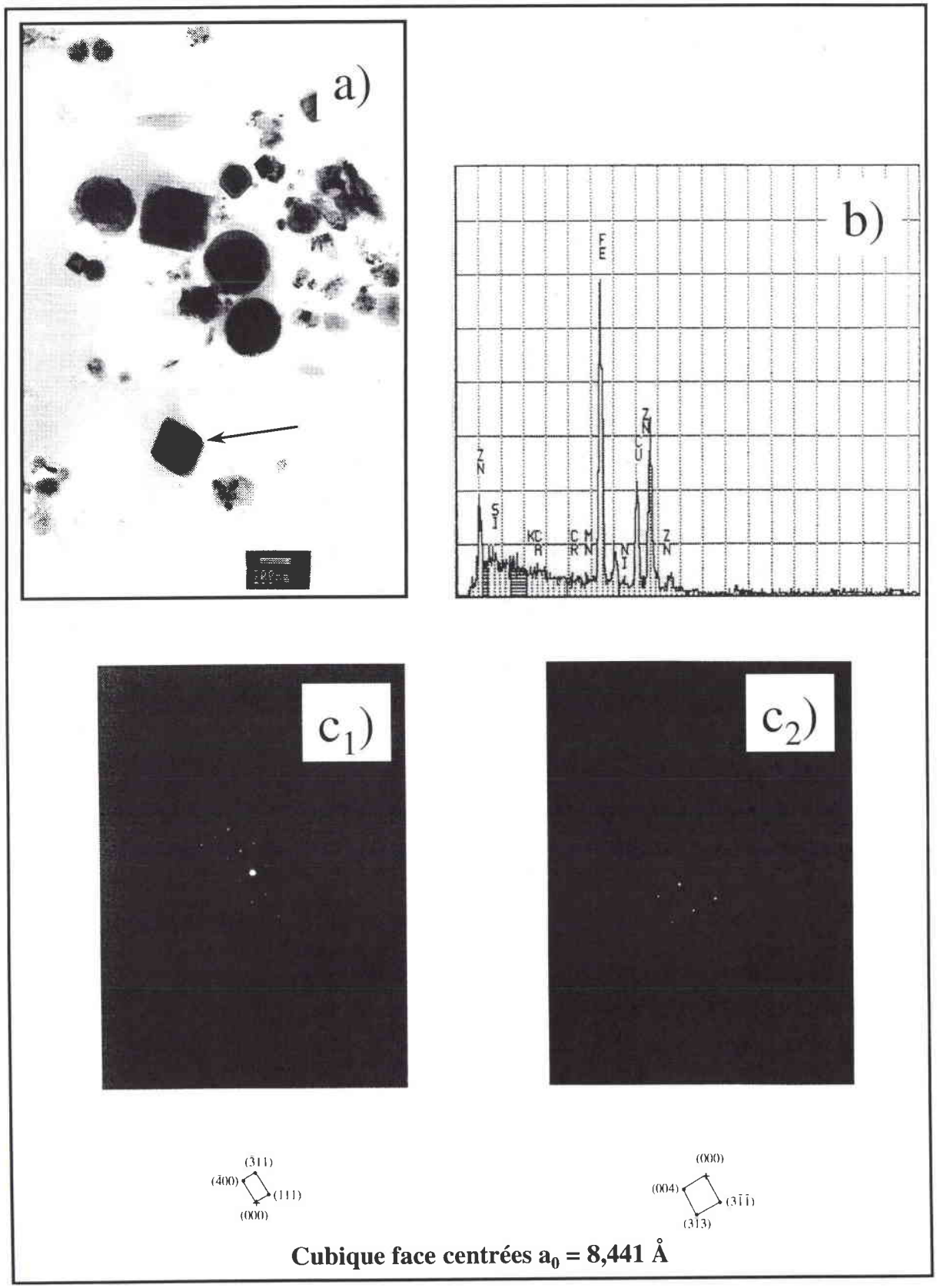


Figure VI-16 : Identification à l'aide des analyses MET d'une particule $ZnFe_2O_4$. Observation par microscopie électronique à transmission (a), analyse EDX (b) et par diffraction des électrons (c).

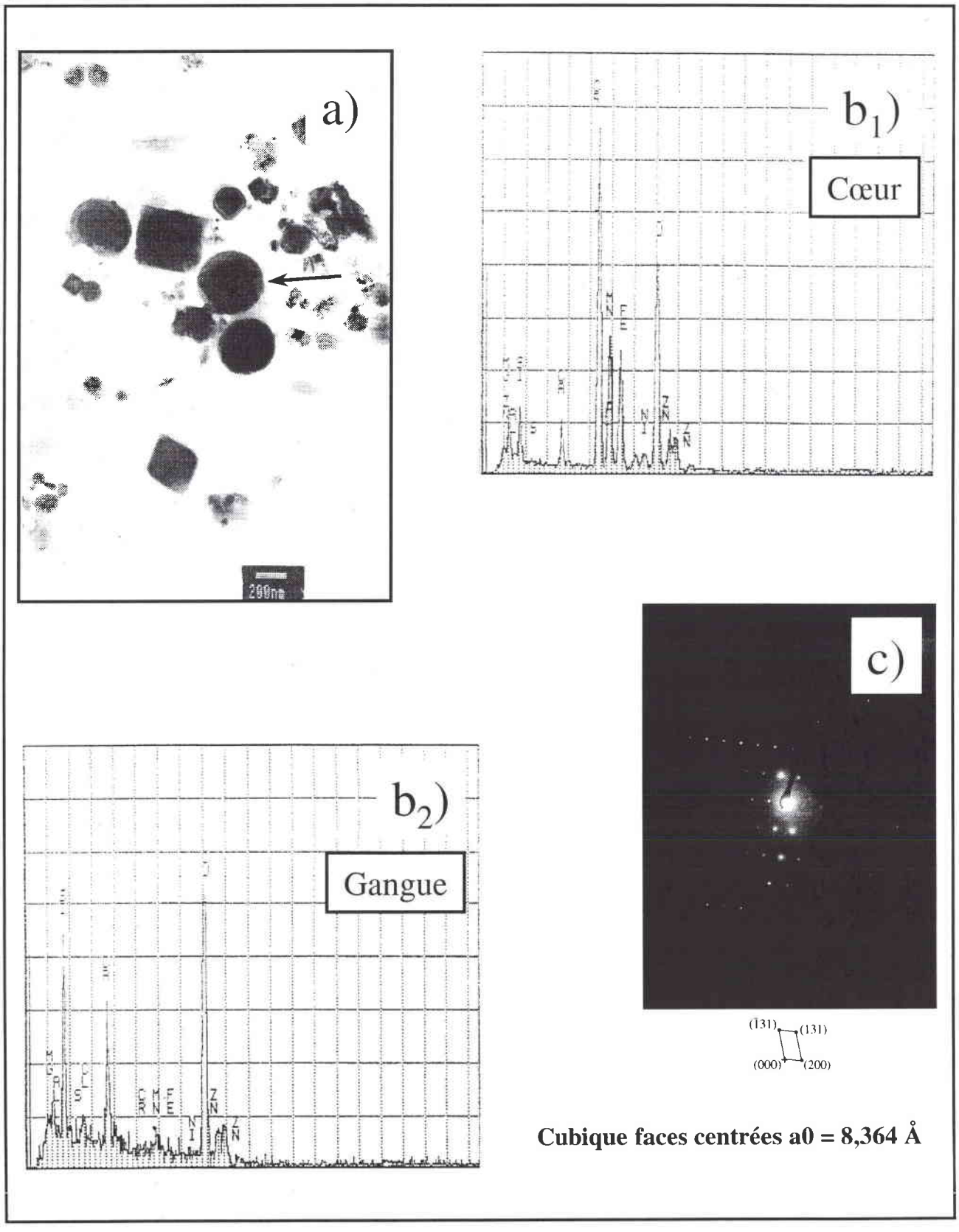


Figure VI-17 : Identification à l'aide des analyses MET d'une particule de $FeCr_2O_4$ entourée d'une gangue riche en silicium et en calcium. Observation par microscopie électronique à transmission (a), analyse EDX (b) et par diffraction des électrons (c).

En conclusion, de l'ensemble des résultats observés lors de la caractérisation de ces trois lots de poussières, par les techniques physiques et physico-chimiques classiques, il apparaît clairement qu'une des matrices complexes que nous serons amenés à étudier à l'avenir est essentiellement constituée d'oxyde de zinc ZnO, d'oxyde de calcium CaO, d'oxyde de silicium SiO_2 et de spinelles MO,M'_2O_3. Parmi celle-ci et au vue de la richesse en fer des poussières analysées on trouve la magnétite Fe_3O_4. Ce sont donc ces quatre composés que nous avons retenus pour étudier leur influence sur les empreintes spectrales des composés chromés de référence. Cependant, le champ magnétique présent au sein du spectromètre de masse FTICR rend délicate l'analyse de composés magnétiques. C'est la raison pour laquelle, l'hématite Fe_2O_3 sera préférée à la magnétite Fe_3O_4.

VI-3-2 Influence des oxydes de calcium, de silicium de fer trivalent et de zinc sur l'organigramme de différenciation établi

L'étude préalable de trois matrices minérales complexes nous permet désormais d'aborder avec le plus grand soin l'étude de l'influence de différents oxydes présents en leur sein sur l'organigramme de spéciation proposé.

Avant de procéder à des mélanges binaires entre différents composés du chrome et les oxydes CaO, SiO_2, Fe_2O_3 et ZnO, il convient au préalable de déterminer l'empreinte spectrale de ces composés purs en ions positifs et négatifs. Pour les oxydes de fer et de zinc, on se reportera au chapitre V, paragraphe V-5-2.

VI-3-2-1 Analyse des oxydes purs

VI-3-2-1-1 Analyse de l'oxyde de calcium CaO

L'analyse de cet oxyde en mode de détection positif conduit à la formation de trois familles d'agrégats : $Ca(CaO)_n^+$; $CaO(CaO)_n^+$ et $CaOH(CaO)_n^+$ (figure VI-18). Nous pouvons remarquer que ces familles étaient déjà présentes dans l'analyse du chromate de calcium. Alors que dans ce cas, n ne dépasse que rarement 4 dans le cadre de l'analyse de l'oxyde pur, n peut atteindre 6 en ce qui concerne les ions protonés et seulement 4 pour les ions $Ca(CaO)_n^+$ et $CaO(CaO)_n^+$. Ces analyses sont conformes à celles de la bibliographie [14].

En mode de détection négatif, aucun ion n'a pu être mis en évidence.

La couche de valence 3s du calcium étant remplie, les considérations qui nous ont permis d'expliquer l'absence d'ions négatifs dans l'étude de l'oxyde de zinc ZnO peuvent, à nouveau, être ici invoquées.

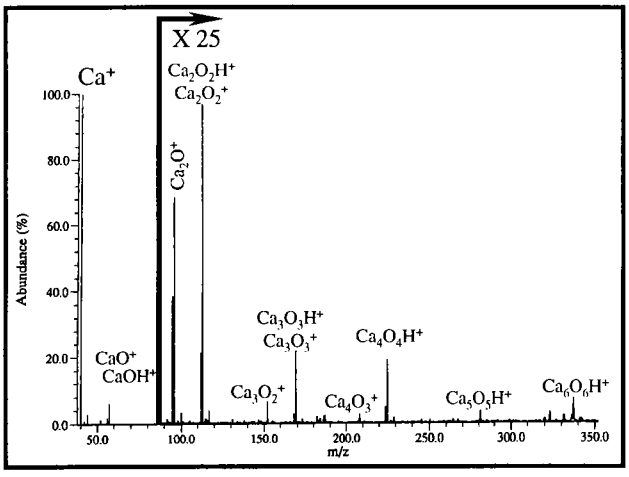


Figure VI-18 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs de l'oxyde de calcium.

VI-3-2-1-2 Analyse de l'oxyde de silicium SiO_2

L'analyse de la silice par spectrométrie de masse à transformée de Fourier à $\lambda = 355$ nm d'onde ne conduit à une empreinte spectrale importante que dans une gamme restreinte d'irradiance autour de 10^9 W/cm^2 tant en mode de détection positif que négatif.

En ions positifs, figure VI-19-a, seuls trois ions sont détectés : Si^+, SiO^+ et $SiOH^+$, ce dernier étant vraisemblablement le résultat de réactions ion molécule entre les espèces silicées et les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'échantillon.

En mode détection négatif, l'empreinte est beaucoup plus riche (figure VI-19-b). Trois familles se dégagent : $(SiO_2)_nSiO_2^-$ (n = 0-3) ; $(SiO_2)_nSiO_3^-$ (n = 0-3) et $(SiO_2)_nHSiO_3^-$ (n = 0-8).

Comme en mode de détection positif, cette dernière famille pourrait venir de réactions ion molécule au sein du plasma induit par ablation laser.

Qu'il s'agisse des résultats obtenus en ions positifs ou négatifs, les observations effectuées sont conformes à celles de Lafargue *et al.* [15] réalisées sur différents gels de silice.

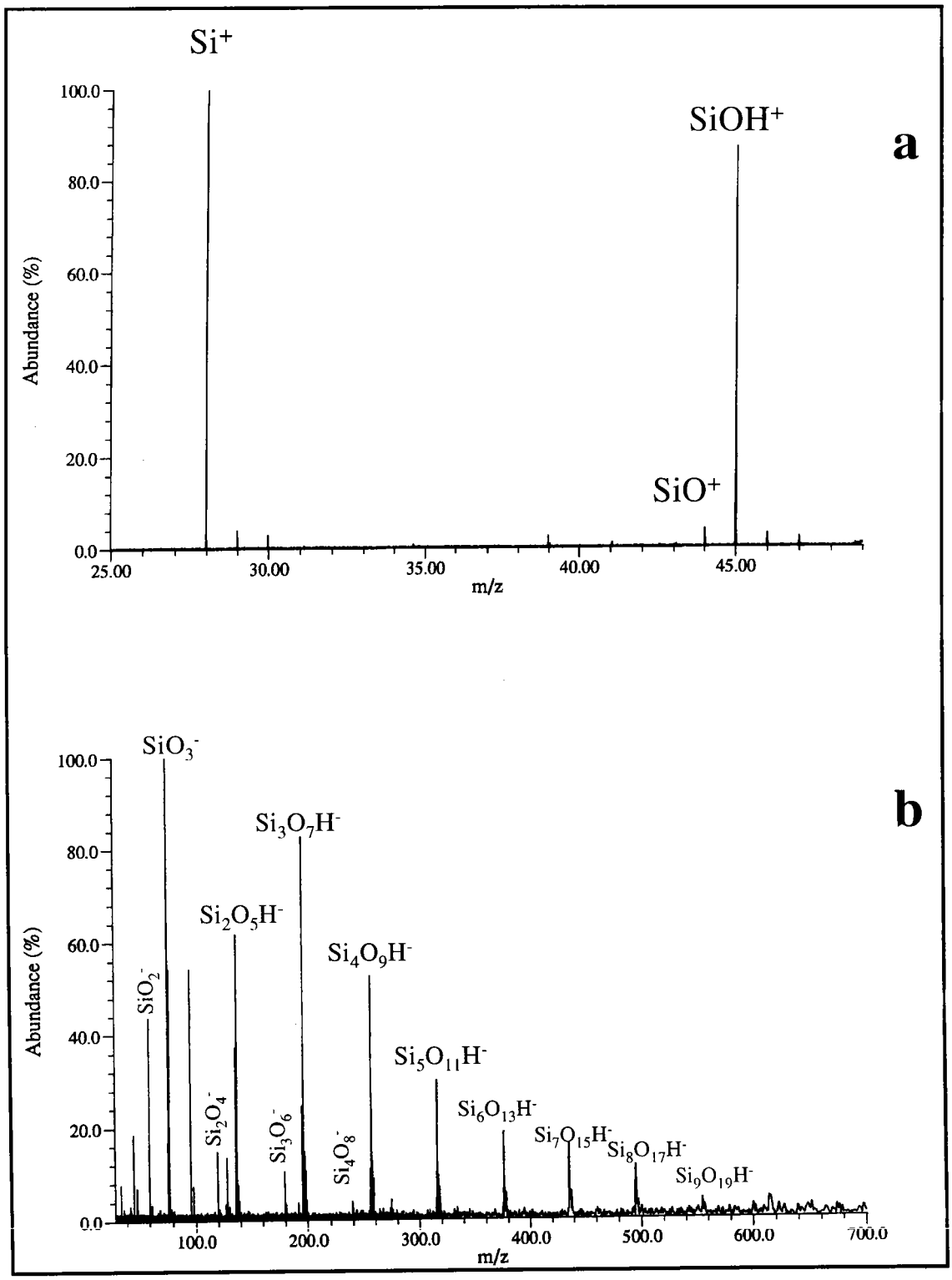


Figure VI-19 : Empreinte spectrale FTICRMS de l'oxyde de silicium SiO_2 en ions positifs (a) et négatifs (b).

VI-3-2-2 Etude des mélanges binaires : oxyde – composé chromé

Ces travaux ont pour objet d'étudier l'évolution des signatures des composés de référence en présence d'oxydes exempts de chrome, lorsque ces mélanges binaires oxyde–composé chromé sont étudiés à l'aide de la séquence de différenciation qui a été définie au paragraphe VI-2-3.

L'organigramme de différenciation (paragraphe VI-2-5) est basé sur le calcul des rapports d'intensité R_1 et R_2. Il est intéressant de voir s'il existe une évolution de ces rapports lorsque l'on effectue un ajout d'oxyde exempt de chrome dans le mélange. Cette évolution est étudiée en fonction de la nature de l'oxyde ajouté et du rapport massique composé chromé–oxyde exempt de chrome.

VI-3-2-2-1 Mélanges étudiés

Les quatre oxydes retenus dans le cadre de ces études sont : l'oxyde de calcium, l'oxyde de zinc, la silice et l'oxyde ferrique. Les composés chromés retenus sont, quant à eux :

- K_2CrO_4
- $CaCrO_4$
- $MgCrO_4,5H_2O$
- $Zn_2(OH)_2CrO_4$
- Cr_2O_3
- $FeCr_2O_4$
- $ZnCr_2O_4$
- $Cr_2(SO_4)_3,nH_2O$

Il n'est en effet pas nécessaire d'étudier l'ensemble des composés de référence, de nombreux standards adoptant des comportements similaires nous permettent de n'en retenir qu'une partie. L'ensemble des mélanges étudiés est regroupé dans le tableau VI-8.

Tableau VI-8 : Pourcentage de composés chromés entrant dans la constitution des mélanges binaires étudiés à l'aide de la séquence standard FTICRMS.

	ZnO	SiO_2	CaO	Fe_2O_3
K_2CrO_4	25	25	25	25
$CaCrO_4$	25	5-10-15-25-50	-	25
Cr_2O_3	25	25	25	25
$FeCr_2O_4$	25	5-10-15-25-50	10-25-50	-
$ZnCr_2O_4$	-	25	25	25
$Cr_2(SO_4)_3,nH_2O$	25	25	-	-
$MgCrO_4$	-	25	-	-
$Zn_2(OH)_2CrO_4$	-	25	-	-

Les 31 pastilles relatives à cette partie de l'étude ont été confectionnées selon un protocole expérimental invariant.

Chacun des deux composés est pesé avec une précision de ± 0.1mg de manière à obtenir finalement une pastille de 200 mg.

Les deux constituants du mélange sont alors broyés soigneusement pendant 15 minutes dans un mortier en agate avant d'être conditionnés en pastille sous une pression de 3t/cm^2 pendant 15 minutes.

Pastilleuse et mortier en agate sont, après chaque utilisation, soigneusement nettoyés avant d'être mis dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes, pour en assurer un parfait nettoyage.

VI-3-2-2-2 Résultats et discussion

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau VI-9. Les valeurs des rapports R_1 et R_2 correspondent à la moyenne de 20 expériences FTICRMS relatives chacune à l'accumulation de 100 tirs laser.

Tableau VI-9 : Calcul des rapports R_1 et R_2 obtenus dans l'étude des mélanges binaires étudiés à l'aide de la séquence standard FTICRMS.

		Standard	CaO			Fe_2O_3	ZnO
			10	25	50	25	25
K_2CrO_4	R_1	0 ± 0	—	0 ± 0	—	0 ± 0	0 ± 0
	R_2	0,007 ± 0,002	—	0,04 ± 0,02	—	0,004 ± 0,001	0,013 ± 0.005
$MgCrO_4$	R_1	0 ± 0	—	—	—	—	—
	R_2	0,024 ± 0,005	—	—	—	—	—
$CaCrO_4$	R_1	0,11 ± 0,02	—	—	—	0.39 ± 0,14	0,07 ± 0.02
	R_2	0,014 ± 0,003	—	—	—	0,006 ± 0,001	0,05 ± 0,01
$Zn_2(OH)_2CrO_4$	R_1	0 ± 0	—	—	—	—	—
	R_2	0,10 ± 0,03	—	—	—	—	—
Cr_2O_3	R_1	6,0 ± 1,3	—	14,5 ± 3,8	—	0,17 ± 0,03	0,08 ± 0.04
	R_2	0,0016 ± 0,0003	—	0,015 ± 0,003	—	0.005 ± 0.001	0.10 ± 0.01
$FeCr_2O_4$	R_1	2.8 ± 0,8	17,2 ± 3,5	8,8 ± 1,9	6,3 ± 1,5	—	0.10 ± 0.03
	R_2	0,002 ± 0,001	0,013 ± 0,002	0,010 ± 0,004	0,005 ± 0,001	—	0.059 ± 0.003
$ZnCr_2O_4$	R_1	0,95 ± 0,22	—	4,1 ± 1,7	—	0,17 ± 0,06	—
	R_2	0,004 ± 0,002	—	0,019 ± 0,009	—	0,0030 ± 0,0009	—
$Cr_2(SO_4)_3.nH_2O$	R_1	0,20 ± 0,04	—	—	—	—	0 ± 0
	R_2	0,18 ± 0,03	—	—	—	—	0.72 ± 0.2

Tableau VI-9 : (suite)

		Standard	SiO_2				
			5	10	15	25	50
K_2CrO_4	R_1	0 ± 0	—	—	—	0 ± 0	—
	R_2	0.007 ± 0,002	—	—	—	0,005 ± 0,001	—
$MgCrO_4$	R_1	0 ± 0	—	—	—	0,018 ± 0,006	—
	R_2	0.024 ± 0,005	—	—	—	0,047 ± 0,007	—
$CaCrO_4$	R_1	0,11 ± 0,02	0,66 ± 0,15	0,579 ± 0,102	0,46 ± 0,06	0,45 ± 0,08	0,27 ± 0,06
	R_2	0.014 ± 0,003	0,006 ± 0,01	0,009 ± 0,002	0,009 ± 0,001	0,012 ± 0,006	0.006 ± 0.003
$Zn_2(OH)_2CrO_4$	R_1	0 ± 0	—	—	—	0,032 ± 0,006	—
	R_2	0.10 ± 0,03	—	—	—	0,049 ± 0,007	—
Cr_2O_3	R_1	6,0 ± 1,3	—	—	—	13,9 ± 3,2	—
	R_2	0,0016 ± 0,0003	—	—	—	0,005 ± 0,004	—
$FeCr_2O_4$	R_1	2,8 ± 0,8	12,3 ± 3,8	12,2 ± 3,0	8,9 ± 2,2	8,3 ± 1,2	5,5 ± 1,2
	R_2	0,002 ± 0,001	0,004 ± 0,002	0,005 ± 0,01	0,0030 ± 0,0004	0,0020 ± 0,0002	0,0020 ± 0,0005
$ZnCr_2O_4$	R_1	0,95 ± 0,22	—	—	—	3,8 ± 0,5	—
	R_2	0,004 ± 0,002	—	—	—	0,002 ± 0,003	—
$Cr_2(SO_4)_3.nH_2O$	R_1	0,20 ± 0,04	—	—	—	0,15 ± 0,03	—
	R_2	0.18 ± 0,03	—	—	—	0,07 ± 0,02	—

De façon plus synthétique et synoptique, l'évolution des rapports R_1 et R_2 est respectivement présentée sur les figures VI-20 et VI-21.

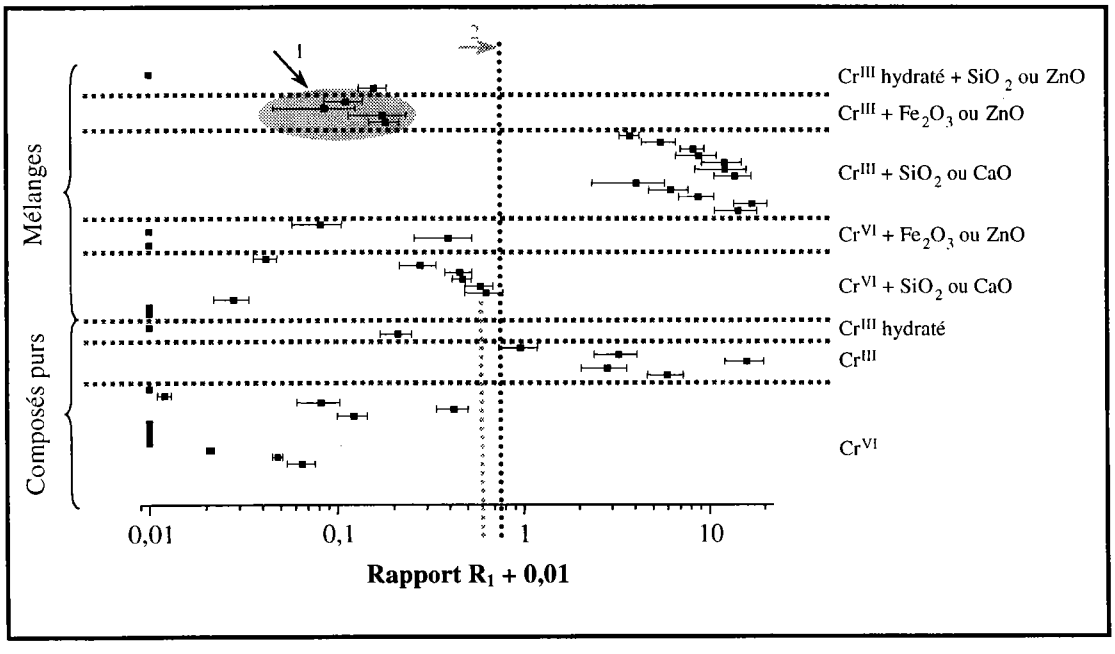


Figure VI-20 : Comparaison du rapport R_1 observé dans l'étude des composés standard et des mélanges binaires.

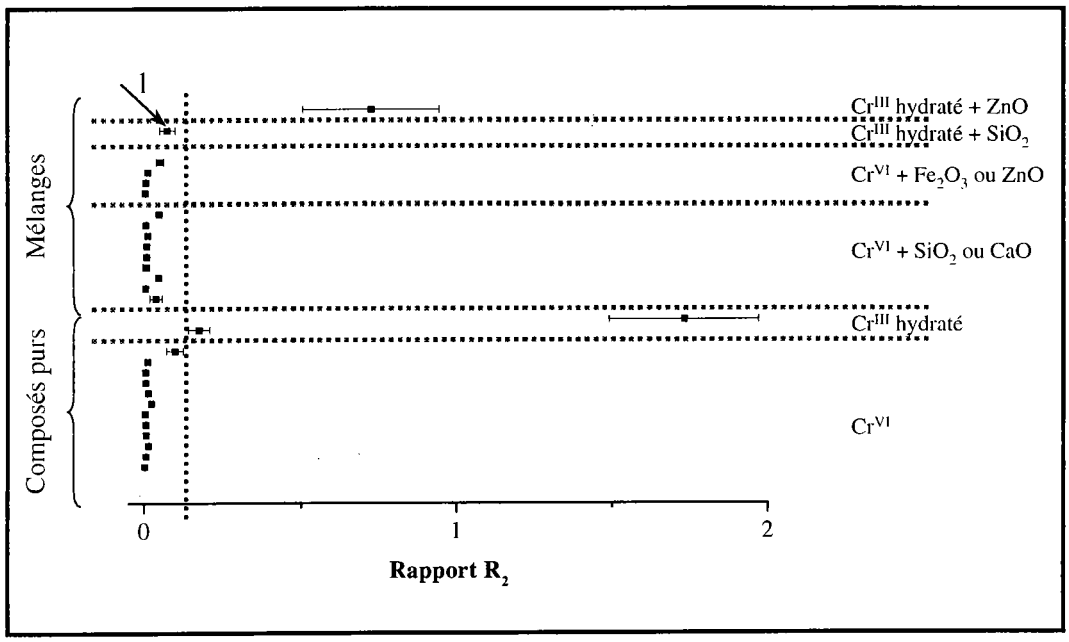


Figure VI-21 : Comparaison du rapport R_2 observé dans l'étude des composés standard et des mélanges binaires.

Le rapport R_1 est influencé de façon notable par l'introduction de chacun de ces quatre oxydes. L'oxyde de calcium et l'oxyde de silicium ont tendance, globalement à conduire à une augmentation de ce rapport alors que l'hématite et la zincite ont un effet inverse. Ces considérations seront développées de façon plus importante dans les paragraphes suivants.

Le rapport R_2 n'est que très modestement influencé par la présence d'oxyde de calcium, de zinc ou de fer ou de silicium. Cependant dans ce dernier cas, on observe une diminution de la production des ions CrO_4^- mais surtout $HCrO_4^-$ par rapport à celle de l'ion CrO_3^- lorsqu'un composé trivalent hydraté est mis en présence de silice. En fait la production de l'ion $HCrO_4^-$ est perturbée par la production des très nombreux agrégats ionisés hydrogénés de la silice [15] ce qui conduit, dans ce cas (flèche 1, figure VI-20) à une valeur R_2 inférieure à la valeur limite définie plus haut.

VI-3-2-2-2-1 Analyse des mélanges contenant 25% de composés chromés

Cette première partie a pour objectif de montrer l'influence des oxydes de calcium, de fer trivalent, de silicium et de zinc sur l'évolution des rapports R_1 et R_2. La comparaison des résultats respectivement obtenus au niveau de l'évolution de R_1 dans l'étude des composés

purs d'une part et des mélanges d'autre part permet de classer ces oxydes en deux groupes : les oxydes de silicium et de calcium d'une part, ceux de fer III et de zinc d'autre part. L'intégralité des spectres de masse obtenus dans l'analyse des mélanges étudiés, tant en ions positifs que négatifs ne sera pas présentée.

VI-3-2-2-2-1-1 Effet de SiO2 et de CaO présent à hauteur de 75%

Globalement, quel que soit le composé chromé étudié, l'introduction d'oxyde de silicium et de calcium entraîne une augmentation du rapport $R_1 = Cr_2O_4^-/Cr_2O_6^-$, ce qui traduit une diminution de la production d'espèces fortement oxygénées, du type $Cr_2O_6^-$ au sein du nuage gazeux. Ceci doit être mis en relation avec la formation de structures ioniques mixtes faisant intervenir les espèces chrome – oxygène – silicium (respectivement calcium). En effet, dans le cadre de l'analyse des mélanges silice – composé chromé (figure VI-22), on note, en particulier, l'émergence de deux ions $SiO_2CrO_2^-$ et $SiO_2CrO_3^-$ (respectivement à m/z 144 et 160) qui résultent de l'agrégation de neutres silicés SiO_2 sur les ions précurseurs CrO_2^- et CrO_3^- (réactions VI-1 et VI-2). Cependant, ces même ions peuvent être le résultat de réactions ion-molécule entre des neutres chromés et des ions silicés. Les espèces chromées (ioniques ou neutres) sont également impliquées dans les mécanismes de formation des ions $Cr_2O_4^-$ et $Cr_2O_6^-$ (3) et (4). L'introduction de réactions d'agrégation compétitives VI-1 à VI-4, entraîne des modifications de l'empreinte spectrale. En effet, une affinité différente des ions CrO_2^- et CrO_3^- pour la molécule neutre SiO_2 ou des neutres CrO_2 et CrO_3 pour les ions SiO_2^- et SiO_3^-, induit une discrimination dans la formation des ions $Cr_2O_4^-$ et $Cr_2O_6^-$ et donc une perturbation du rapport R_1.

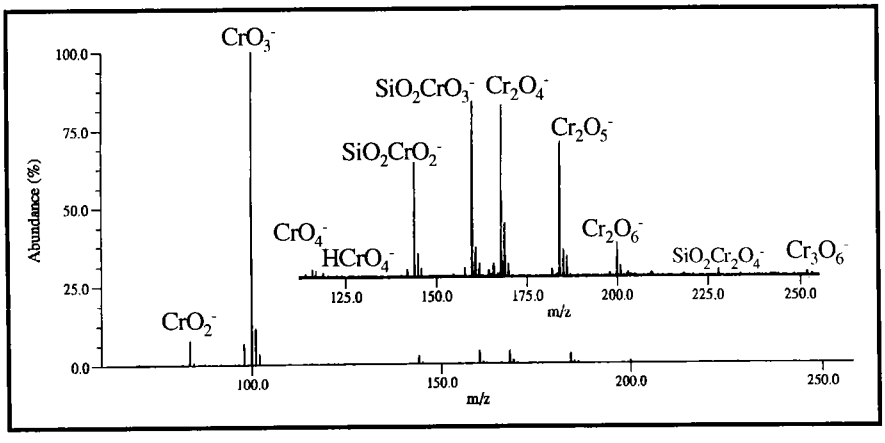


Figure VI-22 : Analyse d'un mélange $SiO_2 – ZnCr_2O_4$ par FTICRMS en mode de détection négatif

$$SiO_2 + CrO_2^- \longrightarrow SiO_2CrO_2^-$$ ***Réaction VI-1***

$$SiO_2 + CrO_3^- \longrightarrow SiO_2CrO_3^-$$ ***Réaction VI-2***

$$CrO_2 + CrO_2^- \longrightarrow Cr_2O_4^-$$ ***Réaction VI-3***

$$CrO_3 + CrO_3^- \longrightarrow Cr_2O_6^-$$ ***Réaction VI-4***

En ce qui concerne l'analyse des mélanges oxyde de calcium – composé chromé, l'observation en mode de détection positif de structures mixtes chrome – calcium – oxygène obtenues de façon systématique permet de faire une analogie avec le comportement des composés chromés en présence de silice. Les agrégats ionisés obtenus sont proches de ceux rencontrés dans l'étude du chromate de calcium (figure VI-23). La formation de ces derniers conduit à un appauvrissement en oxygène du nuage gazeux après ablation laser et donc à une diminution de la production d'agrégats fortement oxygénés en mode de détection négatif.

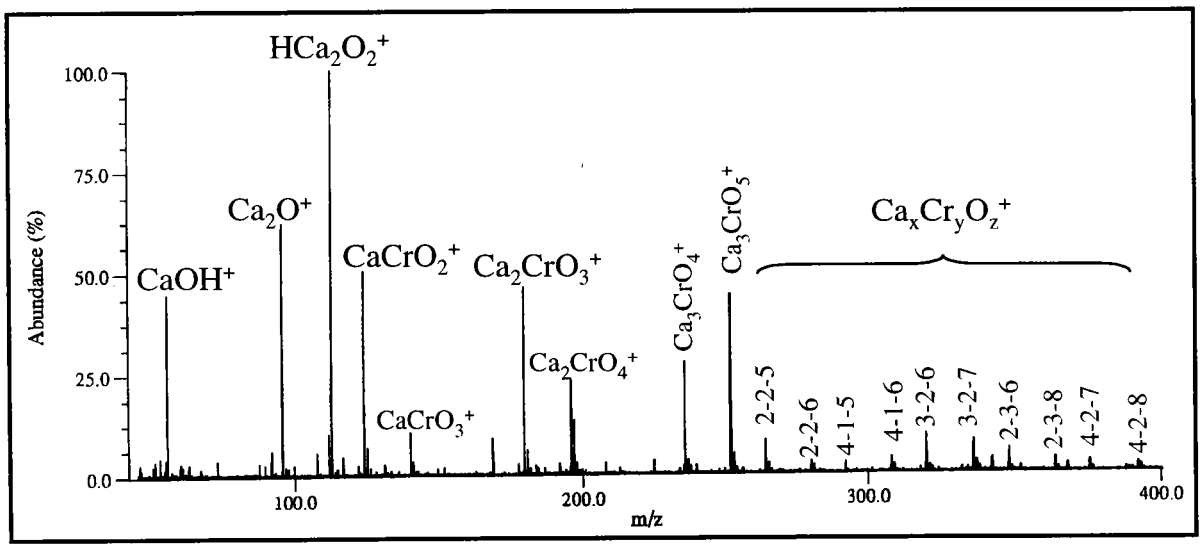


Figure VI-23 : Analyse d'un mélange CaO – $ZnCr_2O_4$ par FTICRMS en mode de détection positif à 355 nm

L'introduction d'importantes quantités d'oxyde de calcium CaO et de silicium SiO_2, conduit par formation d'agrégats mixtes tant en mode de détection positif, pour le premier que négatif pour le second à l'émergence de processus compétitifs. Ceux-ci induisent une diminution de la formation d'agrégats hautement oxygénés du type $Cr_2O_6^-$.

Ceci implique un repositionnement des limites du rapport R_1, flèche grise numéro 2 figure VI-20. Pour R_1<0,66 nous sommes en présence d'un composé hexavalent ou trivalent hydraté.

VI-3-2-2-2-1-2 Effet de Fe_2O_3 et de ZnO présent à hauteur de 75%

A l'inverse des oxydes de calcium et de silicium, les oxydes de fer III Fe_2O_3 et de zinc ZnO ont tendance à favoriser la production d'agrégats fortement oxygénés comme $Cr_2O_6^-$ et à entraîner par la même une importante diminution du rapport R_1, figure VI-20. Cependant, si ces deux composés conduisent au même effet, deux explications distinctes doivent être exposées pour en expliquer les mécanismes.

L'introduction de zincite au niveau des mélanges conduit à des perturbations très importantes des empreintes spectrales. En effet, pour l'ensemble des mélanges étudiés, on observe une baisse très importante de la production des ions $Cr_2O_4^-$ au profit des ions $Cr_2O_6^-$, ce qui entraîne une diminution significative du rapport R_1 figure VI-20 et tableau VI-9. Globalement, la présence de ZnO conduit à attribuer un caractère trivalent hydraté ou hexavalent à l'ensemble des composés étudiés quelle que soit leur nature.

L'explication d'un tel comportement doit être mise en relation avec les mécanismes de formation des ions.
L'étude de la chromite de zinc conduit (chapitre IV page 168) à une observation similaire. Ce composé présente en effet, la particularité de fournir, à l'inverse des autres chromites, des agrégats de haute génération tant en mode de détection positif que négatif. La présence d'espèces du zinc dans le nuage gazeux favorise très probablement les processus de réactions ion molécule.

Si l'effet de l'oxyde ferrique est identique à celui de la zincite ZnO, à savoir une augmentation de la production d'espèces chromées fortement oxygénées notamment $Cr_2O_6^-$, les processus impliqués sont tout autres.

L'oxyde de fer trivalent constitue un véritable réservoir d'oxygène pour la formation de ces dernières.

Au vue des enthalpies de formation des espèces neutres oxygénées du fer FeO et du chrome CrO, CrO_2 et CrO_3, il apparaît nettement, que lors de l'ablation laser, ces dernières seront favorisées.

Tableau VI-10 : Enthalpies de formation des espèces neutres oxygénées du fer et du chrome

Espèces	Enthalpie de formation à 298,15 K (kJ/mol)
$CrO_{(g)}$	188.28
$CrO_{2(g)}$	-75.57
$CrO_{3(g)}$	-292.88
$FeO_{(g)}$	251.04

En effet, si l'on considère que l'ablation laser d'un mélange d'oxyde de fer et de composé chromé conduit à la formation, entre autres, des neutres mentionnés dans le tableau VI-10, une collision dans le nuage gazeux entre un neutre chromé et un neutre FeO conduira thermodynamiquement à la rupture de la liaison fer – oxygène et à la capture de l'oxygène par le neutre chromé selon la réaction VI-5, l'enthalpie de formation de $Fe_{(g)}$ étant quant à elle égale à 415,47 kJ/mol à 298,15 K.

$$CrO_{x(g)} + FeO_{(g)} \longrightarrow CrO_{x+1(g)} + Fe_{(g)} \qquad x = 0\text{-}3 \qquad \textit{Réaction VI-5}$$

Ceci est d'ailleurs confirmé sur l'empreinte spectrale de la chromite de fer par l'absence d'agrégation relative au neutre FeO.

Cependant, pour le mélange Fe_2O_3–$CaCrO_4$, il apparaît, contrairement à ce que l'on peut attendre, que le rapport R_I augmente.

L'étude des ions positifs est à même de nous apporter une explication : des agrégats ionisés fer – calcium – oxygène $(CaO)_nFeO^+$ (figure VI-24), de structure proche de ceux rencontrés dans le cadre de l'étude du chromate de calcium sont détectés. Ces ions positifs ont pour conséquence de diminuer la quantité d'oxygène disponible à la formation d'agrégats ionisés hautement oxygénés purement chromés et donc de réduire l'importance de l'ion $Cr_2O_6^-$ par rapport à l'ion $Cr_2O_4^-$.

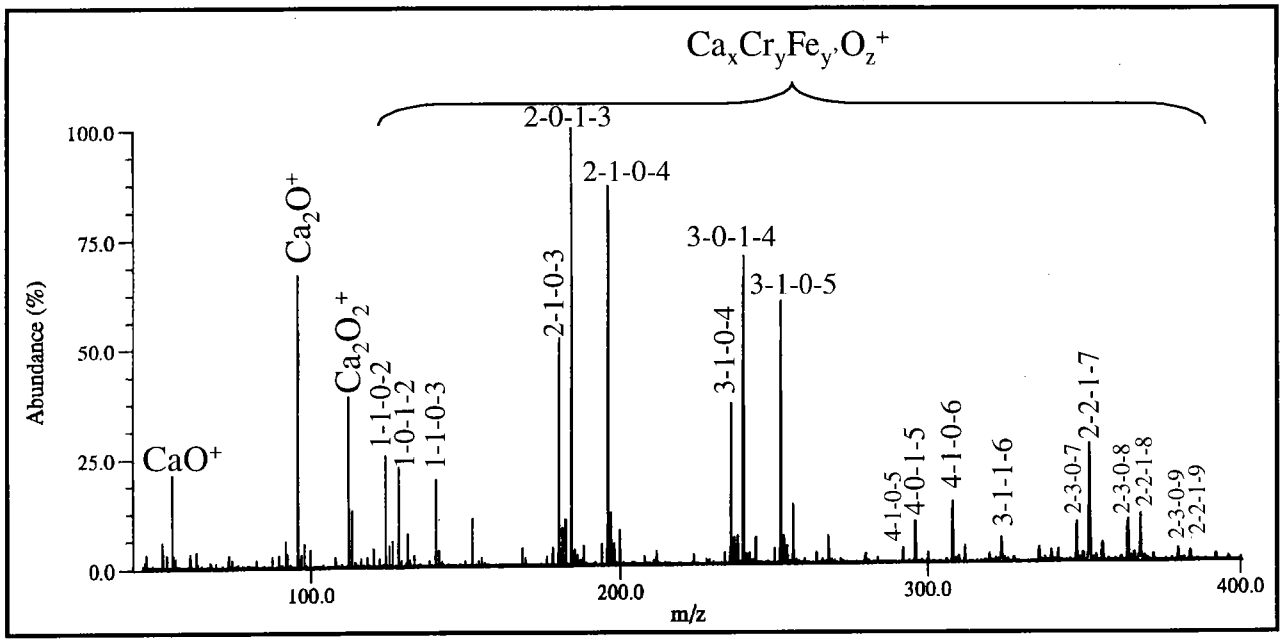


Figure VI-24 : Analyse d'un mélange Fe_2O_3 – $CaCrO_4$ par FTICRMS en mode de détection positif à 355 nm.

A l'exception du mélange Fe_2O_3–$CaCrO_4$, l'introduction de quantités importantes d'oxydes de fer trivalent Fe_2O_3 et de zinc ZnO entraîne une diminution du rapport R_1. En ce qui concerne la limite $R_1<0.66$ prise comme critère pour la détermination de la présence de chrome VI ou de chrome III hydraté, celle-ci est conservée.

A contrario, la limite $R_1>0.66$ indiquant la présence de chromites ou d'oxyde de chrome III n'apparaît plus comme un critère de différenciation univoque. En effet, l'étude des mélanges Fe_2O_3–Cr_2O_3 (respectivement –$ZnCr_2O_4$) et ZnO–Cr_2O_3 (respectivement –$FeCr_2O_4$) conduit à l'obtention d'un rapport $R_1<0.66$, zone grisée et flèche numéro 1 de la figure VI-20.

Cependant, il apparaît clairement au vue des résultats collectés dans l'analyse des mélanges que les oxydes de calcium et de silicium d'une part, de fer et de zinc d'autre part, ont une action antagoniste sur l'évolution des empreintes spectrales des composés du chrome, qu'il s'agisse de chromates, de chromites, d'oxydes ou de sels trivalents.
C'est pourquoi, il est apparu opportun de réaliser ce type d'étude sur une matrice constituée de chacun de ces quatre oxydes à laquelle ont été adjointes des quantités contrôlées de chromate de calcium $CaCrO_4$ et de chromite de fer $FeCr_2O_4$.

Auparavant, nous allons étudier l'évolution des empreintes spectrales du chromate de calcium et de la chromite de fer en fonction du dopage en oxyde de calcium ou de silicium.

VI-3-2-2-2-1-3 Evolution des empreintes spectrales en fonction du dopage en composé du chrome

A ce niveau trois séries d'études ont été entreprises :

- Analyse du chromite de fer $FeCr_2O_4$ en présence d'oxyde de calcium en rapport massique 10-90 ; 25-75 ; 50-50
- Analyse du chromite de fer $FeCr_2O_4$ en présence d'oxyde de silicium en rapport massique 5-95 ; 10-90 ; 15-85 ; 25-75 ; 50-50
- Analyse du chromate de calcium $CaCrO_4$ en présence d'oxyde de silicium en rapport massique 5-95 ; 10-90 ; 15-85 ; 25-75 ; 50-50

VI-3-2-2-2-1-4 Analyse des mélanges FeCr2O4–CaO et FeCr2O4–SiO2

L'ensemble des résultats relatifs à ces mélanges est rassemblé sur le tableau VI-9, pages 310-311 et sur les figures VI-25 et VI-26.

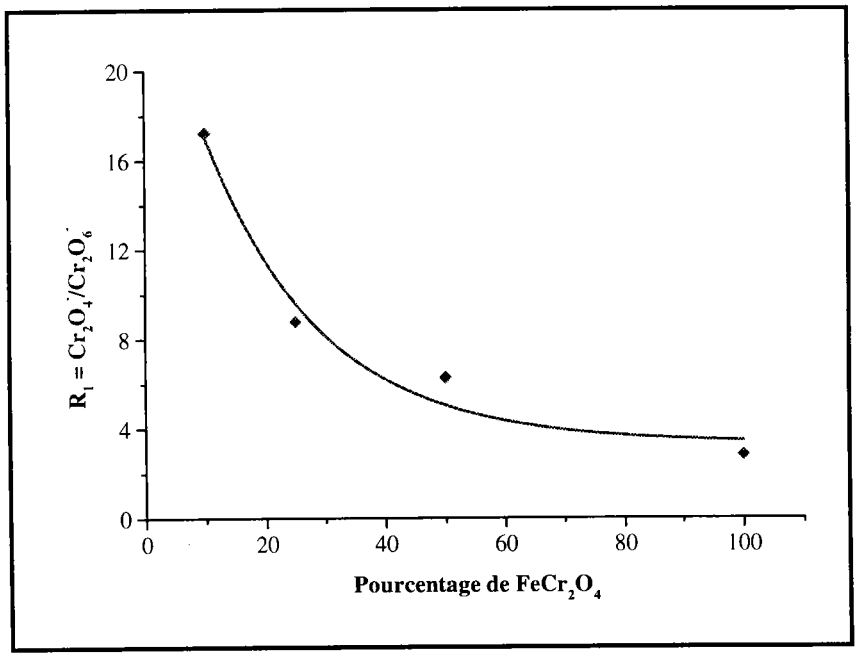


Figure VI-25 : Evolution de l'empreinte spectrale du chromite de fer en fonction du dopage en oxyde de calcium en mode de détection négatif.

L'influence de l'oxyde de calcium (respectivement de l'oxyde de silicium) décroît de façon exponentielle sur la constitution de l'empreinte spectrale du chromite de fer. En effet, en

diminuant la quantité de CaO (respectivement de SiO_2), on tend à retrouver l'empreinte spectrale du composé pur.

De plus, il est intéressant de noter la monotonie de la décroissante du rapport R_1, ce qui démontre d'une part l'influence directe de l'oxyde de calcium (respectivement de l'oxyde de silicium) sur la constitution de l'empreinte spectrale de la chromite de fer et d'autre part la possibilité d'accéder à des données quantitatives en ce qui concerne des mélanges simples analysés par spectrométrie de masse couplée à l'ablation ionisation laser (LA-MS).

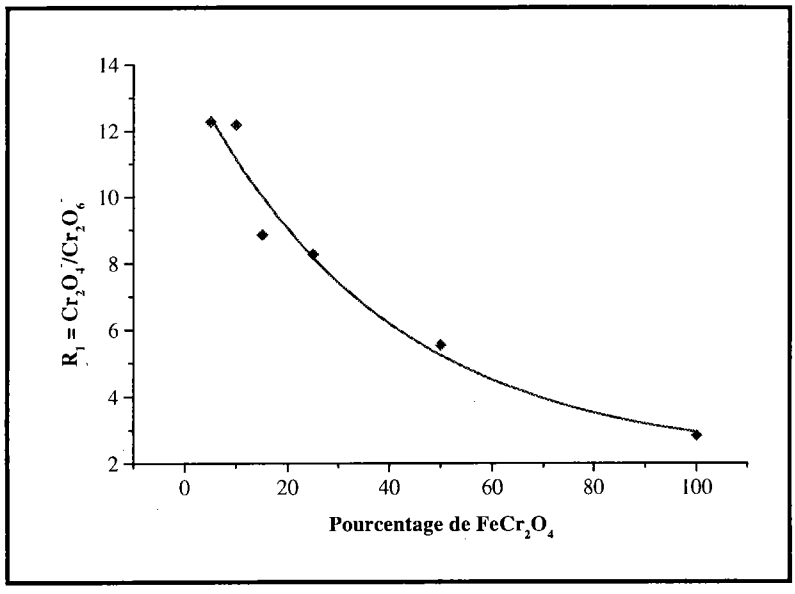


Figure VI-26 : Evolution de l'empreinte spectrale du chromite de fer en fonction du dopage en oxyde de silicium en mode de détection négatif.

VI-3-2-2-2-1-5 Analyse des mélanges CaCrO4 – SiO2

L'ensemble des résultats relatifs à ces mélanges est rassemblé sur le tableau VI-9 et sur la figure VI-27.

Les empreintes spectrales des mélanges chromate de calcium – silice sont fortement dépendantes du rapport massique entre ces composés au sein de l'échantillon étudié. L'influence de la silice sur l'empreinte spectrale du chromate de calcium en mode de détection négatif suit là aussi une décroissance exponentielle.

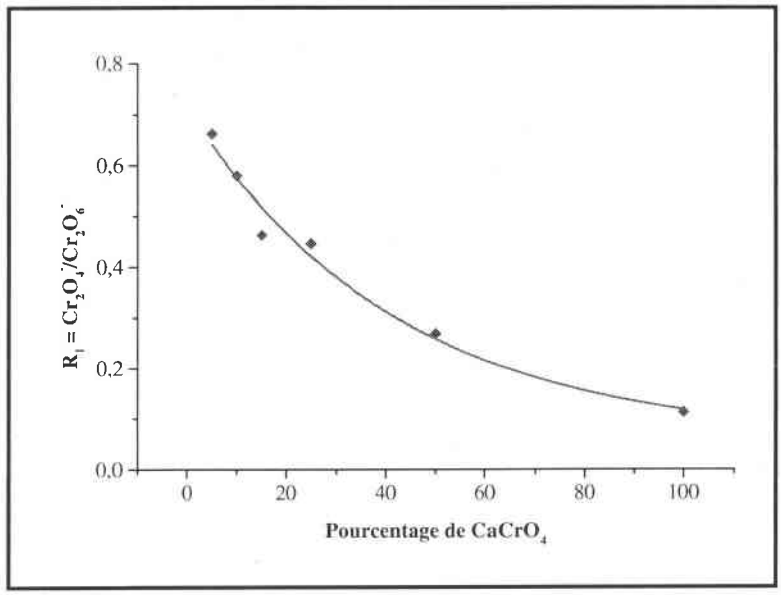


Figure VI-27 : Evolution de l'empreinte spectrale du chromate de calcium en fonction du dopage en oxyde de silicium en mode de détection négatif.

VI-3-2-2-2-2-3 Conclusion

L'étude de ces trois séries de mélanges montre une très forte corrélation entre la quantité de chrome présent au sein de l'échantillon étudié et l'empreinte spectrale obtenue, notamment en ce qui concerne l'évolution du rapport $R_1 = Cr_2O_4^-/Cr_2O_6^-$. Dans le cadre de l'analyse de mélanges binaires simples renfermant un composé chromé et un composé non chromé, une relation simple (exponentielle) peut être mise en évidence avec la quantité de composé chromé qu'ils contiennent. Il faut cependant s'affranchir de toute variabilité relative à une modification du protocole expérimental d'étude (préparation des échantillons, longueur d'onde d'ablation, séquence d'analyse FTICRMS,...).

Cette corrélation entre le rapport R_1 et la quantité d'oxyde de calcium et d'oxyde de silicium en présence de chromate de calcium ou de chromite de fer rend également compte de l'influence directe de ces deux oxydes sur les processus de formation des ions $Cr_2O_4^-$ et $Cr_2O_6^-$ en favorisant fortement la production de $Cr_2O_4^-$. Les oxydes de zinc et de fer trivalent possèdent quant à eux, nous le rappelons une action antagoniste de celle des oxydes de calcium et de silicium. Il est important de déterminer en quoi l'action conjuguée de ces quatre oxydes pourrait s'annihiler et conduire à une réponse plus proche de celle du composé standard.

VI-3-2-3 Action conjuguée des oxydes de fer III, de calcium, de silice et de zinc sur les empreintes spectrales du chromate de calcium et du chromite de fer

Pour limiter le nombre de manipulations, seul un type de mélange de composé du chrome trivalent et de composé du chrome hexavalent a été retenu. Il s'agit du chromite de fer et du chromate de calcium, notre choix a été motivé par la présence importante de calcium et de fer dans les poussières étudiées au paragraphe VI-3-1, la contribution massique totale de ces deux espèces est prise égale à 25%.

Le mélange étudié est quant à lui composé d'oxyde de fer trivalent, de silice, d'oxyde de calcium et de zinc.

VI-3-2-3-1 Protocole expérimental

Le protocole utilisé pour l'obtention d'une pastille de masse égale à 200 mg est identique à celui développé pour la préparation de mélange binaires simples. La composition des 11 pastilles réalisées dans le cadre de cette série d'analyse est décrite sur la figure VI-28.

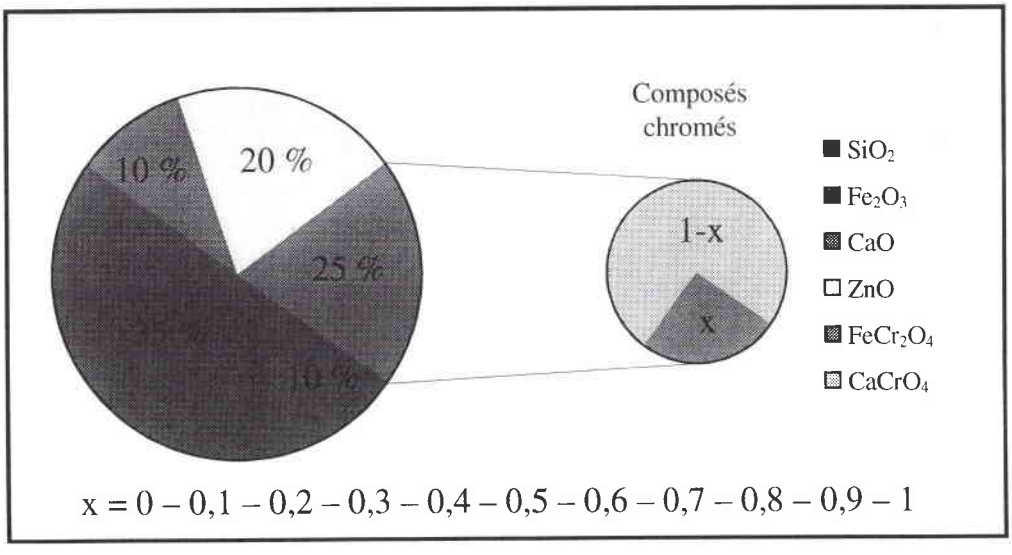


Figure VI-28 : Composition des 11 pastilles étudiées : mélange d'oxydes – composé chromé

Afin d'éviter toute variation dans la composition de la matrice renfermant les oxydes de fer, de calcium, de silicium et de zinc, elle est préparée au préalable puis répartie en partie égale

de 150 mg. Les dopages en composés du chrome hexavalent et trivalent sont ensuite réalisés avec soin avant l'étape de broyage et de pastillage.

L'analyse par spectrométrie de masse est ensuite réalisée dans les conditions définies dans le paragraphe VI-2-3 de la première partie de cette étude.

Afin de vérifier qu'aucune interférence isobarique n'existe, nous avons réalisé l'analyse de cette matrice à 355 nm en ions négatifs avant et après le dopage par des composés du chrome (figure VI-29).

L'analyse du mélange d'oxyde non dopé conduit à l'observation, figure VI-29-a, de deux séries d'agrégats :

- $(SiO_2)_nSiO_3H^-$ avec n = 0 à 3 ;
- $(SiO_2)_n(FeO)_mFeO_2^-$ avec n = 0 à 5 et m = 0 à 4

Lorsque ce mélange est dopé en composés du chrome (figure VI-29-b), ces agrégats disparaissent quasiment au bénéfice d'agrégats du chrome ($Cr_xO_y^-$) ou d'agrégats mixtes ($SiO_2Cr_xO_y^-$ et $FeOCr_xO_y^-$). Aucune interférence isobarique n'est observée entre les agrégats formés par ablation laser du mélange d'oxyde et les ions CrO_3^-, CrO_4^-, $HCrO_4^-$, $Cr_2O_4^-$ et $Cr_2O_6^-$ dont les rapports d'intensité assurent la différenciation des composés du chrome trivalent et hexavalent.

VI-3-2-3-2 Analyse des mélanges matrice–$FeCr_2O_4$ et matrice–$CaCrO_4$

Les calculs des rapports R_1 et R_2 pour les mélanges engageant d'une part la matrice reconstituée et d'autre part le composé trivalent ou le composé hexavalent pur sont rassemblés dans le tableau VI-11. suivant.

Il s'agit de moyennes réalisées à partir de 20 expériences FTICRMS correspondant chacune à l'accumulation de 100 impacts laser.

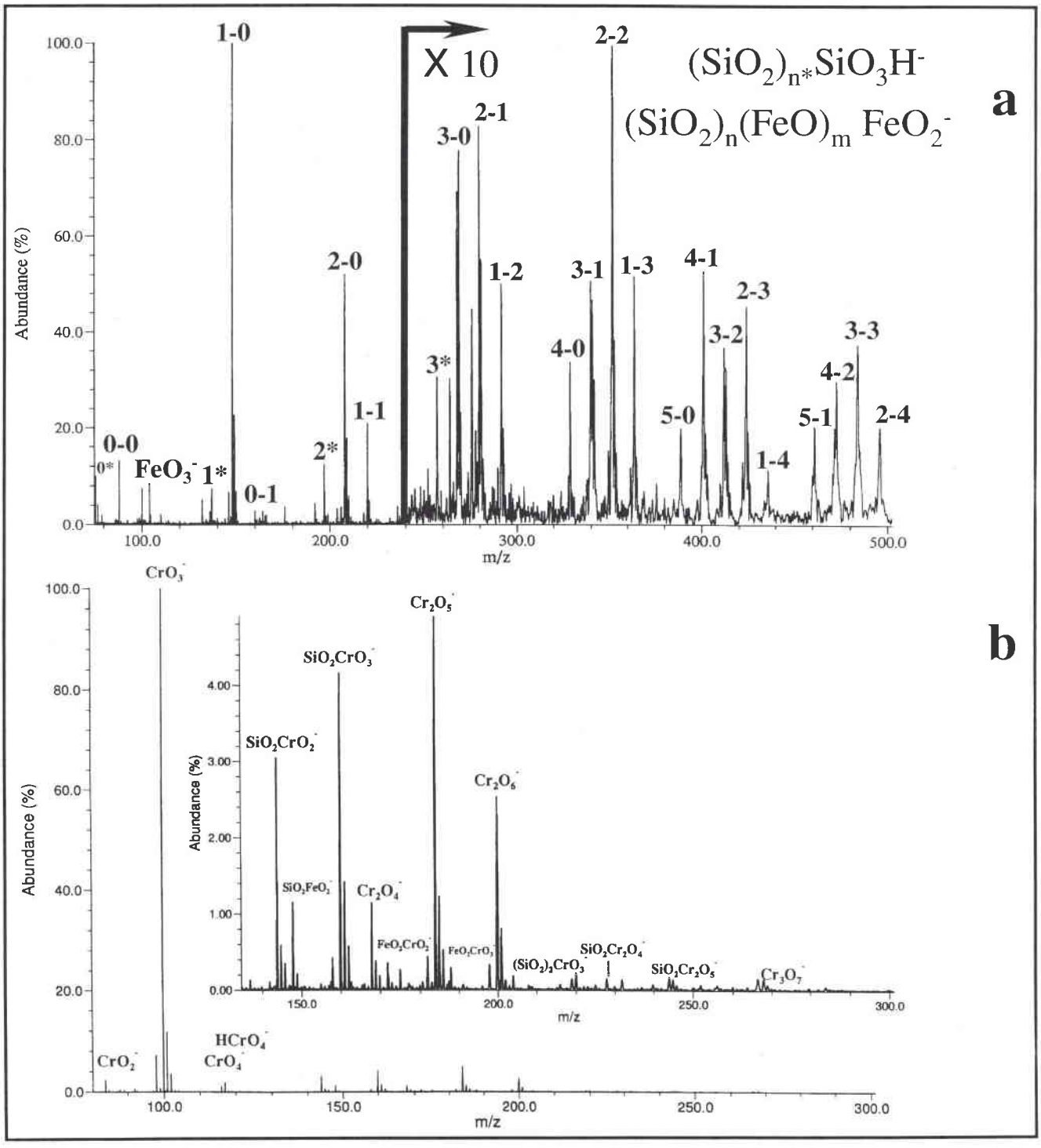


Figure VI-29 : Empreintes spectrales FTICRMS, en ions négatifs du mélange d'oxydes de fer trivalent, de zinc, de silicium et de calcium avant (a) et après (b) dopage avec un mélange équimassique de chromate de calcium et de chromite de fer.

Tableau VI-11 : Etude des rapports R_1 et R_2 dans des matrices reconstituées dopés soit en chrome trivalent soit en chrome hexavalent

Mélange	R_1	R_2
Mélange d'oxydes – chromite de fer ($FeCr_2O_4$)	0,69±0,12	0,010±0,003
Mélange d'oxydes – chromate de calcium ($CaCrO_4$)	0,40±0,08	0,030±0.007

La confrontation des résultats obtenus (tableau VI-11) avec le diagramme de différenciation des degrés d'oxydation III et VI du chrome de la figure VI-7 (cf. page 287) établi à l'aide du tableau VI-5, confère à l'échantillon mélange d'oxydes–$CaCrO_4$ un caractère hexavalent et pour l'échantillon mélange d'oxydes–$FeCr_2O_4$ un caractère qui pourrait être trivalent en tenant compte du recouvrement des intervalles d'incertitudes.
Les effets antagonistes des oxydes de calcium et de silicium d'une part et des oxydes de fer III et de zinc d'autre part ont donc tendance à s'annihiler. Néanmoins, la forte présence d'oxyde de fer trivalent et de zincite (55 % de la masse totale de l'échantillon) conduit à une valeur de R_1 relativement faible, proche de la limite basse du domaine d'attribution des composés hexavalent pour le mélange matrice reconstituée – chromite de fer.

L'étude de l'ensemble des mélanges définis sur la figure VI-28 va nous permettre de préciser notre analyse.

VI-3-2-3-3 Analyse des échantillons mélanges d'oxydes–FeCr2O4–CaCrO4 en proportion variable

Le rapport R_2 ne varie quasiment pas, il est systématiquement caractéristique d'un composé anhydre (R_2<0,1). A l'inverse, à la vue des résultats de la figure VI-30 pour R_1, il apparaît clairement trois domaines distincts pour lesquelles l'évolution de ce rapport est différente :

- Le premier pour des fractions massiques en chrome hexavalent comprises entre 0 et 0,5, pour laquelle le rapport R_1 demeure constant est caractéristique d'un composé trivalent anhydre.
- Le second pour des fractions massiques en chrome hexavalent comprises entre 0,5 et 0,9, où le rapport R_1 subit une décroissance. Au départ caractéristique d'un

composé trivalent anhydre, l'empreinte spectrale est ensuite représentative d'un composé hexavalent.

- Le dernier pour des fractions massiques en chrome hexavalent comprises entre 0,9 et 1, où le rapport R_1 demeure constant et spécifique à un composé du chrome hexavalent.

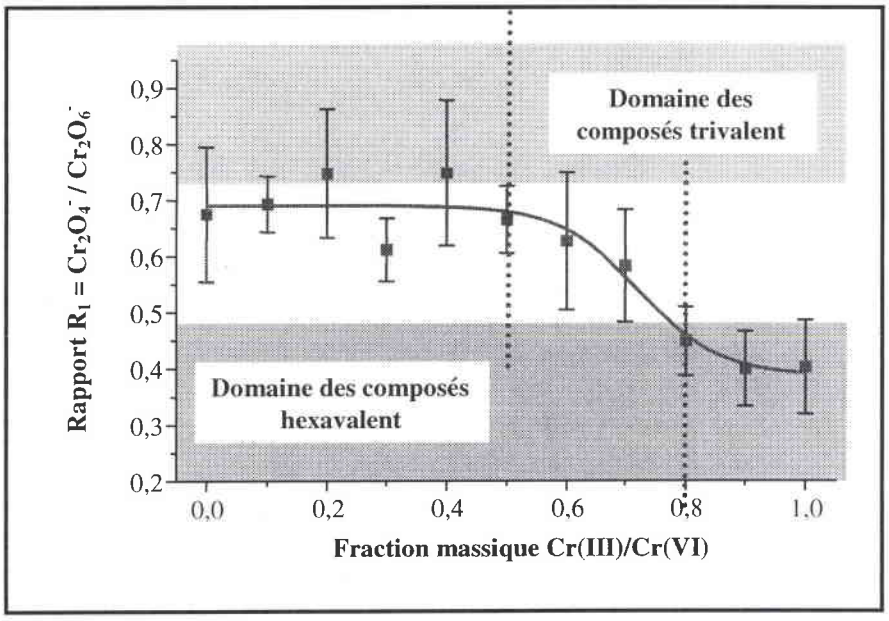


Figure VI-30 : Evolution du rapport $R_1 = Cr_2O_4^-/Cr_2O_6^-$ dans les échantillons matrice–$FeCr_2O_4$–$CaCrO_4$ en fonction de la fraction massique en chrome hexavalent.

A la vue de l'évolution du rapport $R_1 = Cr_2O_4^-/Cr_2O_6^-$ au cours de cette série d'analyse, la possibilité d'une identification des degrés d'oxydation III et VI du chrome apparaît envisageable dans des matrices minérales complexes. L'adjonction de quatre oxydes possédant une action antagoniste sur la constitution de l'empreinte spectrale des composés trivalents et hexavalents du chrome permet dans le cas de mélange CrIII / CrVI de déterminer la nature du composé majoritaire à l'aide du diagramme de spéciation établi à l'aide de composés purs.

D'autre part, la dépendance du rapport R_1 en fonction de la proportion respective de composé trivalent et hexavalent dans un domaine de fraction massique nous permet d'entrevoir la possibilité de réaliser une analyse quantitative par spectrométrie de masse.

Cependant la faible différence de rapport R_1 pour les échantillons dopés uniquement en chrome trivalent (0,69±0,12) ou en chrome hexavalent (0,40±0,08) d'une part, et le faible domaine où une quantification est possible d'autre part, demande des études complémentaires.

VI-3-3 Conclusion

L'étude de près de vingt composés standards à l'aide d'une même séquence d'analyse nous a permis à une irradiance de 5.10^7 W/cm^2 et avec une longueur d'onde de 355 nm de définir des critères de différenciation des composés hexavalents, trivalents et trivalents hydratés. Cette méthode reposant sur le calcul de deux rapports d'intensité d'ions négatifs assure donc une spéciation sans ambiguïté des composés du chrome de valence +III et +VI.
La confrontation de l'organigramme de différenciation établi à l'aide de ces deux rapports d'intensité et de l'analyse de composés du chrome en présence d'oxyde de calcium, de silicium, de fer trivalent et de zinc a permis de mettre en évidence leur modification par rapport à ceux observés dans l'analyse des composés standards. Traduisant les différents processus de recombinaison qui prennent place au sein du nuage gazeux après l'ablation/ionisation laser, ces modifications révèlent les actions antagonistes dans les processus de formation des ions $Cr_xO_y^-$ des oxydes de calcium et de silicium d'une part et des oxydes de fer III et de zinc d'autre part. Si les premiers tendent à défavoriser la formation des espèces fortement oxygénées, les seconds conduisent au contraire à la formation importante de ces dernières. Alors que les oxydes de calcium et de silicium ne perturbent que faiblement le protocole de spéciation établi, un simple repositionnement des bornes étant requis, l'introduction d'hématite et de zincite bouleverse l'organigramme de spéciation. Les composés trivalents anhydres adoptent dans ce cas, un comportement identique à celui des composés hexavalent.

L'examen d'un mélange chromite de fer – chromate de calcium au sein d'une matrice constituée d'oxyde de calcium, de silicium, de fer trivalent et de zinc a montré que les effets antagonistes de la silice et de la chaux d'une part, de l'hématite et de la zincite d'autre part, avaient tendance à s'annuler. Dans ce cas et sur la base de l'organigramme de différenciation des degrés d'oxydation du chrome trivalent et hexavalent établi, il est possible d'identifier la valence majoritaire de l'élément chrome présent dans ces matrices reconstituées.

D'autre part, les résultats obtenus dans le cadre de l'examen des mélanges binaires et des mélanges effectués à l'aide de la matrice reconstituée sont très importants d'un autre point de vue. Nous avons en effet montré que l'ajout d'oxydes de calcium, de silicium d'une part, d'oxyde de fer trivalent ou de zinc d'autre part, entraînait une modification des empreintes spectrales des composés du chrome. Les premiers conduisent à une diminution de la

production d'espèces fortement oxygénées alors qu'au contraire les seconds la favorisent. Sur la base de ces résultats, il serait envisageable de modéliser, à l'aide de la technique d'ablation/ionisation laser, les processus de formation des espèces oxygénée du chrome, à hautes températures dans les aérosols ou dans les poussières. Le microplasma résultant de l'ablation laser serait alors considéré comme un véritable microréacteur chimique. L'étude de l'influence de la proportion des différents oxydes (CaO, SiO_2, Fe_2O_3, ZnO,...) mis en présence des composés du chrome sur la nature des espèces formées et en particulier sur l'importance du rapport chrome/oxygène en leur sein serait à même, dans des productions industrielles mettant potentiellement en jeu des composés du chrome hexavalent, d'en limiter la formation.

Références bibliographiques

[1] E. Michiels, R. Gijbels, Spectrochimica Acta, 38B (1983) 1347

[2] N. Lobstein, E. Millon, A. Hachimi, J.F. Muller, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, Appl. Surf. Sci., 89 (1995) 307

[3] B. Maunit, A. Hachimi, P.J. Calba, G. Krier, J.F. Muller, Rapid Commu. Mass Spectrom., 9 (1995) 225

[4] B. Maunit, A. Hachimi, P. Manuelli, P.J. Calba, J.F. Muller, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 156 (1996) 173

[5] A. Thierry de Ville d'Avray, E.E. Carpenter, C.J. O'Connor, R.B. Cole, Eur. Mass Spectrom., (sous presse)

[6] C.J. Cassady, D.A. Weil, S.W. McElvany, J. Chem. Phys., 96 (1) (1992) 691

[7] S. Colin, G. Krier, H. Jolibois, A. Hachimi, J.F. Muller, A. Chambaudet, Appl. Surf. Sci., 125 (1997) 29

[8] N Chaoui, A. Hachimi, E. Millon, J.F. Muller, Analusis, 24 (1996) 146

[9] E. Poitevin, J.F. Muller, F. Klein, O. Déchelette, Analusis, 17 (1989) P47

[10] A. Hachimi, E. Poitevin, G. Krier, J.F. Muller, M.F. Ruiz-Lopez, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 144 (1995) 23

[11] E. Poitevin, G. Krier, J.F. Muller, R. Kaufmann, Analusis, 20 (1992) M36

[12] A. Hachimi, E. Poitevin, G. Krier, J.F. Muller, J. Pironon, F. Klein, Analusis, 21 (1993) 77

[13] A. Hachimi, E. Millon, E. Poitevin, J.F. Muller, Analusis, 21 (1993) 11

[14] W. R. Ferrell, M. J. Van Stipdonk, E. A. Schweikert, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B112 (1996) 55

[15] P.E. Lafargue, J.J. Gaumet, J.F. Muller, A. Labrosse, J. Mass Spectrom., 31 (1996) 623

Conclusion générale

Conclusion générale

Mon travail de thèse a consisté à apporter, dans le cadre de la spectrométrie de masse de composé inorganique, une contribution à la compréhension des mécanismes de formation des agrégats ionisés par ablation/ionisation laser. Ce travail nous a permis de déterminer des critères significatifs de différenciation des degrés d'oxydation III et VI du chrome et d'envisager, dans quelle mesure et avec quelles limitations, la méthodologie proposée, pourrait être appliquée à l'analyse de ce type de composés au sein de matrices complexes. Cette démarche peut également être utilisée dans la spéciation d'autres composés minéraux.
Le travail mécanistique poursuivi a en effet permis de démontrer que les voies de formation des agrégats ionisés étaient multiples et que dans la plupart des cas, la difficulté à identifier la nature des processus mis en œuvre résulte dans la superposition de divers mécanismes. S'éloignant fortement des processus rencontrés dans le cadre de l'analyse de composés organiques, ceux-ci traduisent en fait toute la complexité de la chimie en phase gazeuse après l'interaction laser matière. Dépendant de la nature et des propriétés du composé soumis à l'ablation laser, la nature et la réactivité des espèces éjectées influencent directement le profil de l'empreinte spectrale obtenue.

L'examen systématique de près de cinquante composés regroupant des oxydes simples ou mixtes, des sels alcalins et alcalino-terreux et un certain nombre de sels de chrome trivalent a permis de mettre en évidence l'occurrence au sein du nuage gazeux induit par l'ablation laser de quatre processus différents conduisant à la formation des agrégats ionisés observables sur les empreintes spectrales de ces composés.
En premier lieu, ces ions peuvent résulter de l'agrégation séquentielle de petites molécules neutres sur des ions dits précurseurs tant en ions positifs que négatifs.
La formation d'agrégats de grande dimension peut également résulter de l'agrégation sur des ions précurseurs de motifs neutres, de taille importante dont la structure est proche de celle du composé de départ. La formation de ces espèces neutres de grande taille ne résulte pas comme

l'a proposé VanVeack *et al.*[*] de la désorption de molécules intactes, mais de processus d'agrégation entre les différents neutres présents dans le nuage gazeux après le processus d'ablation/ionisation laser.

Ces deux premiers processus conduisent généralement à des structures stables, vérifiées par l'application du modèle de minimisation du nombre d'électrons non appariés (ou modèle de Kinne) et permettent de déterminer en phase gazeuse le degré d'oxydation le plus stable pour la plupart des éléments étudiés. L'importance relative de ces deux premiers processus est étroitement dépendant de l'analyseur en masse utilisé, si pour un spectromètre de masse de type FTICR, ces deux types de processus ont lieu, le second processus est fortement défavorisé dans le cadre d'une analyse par un spectromètre à temps de vol. L'extraction quasi instantanée des ions prompts et en particulier des ions alcalins ne permet pas la formation d'agrégats ionisés de taille importante selon cette voie.

L'examen du comportement singulier des oxydes hexavalent du chrome, du molybdène et du tungstène a permis de mettre en lumière une troisième voie de formation des agrégats ionisés par ablation/ionisation laser. Le comportement particulier de ces composés vis-à-vis de l'irradiance a permis de démontrer que ces composés se subliment sous l'effet de l'échauffement local de la surface de l'échantillon a forte irradiance. La forte densité d'électrons résultant de ces conditions sévères d'irradiation laser provoque par des mécanismes proches de ceux de l'impact électronique classique, en ions positifs l'ionisation de structures simples MO_3, polymèriques $(MO_3)_{2\text{-}6}$ voire pseudo-polymériques $(MO_3)_{2\text{-}6}$-O ou $(MO_3)_{2\text{-}6}$-2O (M représentant le chrome, le molybdène ou le tungstène). En ions négatifs, un mécanisme similaire correspondant à la capture électronique (pouvant être dissociative) impliquant ces mêmes structures neutres peut être avancé.

Enfin, dans le cadre de l'analyse des oxydes de faible valence de la première série de transition, une quatrième voie de formation des ions positifs a été déterminée, il s'agit d'un mécanisme réactionnel qui conduit à la formation d'agrégats ionisés déficitaires en oxygène par l'élimination de ce dernier au cours du processus. Faisant intervenir, les même espèces que les processus agrégatifs de type I, la nature et surtout le remplissage de la couche de valence du métal détermine la part de chacun de ces deux processus dans la constitution de l'empreinte spectrale de ces composés. Si un faible remplissage de la couche 3d du métal est favorable aux processus agrégatifs, une couche de valence pleine conduit à une augmentation des processus réactionnels, en particulier dans le cadre de l'analyse de l'oxyde de zinc ZnO.

[*] H. Struyf, L. Van Vaeck, R. Van Grieken, Rapid Commun. Mass Spectrom., 10 (1996) 551

Cette connaissance des processus de formation des agrégats ionisés nous a ensuite permis de proposer une méthodologie de différenciation des degrés d'oxydation du chrome par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser basée sur le calcul de rapport d'intensité d'agrégats négatifs après l'examen systématique à l'aide d'une même séquence instrumentale de l'ensemble des composés de référence du chrome. Les critères de spéciation retenus sont directement lié aux mécanismes de formation des ions et des molécules neutres au sein du microplasma laser. L'analyse de mélanges binaires incluant des composés du chrome et un certain nombre d'oxydes susceptibles d'être présents au sein des échantillons complexes que nous aurions à analyser à l'aide de cette méthode (oxydes de calcium, de silicium, de fer et de zinc), nous a permis de déterminer leur influence sur l'organigramme de spéciation proposé en mettant en particulier en évidence leurs effets antagonistes sur les empreintes spectrales des composés du chrome. En effet, si les perturbations relatives à l'action des oxydes de calcium et de silicium sur l'organigramme de spéciation, en conduisant à une diminution des espèces fortement oxygénées sont limitées, l'action de la zincite et de l'hématite, en ayant l'effet inverse, perturbe de façon plus importante la méthodologie mise en place. Dans ce dernier cas, l'emploi de cette méthode implique une très grande prudence dans l'interprétation des résultats obtenus.

Les effets antagonistes des oxydes CaO – SiO_2 d'une part, Fe_2O_3 – ZnO, d'autre part et les mécanismes d'action de ces oxydes sur les empreintes spectrales des composés du chrome, nous permet de proposer un modèle, d'utilisation simple et rapide, dans la compréhension des processus de formation des espèces en phase gazeuse et leur évolution, à haute température (>1000°C), vers la formation de particules. Le microplasma, produit par la technique d'ablation laser peut en effet, être considéré comme un microsimulateur de processus ayant trait à la chimie des hautes températures (four électriques, plasma, flamme).

Table des figures et table des tableaux

Table des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Extrait du mémoire :"Sur le métal contenu dans le plomb rouge de Sibérie" [3]. 8
Figure I-2 : Cycle du chrome dans l'environnement. Adaptation d'après [7]. 12
Figure I-3 : Spectres XANES de quatre composés de référence d'après [55]. 22

Chapitre II

Figure II-1 : (a) Production des ions $CrO_n^{+/-}$ en fonction de leur valence, (b) calcul des paramètres G^0 et α dans la cas général d'après [2]. 34
Figure II-2 : Organigramme de différenciation des composés trivalent, trivalent hydratés et hexavalent par microsonde TOF-LMMS d'après [39,40]. 35
Figure II-3 : Longueurs d'onde requises, rendement des transitions électroniques et temps de vie des niveaux excités de basse énergie pour l'atome de césium (adapté d'après [57]). 50
Figure II-4 : Analyse d'un semi conducteur d'arséniure de gallium dopé en indium : (a) en ionisation non résonante à 308 nm, (b) en ionisation résonante du gallium à 287,4 nm, (c) en ionisation résonante de l'indium à 303,9 nm. Adapté de [76]. 53
Figure II-5 : Principe de la mesure de l'énergie d'ionisation des actinides par RIMS d'après [62]. 55
Figure II-6 : Géométrie en transmission de la microsonde laser LAMMA 500. 56
Figure II-7 : Schéma de la microsonde laser LAMMA 500 d'après [88] 57
Figure II-8 : Schéma éclaté d'une cellule de la microsonde laser FTMS 2000 61
Figure II-9 : Principe de la détection des ions. Les deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection d'un courant alternatif sous une forme temporelle. 64
Figure II-10 : De l'interférogramme (a) au spectre de masse (e), signal observé après apodization (b), zero filling (c) et correction de phase. Etude du bromate de potassium. 66
Figure II-11 : Schéma descriptif de la microsonde FTMS 2000 développée au LSMCL adapté de [99]. 67
Figure II-12 : Schéma de principe de la double cellule FTMS 68
Figure II-13 : Séquence d'analyse 69
Figure II-14 : Applications de la technique SWIFT [94] a) impulsion rectangulaire; b) impulsion rectangulaire avec montée et descente exponentielles; c) balayage en fréquences; d) SWIFT pour une excitation large bande; e) SWIFT pour une excitation ou éjection simultanées d'ions; f) SWIFT pour la MS/MS 71
Figure II-15 : Mise en évidence de signaux harmoniques $x\omega_{X^+}$ dans l'étude d'un verre dopé à une longueur d'onde de 357,87 nm sous forte irradiance. 74
Figure II-16 : Empreinte spectrale FTICRMS du chromate de lithium à 355 nm, repliement de l'ion $^7Li^+$. 75
Figure II-17 : Couplage du laser à colorant TDL 90 à la microsonde laser FTICRMS. 78
Figure II-18 : Analyse FTICRMS d'un alliage chrome nickel en utilisant une raie de résonance du nickel (a), du chrome (c) et hors résonance (b). 81
Figure II-19 : Analyse FTICRMS d'un verre dopé à 2% en chrome mode d'ionisation non résonant à 355 nm (a) et en utilisant la raie de résonance du chrome à 357,87 nm (b). Ln désigne les différents lanthanides. 83
Figure II-20 : Analyse FTICRMS d'un ciment contenant 200 ppm de chrome en mode d'ionisation non résonant à 355 nm (a) et en utilisant la raie de résonance du chrome à 357,87 nm (b). 84

Figure II-21 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS du verre dopé à 2% à 355 nm pour des irradiances égales à $4{,}5.10^{10}$ (a), $2{,}8.10^{9}$ (b), $3{,}1.10^{8}$ (c) et $1{,}1.10^{8}$ W/cm^2 (d). Ln désigne les différents lanthanides. $2\omega_{Pb^+}$ harmonique de l'ion Pb^+. 86

Figure II-22 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS du verre dopé à 2% à 357,87 nm pour des irradiances égales à $4{,}5.10^{10}$ (a), $2{,}8.10^{9}$ (b), $3{,}1.10^{8}$ (c) et $1{,}1.10^{8}$ W/cm^2 (d). Ln désigne les différents lanthanides et $2\omega_{Pb^+}$ harmonique de l'ion Pb^+. 87

Figure II-23 : Comparaison des processus ablatifs à forte et à moyenne irradiance. 88

Figure II-24 : Analyse du verre dopé à forte irradiance ($4{,}5.10^{10}$ W/cm^2) dans la région entre la masse 50 et 54, $x\omega_{X^+}$ harmoniques des ions Pb^+ et Ln^+. 89

Figure II-25 : Evolution du signal de Cr^+ au voisinage de la raie de résonance à 357,87 nm. 91

Chapitre III

Figure III-1 : La molécule de TFTA. 105

Figure III-2 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés de CrO_3. 107

Figure III-3 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés des chromates de lithium (a), de sodium (b) et de potassium (c). 108

Figure III-4 : Analyse MEB en électrons secondaire du chromate de magnésium (a) et en électrons rétrodiffusés des chromates de calcium (b), de strontium (c_1 et c_2) et de baryum (d). 109

Figure III-5 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés du chromate de plomb (a) et de l'hydroxychromate de zinc (b). 109

Figure III-6 : Analyse MEB en électrons secondaires des chromites de fer (a), de manganèse (b), de nickel (c) et de zinc (d) et en électrons rétrodiffusés de l'oxyde de chrome trivalent (e). 111

Figure III-7 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés des chlorure (a), nitrate (b) et sulfate (c) hydratés du chrome trivalent après métallisation à l'or. 112

Chapitre IV

Figure IV-1 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs des chromates de lithium (a), de potassium (b) et de césium (c). 117

Figure IV-2 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des chromates de lithium (a), de sodium (b), de potassium (c), de rubidium (d) et de césium (e) à une irradiance de l'ordre de 5.10^{7} W/cm^2. 120

Figure IV-3 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs du chromate de lithium (a) et du chromate de sodium (b) à une irradiance de ~$2{,}2.10^{9}$ W/cm^2 121

Figure IV-4 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions négatifs des chromates de lithium (a), de potassium (b) et de césium (c). 125

Figure IV-5 : Empreintes spectrales FT-ICR-MS en ions négatifs des chromates de lithium (a), de potassium (b) et de césium (c). 126

Figure IV-6 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs des chromates de magnésium (a) et de baryum (b). 129

Figure IV-7 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des chromates de magnésium (a), de calcium (b), de strontium (c) et de baryum (d). 132

Figure IV-8 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions négatifs des chromates de magnésium (a) et de baryum (b). 134

Figure IV-9 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des chromates de magnésium (a) et de baryum (b). 135

Figure IV-10 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs du chromate de plomb à des irradiances de 6.10^{8} W/cm^2 (a) et de 2.10^{7} W/cm^2 138

Figure IV-11 : Empreinte spectrale TOF-LMMS en ions positifs du chromate de plomb à une irradiance de 4.10^7 W/cm^2 139
Figure IV-12 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs du chromate de plomb à une irradiance de 2.10^7 W/cm^2. 140
Figure IV-13 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs de l'hydroxychromate de zinc $Zn_2(OH)_2CrO_4$ à une irradiance de 9.10^7 W/cm^2. 141
Figure IV-14 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs de l'hydroxychromate de zinc. 142
Figure IV-15 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des oxydes de chrome trivalent (a) et hexavalent (b) à des irradiances respectivement égales à 6.10^7 et $3{,}5.10^{10}$ W/cm^2. 145
Figure IV-16 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des oxydes de chrome trivalent (a) et hexavalent (b) à une irradiance de 2.10^7 W/cm^2. 146
Figure IV-17 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs du sulfate (a) et du nitrate (b) de chrome trivalent respectivement à des irradiances de 5.10^8 et 3.10^7 W/cm^2. 148
Figure IV-18 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs du sulfate de chrome trivalent (a) et du nitrate de chrome trivalent (b) hydratés. 150
Figure IV-19 : Perte de masse des nitrate et sulfate de chrome trivalent à 300, 500 et 1000°C 153
Figure IV-20 : Analyse thermogravimètrique du sulfate de chrome trivalent noir. 156
Figure IV-21 : Analyse thermogravimètrique du sulfate de chrome trivalent vert. 157
Figure IV-22 : Perte de masse du chlorure de chrome hexahydraté à 300, 500 et 1000°C 158
Figure IV-23 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs du chlorure anhydre de chrome trivalent (a) et du chlorure hydraté du chrome trivalent (b). 162
Figure IV-24 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs du chlorure anhydre de chrome trivalent (a) et du chlorure hydraté du chrome trivalent (b). 163
Figure IV-25 : Empreintes spectrale FTICRMS de la chromite de fer en ions positifs (a) et négatifs (b). 166
Figure IV-26 : Empreintes spectrales FTICRMS de la chromite de zinc en ions positifs (a) et négatifs (b). 168

Chapitre V

Figure V-1 : Identification des différentes zones d'ablation laser d'après [1]. 173
Figure V-2 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs des oxydes hexavalents de chrome (a) de molybdène (b) et de tungstène (c) à 355 nm avec une irradiance de $3{,}6.10^{10}$ W/cm^2. 178
Figure V-3 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs des oxydes hexavalents de chrome (a) de molybdène (b) et de tungstène (c) à 355 nm sous une irradiance de $2{,}2.10^9$ W/cm^2. 179
Figure V-4 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs de l'oxyde hexavalent de molybdène à 193 nm avec une irradiance de 5.10^9 (a) et de $1{,}4.10^8$ W/cm^2 (b). 180
Figure V-5 : Spectre de masse de MoO_3 par ablation/ionisation laser à 532 nm d'après [24]. 181
Figure V-6 : Spectre de masse par impact électronique des vapeurs de MoO_3 produites par cellule d'effusion de Knudsen, d'après [25]. 182
Figure V-7 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs des oxydes hexavalent de chrome (a) de molybdène (b) et de tungstène (c) à 355 nm avec une irradiance de $3{,}6.10^{10}$ W/cm^2. 183
Figure V-8 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs du chromate de sodium dans la gamme d'irradiance comprise entre 10^7 et 4.10^{10} W/cm^2 à 355 nm. Distribution des agrégats mixtes ne contenant qu'un atome de chrome (a) et au moins deux atomes de chrome (b). 187
Figure V-9 : Analyse comparative des empreintes spectrales du chromate de sodium à 355 nm et à 193 nm en fonction de l'irradiance. 188
Figure V-10 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS en ion positif du chromate de lithium dans la gamme d'irradiance comprise entre 10^7 et 4.10^{10} W/cm^2 à 355 nm. Distribution des agrégats mixtes ne contenant qu'un atome de chrome (a) et au moins deux atomes de chrome (b). 189
Figure V-11 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS en ion positif du chromate de sodium dans la gamme d'irradiance comprise entre 10^7 et 5.10^9 W/cm^2 à 193 nm. Distribution des agrégats mixtes ne contenant qu'un atome de chrome (a) et au moins deux atomes de chrome (b). 190
Figure V-12 : Spectre UV-VIS de réflectance du chromate de sodium en phase solide. Référence: sulfate de baryum 191
Figure V-13 : Etude des mélanges équimassiques chromate – nitrate alcalins : Na_2CrO_4 – KNO_3 (a), K_2CrO_4 – $NaNO_3$ (b), Na_2CrO_4 – $RbNO_3$ (c), Rb_2CrO_4 – $NaNO_3$ (d), K_2CrO_4 – $RbNO_3$ (e) et Rb_2CrO_4 – KNO_3 (f). 195

Figure V-14 : Analyse comparative du bichromate (a) et du chromate de potassium (b) par analyse TOF-LMMS à 357,87 nm. 200
Figure V-15 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs à une irradiance de 10^{10} W/cm^2 du chromate de magnésium technique. 203
Figure V-16 : Comparaison des empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs du chromate de magnésium technique (a) et du chromate de sodium (b). 204
Figure V-17 : Evolution de l'intensité des agrégats mixtes oxygénés chrome – sodium en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation. 205
Figure V-18 : Proposition de structure pour les ions $M_3CrO_4^+$. 207
Figure V-19 : Analyse des chromates de calcium (a), de strontium (b) et de baryum (c) en mode de détection positif par FTICRMS à 266nm. 208
Figure V-20 : Analyse des chromates de calcium (a), de strontium (b) et de baryum (c) en mode de détection positif par FTICRMS à 355 nm. 209
Figure V-21 : Analyse du chromates de calcium en mode de détection positif par FTICRMS à 193 nm. 210
Figure V-22 : Cratères d'ablation laser à faible (2 10^7 W/cm^2) (a) et à forte (3,6.10^{10} W/cm^2) irradiance (b) observés dans l'étude du chromate de calcium. 212
Figure V-23 : Etude du rapport massique CaO/CrO_3 en fonction de l'échantillonnage et du traitement subi. 213
Figure V-24 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs du chromate de magnésium hydraté (a) et anhydre (b). 215
Figure V-25 : Processus général de formation des ions après ablation laser des chromates alcalino-terreux, M' désignant un élément alcalino-terreux. 217
Figure V-26 : Empreintes spectrales FTICRMS de la DPBF (a) et de l'o-BB (b) purs à 355 nm sous une irradiance de 2,5 10^{10} W/cm^2. 222
Figure V-27 : Analyse FTICRMS à 355 nm sous forte irradiance (3,6.10^{10} W/cm^2) des oxydes de chrome trivalent (a) et hexavalent (b) sur lesquels ont été adsorbés des molécules de DPBF. 224
Figure V-28 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs de la diazabicyclo-[2,2,2]-octane (DABCO) à 193 nm sous une irradiance de 3.10^8 W/cm^2. 225
Figure V-29 : Analyse FTICRMS à 193 nm sous une irradiance de 3.10^8 W/cm^2 d'un mélange DABCO-2,5 DHB adsorbé sur une pastille de CrO_3 au 20ème (a), 50ème (b) et 120ème (c) tir laser au même endroit (une éjection de l'ion Cr^+ a été réalisée), entre parenthèse est indiquée l'intensité absolue de l'ion CrO^+. 226
Figure V-30 : Analyse FTICRMS du peroxyde de sodium Na_2O_2à 355 nm sur lequel a été adsorbés des molécules de DPBF. 228
Figure V-31 : Analyse FTICRMS à 193 nm sous une irradiance de 2.10^8 W/cm^2 d'un mélange chrome métal – peroxyde de sodium avant (a) et après (b) ajout de DABCO (entre parenthèse l'intensité absolue des pics de base). 229
Figure V-32 : Structure des ions $[Cr,O_2]^+$ d'après Schwarz *et al.* [45] 230
Figure V-33 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs à 355 nm des métavanadate (a), chromate (b), molybdate (c) et permanganate de sodium (d). 235
Figure V-34 : Proposition de deux structures pour l'ion le plus stable obtenu par analyse LA-FTICRMS des métavanadates (a), chromates (b), molybdates (b) et permanganates (c) de sodium. M* désigne l'atome de chrome ou de molybdène. 237
Figure V-35 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des permanganates de sodium (a) et de potassium (b) dans des conditions standard de pression. 237
Figure V-36 : Proposition de structure de l'ion $M_4Mn^{(V)}O_4^+$. 238
Figure V-37 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positif de l'orthophosphate de sodium à une irradiance de 1,6.10^7 W/cm^2. 239
Figure V-38 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs du sulfate de sodium 239
Figure V-39 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des nitrates de sodium (a), de potassium (b) et de rubidium (c). 241
Figure V-40 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positif du phosphate de sodium. 242
Figure V-41 : Empreintes spectrales du perchlorate de sodium à 3,6.10^{10} W/cm^2 (a) et à 2,5.10^8 W/cm^2 (b) et du perchlorate de potassium à une irradiance de 5.10^9 W/cm^2 (c). 243
Figure V-42 : Proposition de structure de l'ion le plus stable obtenu par LA-FTICRMS des perchlorates (a_{1-2}) et permanganates (b_{1-2}) de sodium. 244
Figure V-43 : Analyse FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) d'un mélange chromate de potassium – oxyde de zinc en rapport massique (1:3). 251
Figure V-44 : Ensemble des oxydes des métaux de transition étudiés. 254

Figure V-45 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des oxydes d'yttrium trivalent (a) et de cuivre bivalent (b). 255

Chapitre VI

Figure VI-1 : Empreintes spectrales FTICRMS de l'oxyde de chrome hexavalent à 193 nm (a), 266 nm (b) et 355 nm (c), entre parenthèse l'intensité absolue de l'ion $Cr_2O_6^-$. 270
Figure VI-2 : Evolution de l'empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs de l'oxyde de chrome hexavalent en fonction de l'irradiance, à la longueur d'onde de 355 nm (entre parenthèse, l'intensité absolue de l'ion $Cr_2O_6^-$). 273
Figure VI-3 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs de la chromite de zinc à 355nm sous des irradiances de 3.10^8 (a), 5.10^7 (b) et $1{,}6.10^7$ W/cm^2 (c). 274
Figure VI-4 : Séquence d'analyse par microsonde laser FTICRMS. 275
Figure VI-5 : Evolution du rapport R_1 en fonction de la nature du composé étudié. 286
Figure VI-6 : Evolution du rapport R_2 en fonction de la nature du composé étudié 286
Figure VI-7 : Diagramme de différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome par FTICRMS à 355 nm. 287
Figure VI-8 : Analyse par diffraction des rayons X des poussières 1 (a), 2 (b) et 3 (c), mise en évidence de structures type KCl □, type ZnO ○ et type M_3O_4 △. 290
Figure VI-9 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés du lot de poussières 1. 291
Figure VI-10 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés du lot de poussières 2. 292
Figure VI-11 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés du lot de poussières 3. 293
Figure VI-12 : Analyse MEB en électrons rétrodiffusés du lot de poussières 2 incluses dans une bakélite dopé en cuivre (a) ou dans une résine epoxy (b). 294
Figure VI-13 : Observation par microscopie électronique à transmission (MET) de poussières du lot n°1. 297
Figure VI-14 : Identification à l'aide des analyses MET d'une particule de zincite ZnO. Observation par microscopie électronique à transmission (a), analyse EDX (b) et par diffraction des électrons (c). 301
Figure VI-15 : Identification à l'aide des analyses MET d'une particule de Mn_3O_4. Observation par microscopie électronique à transmission (a), analyse EDX (b) et par diffraction des électrons (c). 302
Figure VI-16 : Identification à l'aide des analyses MET d'une particule $ZnFe_2O_4$. Observation par microscopie électronique à transmission (a), analyse EDX (b) et par diffraction des électrons (c). 303
Figure VI-17 : Identification à l'aide des analyses MET d'une particule de $FeCr_2O_4$ entourée d'une gangue riche en silicium et en calcium. Observation par microscopie électronique à transmission (a), analyse EDX (b) et par diffraction des électrons (c). 304
Figure VI-18 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs de l'oxyde de calcium. 306
Figure VI-19 : Empreinte spectrale FTICRMS de l'oxyde de silicium SiO_2 en ions positifs (a) et négatifs (b). 307
Figure VI-20 : Comparaison du rapport R_1 observé dans l'étude des composés standard et des mélanges binaires. 310
Figure VI-21 : Comparaison du rapport R_2 observé dans l'étude des composés standard et des mélanges binaires. 311
Figure VI-22 : Analyse d'un mélange SiO_2 – $ZnCr_2O_4$ par FTICRMS en mode de détection négatif 312
Figure VI-23 : Analyse d'un mélange CaO – $ZnCr_2O_4$ par FTICRMS en mode de détection positif à 355 nm 313
Figure VI-24 : Analyse d'un mélange Fe_2O_3 – $CaCrO_4$ par FTICRMS en mode de détection positif à 355 nm. 316
Figure VI-25 : Evolution de l'empreinte spectrale de la chromite de fer en fonction du dopage en oxyde de calcium en mode de détection négatif. 317
Figure VI-26 : Evolution de l'empreinte spectrale de la chromite de fer en fonction du dopage en oxyde de silicium en mode de détection négatif. 318
Figure VI-27 : Evolution de l'empreinte spectrale du chromate de calcium en fonction du dopage en oxyde de silicium en mode de détection négatif. 319
Figure VI-28 : Composition des 11 pastilles étudiées : mélange d'oxydes – composé chromé 320

Figure VI-29 : Empreintes spectrales FTICRMS, en ions négatifs du mélange d'oxydes de fer trivalent, de zinc, de silicium et de calcium avant (a) et après (b) dopage avec un mélange équimassique de chromate de calcium et de chromite de fer. 322

Figure VI-30 : Evolution du rapport $R_1 = Cr_2O_4^-/Cr_2O_6^-$ dans les échantillons matrice–$FeCr_2O_4$–$CaCrO_4$ en fonction de la fraction massique en chrome hexavalent. 324

Table des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Utilisation de la chromite dans le monde et en France en 1990 [6]. 11

Chapitre II

Tableau II-1 : Energie du faisceau laser obtenue en fonction du mode et du colorant employé. 79
Tableau II-2 : Mise en évidence du phénomène de résonance par comparaison des résultats obtenus à 355 et 357,87 nm sur le verre dopé par FTICRMS à une irradiance de 10^8 W/cm^2. 90

Chapitre III

Tableau III-1 : Caractéristiques physiques et cristallographiques des chromates alcalins. 101
Tableau III-2 : Caractéristiques physiques et cristallographiques des chromates alcalino-terreux. 101
Tableau III-3 : Caractéristiques physiques et cristallographiques des chromites étudiées. 102
Tableau III-4 : Résultats synthétiques des observations MEB, EDX et par diffraction des rayons X réalisées sur les chromates alcalins. 107
Tableau III-5 : Résultats synthétiques des observations MEB, EDX et par diffraction des rayons X réalisées sur les chromates alcalino-terreux. 108
Tableau III-6 : Résultats synthétiques des observations MEB, EDX et par diffraction des rayons X réalisées sur les composés trivalents anhydres. 110
Tableau III-7 : Résultats synthétiques des observations MEB, EDX et par diffraction des rayons X réalisées sur les composés trivalent hydratés. 112

Chapitre IV

Tableau IV-1 : Enthalpie de formation des monoxydes MOg à 298 K et électronégativité selon Pauling et selon Sanderson des éléments alcalins et alcalino-terreux. 122
Tableau IV-2 : Polarisabilité des éléments alcalins et alcalino-terreux. 123
Tableau IV-3 : Ions mixtes alcalin-chrome-oxygène détectés en mode positif par analyse FTICRMS à une irradiance de 5.10^7 W/cm^2 dans le cadre de l'étude des cinq chromates alcalins. 127
Tableau IV-4 : Pertes de masse observées par ATG du nitrate de chrome III. 154
Tableau IV-5 : Pertes de masse observées par ATG du sulfate de chrome III noir. 155
Tableau IV-6 : Pertes de masse observées par ATG du sulfate de chrome III vert 156
Tableau IV-7 : Perte de masse observée par ATG du chlorure de chrome III 159

Chapitre V

Tableau V-1 : Analyse de CrO_3, MoO_3 et WO_3 avec une irradiance de $3{,}6.10^{10}W/cm^2$. 177
Tableau V-2 : Energie d'ionisation en eV des espèces polymériques $(MO_3)_n$, M désignant le chrome, le molybdène ou le tungstène. 183
Tableau V-3 : Affinité électronique en eV des espèces polymériques $(MO_3)_n$, M désignant le chrome, le molybdène ou le tungstène. 184
Tableau V-4 : Enthalpies de sublimation de CrO_3, de MoO_3 et de WO_3 dans les gammes de températures respectivement égales à 420-470, 800-1000 K et 1400-1600 K. 184
Tableau V-5 : Temps d'impulsion et énergie par photon des lasers excimères ArF (193 nm) et Nd-YAG triplé en fréquence (355 nm). 192
Tableau V-6 : Rapport molaire entre l'alcalin du nitrate et celui du chromate dans l'étude de mélanges équimassiques de nitrate et de chromate alcalin. 196
Tableau V-7 : Analyse du chromate de magnésium technique par fluorescence X et par spectrométrie d'absorption atomique. 202
Tableau V-8 : Etude de la stabilité des agrégats mixtes alcalins (alcalino-terreux)–chrome–oxygène par le modèle des électrons libres de valence. 206
Tableau V-9 : Neutres et ions engagés dans les processus d'agrégation des ions positifs lors de l'ablation/ionisation laser des composés chromés de référence. 218
Tableau V-10 : Energie d'ionisation et énergie de dissociation de la molécule CrO. 219
Tableau V-11 : Ions caractéristiques de la diphényl-1,3isobenzofurane (DPBF) et de l'orthodibenzoylbenzène-BB purs à 355 nm sous une irradiance de $2{,}5\ 10^{10}\ W/cm^2$. 222
Tableau V-12 : Neutres et ions principalement engagés dans les processus d'agrégation des ions négatifs lors de l'ablation laser des composés chromés de référence. 233
Tableau V-13 : Sels alcalins oxygénés étudiés. 234
Tableau V-14 : Valeur de z pour les agrégats ionisés $(NaO)_{2\text{-}4}XO_z^+$ détectés dans l'étude de métavanadates (X=V), de chromates (X=Cr), de molybdates (X=Mo) et de permanganates (X=Mn) de sodium. 236
Tableau V-15 : Valeur de z pour les agrégats ionisés $(MO)_{2\text{-}5}XO_z^+$ détectés dans l'étude des nitrates alcalins (X=N) et du phosphate de sodium (X=P). 240
Tableau V-16 : Agrégats mixtes oxygénés $M_xX_yO_z^+$ observés dans l'étude en mode de détection positif des sels alcalins des éléments des groupes V, VI et VII – Valence de l'atome X au sein des espèces neutres et ionisées intervenant dans les processus de formation de ces ions. 246
Tableau V-17 : Agrégats mixtes oxygénés $M_xX_yO_z^-$ observés dans l'étude en mode de détection négatif des sels alcalins des éléments des groupes V, VI et VII – Valence de l'atome X au sein des espèces neutres et ionisées intervenant dans les processus de formation de ces ions. 253
Tableau V-18 : Agrégats oxygénés positifs résultant de processus agrégatifs, détectés après ablation laser d'oxydes de métaux de transition. 256
Tableau V-19 : Agrégats oxygénés négatifs résultant de processus agrégatifs, détectés après ablation laser d'oxydes de métaux de transition. 257
Tableau V-20 : Distribution des agrégats ionisés $M_2O_{0\text{-}3}^+$ observés dans l'étude des oxydes de faible valence des métaux de la première série de transition. 259

Chapitre VI

Tableau VI-1 : Distribution des agrégats ionisés négatifs induits par ablation/ionisation laser à 355 nm des chromates alcalins sous une irradiance de $5.10^7\ W/cm^2$. 280
Tableau VI-2 : Distribution des agrégats ionisés négatifs induits par ablation/ionisation laser à 355 nm des chromates alcalino-terreux, du chromate de plomb et de l'hydroxy-chromate de zinc sous une irradiance de $5.10^7\ W/cm^2$. 281
Tableau VI-3 : Distribution des agrégats ionisés négatifs induits par ablation/ionisation laser à 355 nm des composés chromés très oxygénés et/ou hydratés avec une irradiance de $5.10^7\ W/cm^2$. 283
Tableau VI-4 : Distribution des agrégats ionisés négatifs induits par ablation/ionisation laser à 355 nm des chromites de fer, de manganèse, de nickel et de zinc sous une irradiance de $5.10^7\ W/cm^2$. 284

Tableau VI-5 : Calcul des deux rapports d'intensité R_1 et R_2 pour l'ensemble des composés trivalent et hexavalent de référence. 285
Tableau VI-6 : Mise en évidence par diffraction des rayons X des principales structures présentes dans les poussières étudiées 289
Tableau VI-7 : Type d'échantillonnage effectué sur les poussières étudiées 291
Tableau VI-8 : Pourventage de composés chromés entrant dans la constitution des mélanges binaires étudiés à l'aide de la séquence standard FTICRMS. 308
Tableau VI-9 : Calcul des rapports R_1 et R_2 obtenus dans l'étude des mélanges binaires étudiés à l'aide de la séquence standard FTICRMS. 309
Tableau VI-10 : Enthalpies de formation des espèces neutres oxygénées du fer et du chrome 315
Tableau VI-11 : Etude des rapports R_1 et R_2 dans des matrices reconstituées dopés soit en chrome trivalent soit en chrome hexavalent 323

Résumé

Les applications de la spectrométrie de masse par l'introduction de nouvelles méthodes d'ionisation connaissent un développement rapide et constant. C'est à ce titre que l'introduction, il y a une quinzaine années de l'ablation/ionisation laser a marqué la spectrométrie de masse de composés minéraux. La conception de nouveaux instruments et en particulier des microsondes laser a permis l'essor de ce domaine de la spectrométrie de masse.
Ce travail a surtout pour objectif de comprendre les mécanismes de formation des agrégats ionisés produits par ablation/ionisation laser mais également d'établir un protocole de différenciation des degrés d'oxydation +III et +VI du chrome.
Nous montrons que les voies de formation des agrégats ionisés sont multiples et que dans la plupart des cas, la difficulté à identifier la nature des processus mis en jeu, résulte dans la superposition de divers mécanismes. Ceux-ci traduisent en fait, toute la complexité de la chimie en phase gazeuse entre les espèces issues de l'ablation/ionisation laser. Quatre mécanismes ont pu être mis en évidence. Les plus fréquemment rencontrés correspondent à l'agrégation de molécules neutres sur des ions précurseurs.
Cette connaissance des processus de formation des agrégats ionisés nous a permis d'expliquer pourquoi il est possible de distinguer les degrés d'oxydation du chrome. En se basant sur le calcul de rapport d'intensité d'agrégats négatifs et après l'examen systématique d'une vingtaine de composés de référence dans des conditions expérimentales similaires, un organigramme a pu être établi.
L'analyse de mélanges d'oxydes de calcium, de silicium, de fer III et de zinc d'une part et de composés chromés de référence d'autre part a permis de déterminer l'influence de ces oxydes sur les empreintes spectrales de composés purs et de déterminer, dans quelle mesure et avec quelles limitations, la méthodologie proposée, pourrait être appliquée à l'analyse de ce type de composés au sein de matrices complexes.

Mots clés : Spectrométrie de masse de composés inorganiques, Ablation/ionisation laser, FTICRMS, TOF-LMMS, Mécanismes de formation, Agrégats ionisés, Spéciation, Chrome

Summary

The introduction of new ionization techniques allows a fast growth of mass spectrometry applications in an increasing number of fields. More particularly, the introduction of laser ablation/ionization process and the design of new instruments (laser microprobes), has been very important for a better knowledge of inorganic compound mass spectrometry.
The purposes of this work were mainly focussed firstly in the understanding of cluster ions formation process by laser ablation/ionization and secondly in the development of a new mass spectrometry technique for the speciation between trivalent and hexavalent chromium compounds.
We show that cluster ion formation are multiple. The difficulty to identify clearly the processes involved is due to the superposition of many mechanismes. Mostly, these processes are representative of the complexity of the gas-phase chemistry between the various species generated by laser ablation/ionization. Thus, four mechanisms for the cluster ion formation have been highlighted. The most frequently met correspond to aggregative processes of neutral molecules on precursor ions.
The knowledge of the processes of cluster ion formation allows us to explain why it is possible to distinguish the oxidation number of chromium. The organigram of chromium valence speciation proposed is based on the calculation of the ratio of negative cluster ion intensities after systematic analysis of nearly twenty chromium reference compounds using the same instrumental conditions.
The examination of mixtures between 1) calcium, silicon, trivalent iron or zinc oxides and 2) the standard chromium compound allows us to observe the influence of these oxides on the fingerprints of the pure chromium compounds and to determine up to which point and with which limitations, the methodology suggested, could be applied to the analysis of trivalent and hexavalent chromium coumponds in complex and polyphasic matrices.

Keywords : Inorganic mass spectrometry, Laser ablation/ionization, FTICRMS, TOF-LMMS, Ion formation processes, Cluster ions, Speciation, Chromium compounds.

UFR Sci.F.A. L.S.M.C.L.

THESE

présentée

A l'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Chimie-Physique

par

Frédéric AUBRIET

Etude par spectrométrie de masse de la formation des agrégats ionisés induits par ablation/ionisation laser de composés minéraux.
Application à la différenciation des degrés d'oxydation du chrome.

Annexes

Annexe A : Empreintes spectrales FTICRMS et TOF-LMMS des composés du chrome trivalent et hexavalent de référence.

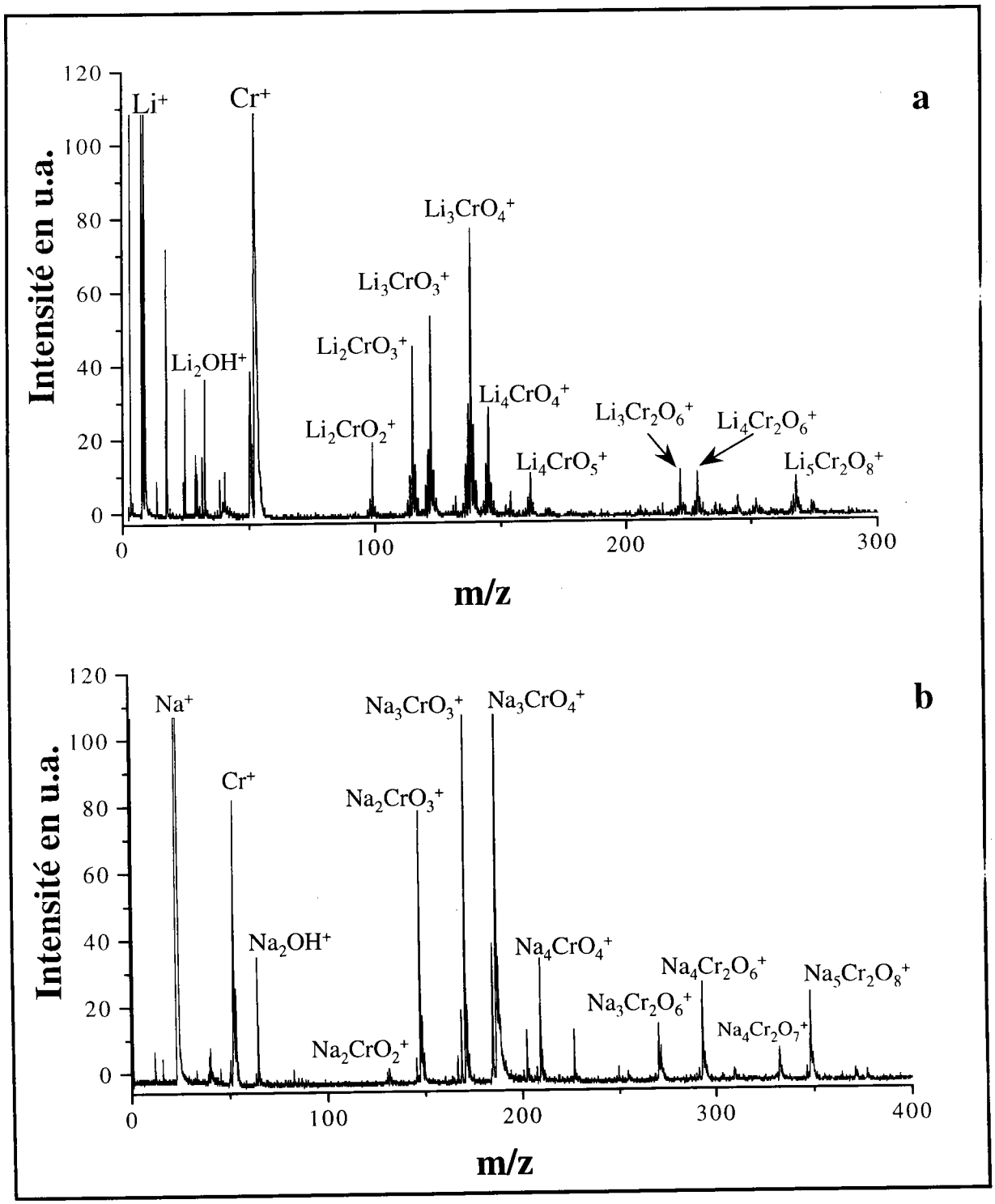
Annexe B : Analyse thermogravimétrique des nitrate et chlorure de chrome III hydraté.

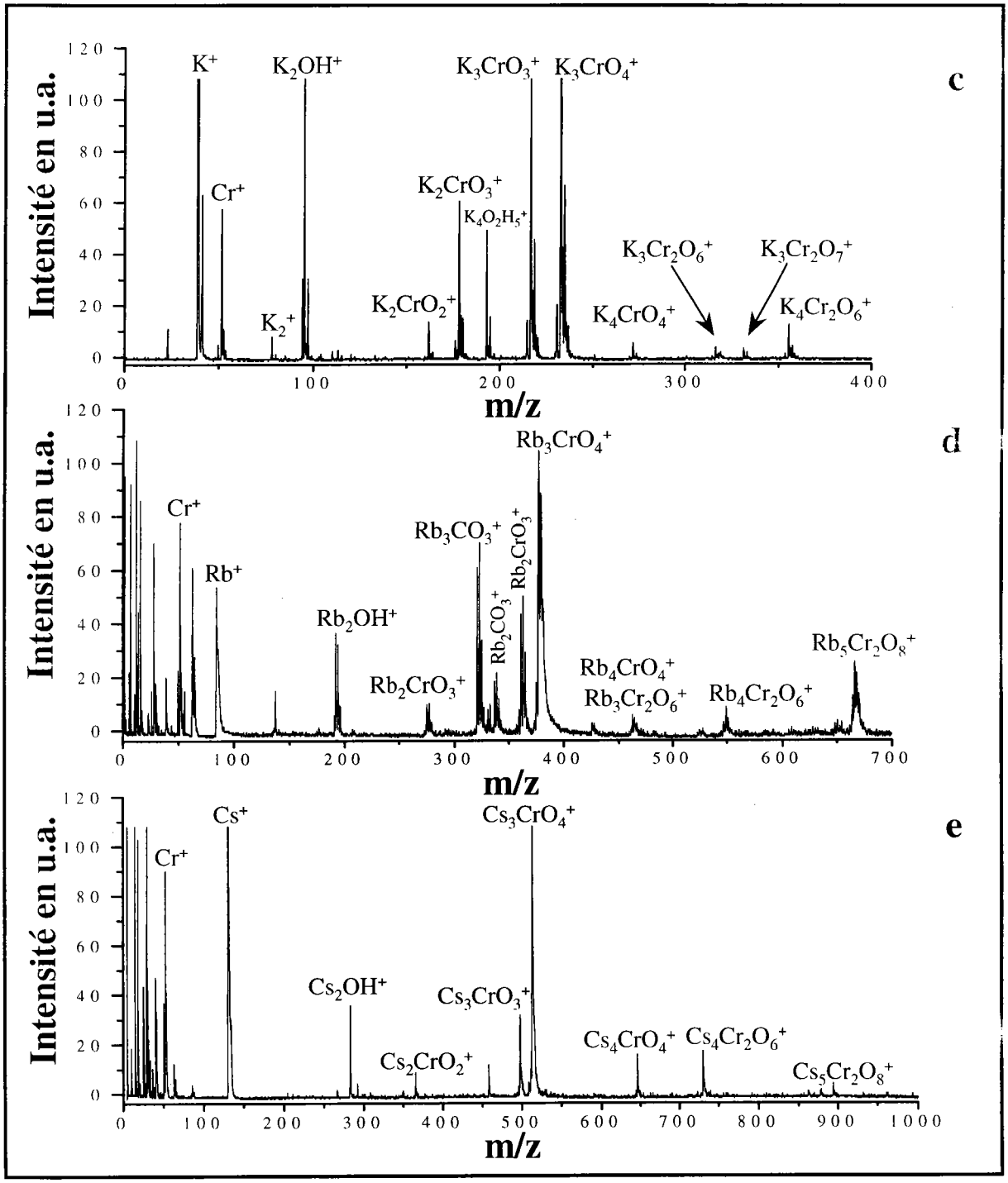
Annexe C : Analyse FTICRMS à 355 nm de sels alcalins oxygénés et d'oxydes de métaux de transition.

- 1999 -

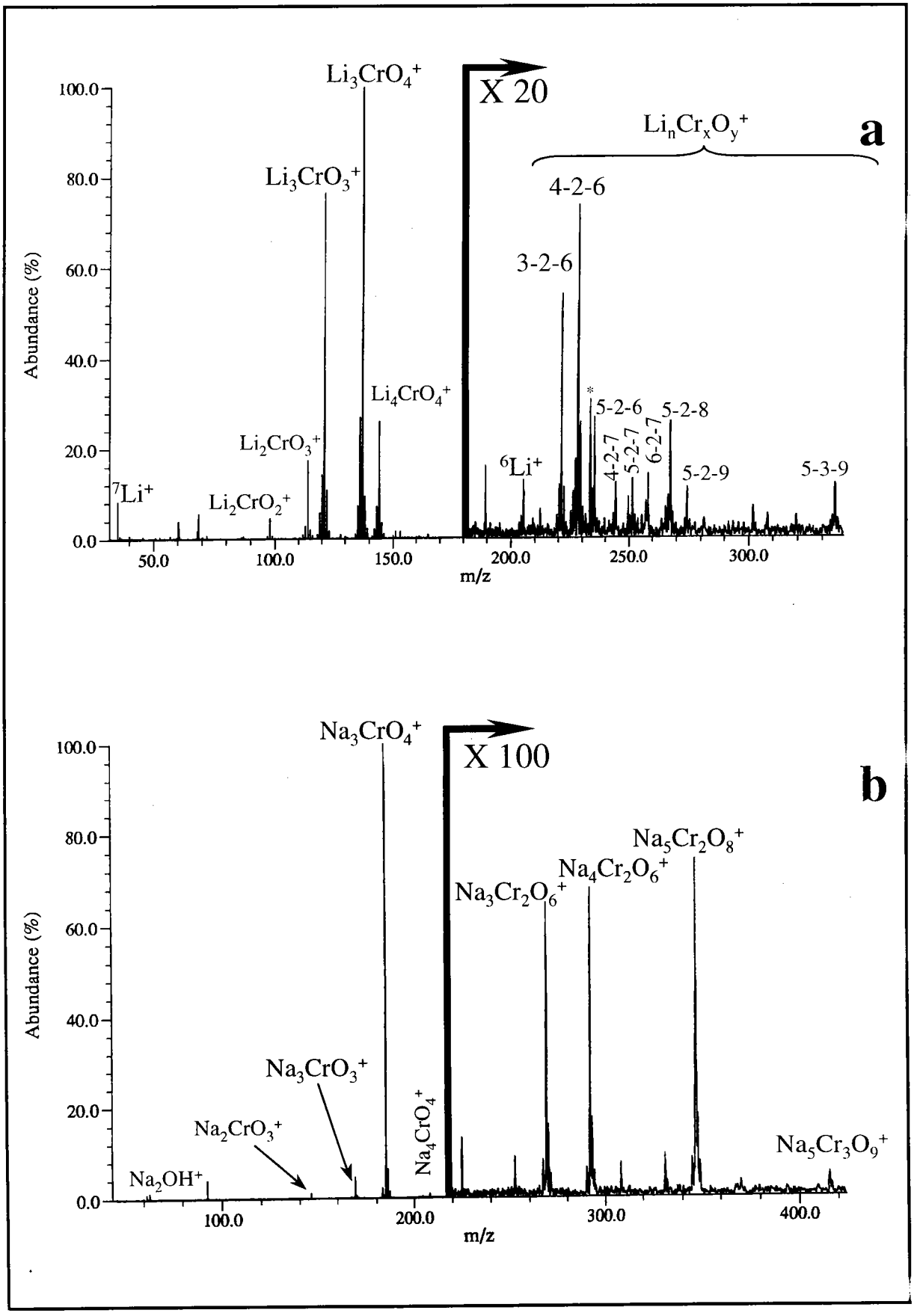
Annexe A :

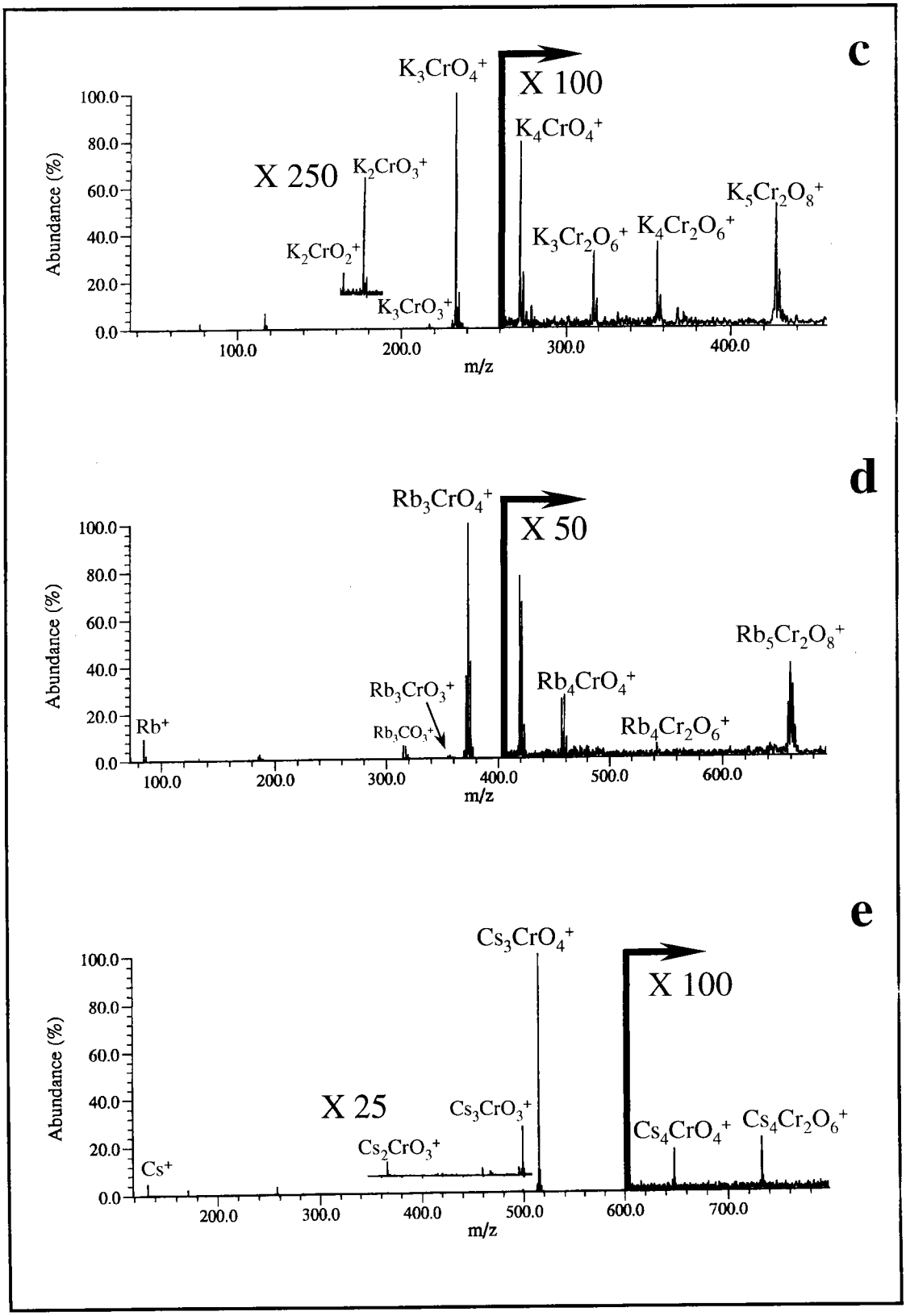
Empreintes spectrales FTICRMS et TOF-LMMS des composés du chrome trivalent et hexavalent de référence


a
Intensité en u.a.
m/z
Li+
Cr+
Li2OH+
Li2CrO2+
Li2CrO3+
Li3CrO3+
Li3CrO4+
Li4CrO4+
Li4CrO5+
Li3Cr2O6+
Li4Cr2O6+
Li5Cr2O8+
b
Intensité en u.a.
m/z
Na+
Cr+
Na2OH+
Na2CrO2+
Na2CrO3+
Na3CrO3+
Na3CrO4+
Na4CrO4+
Na3Cr2O6+
Na4Cr2O6+
Na4Cr2O7+
Na5Cr2O8+

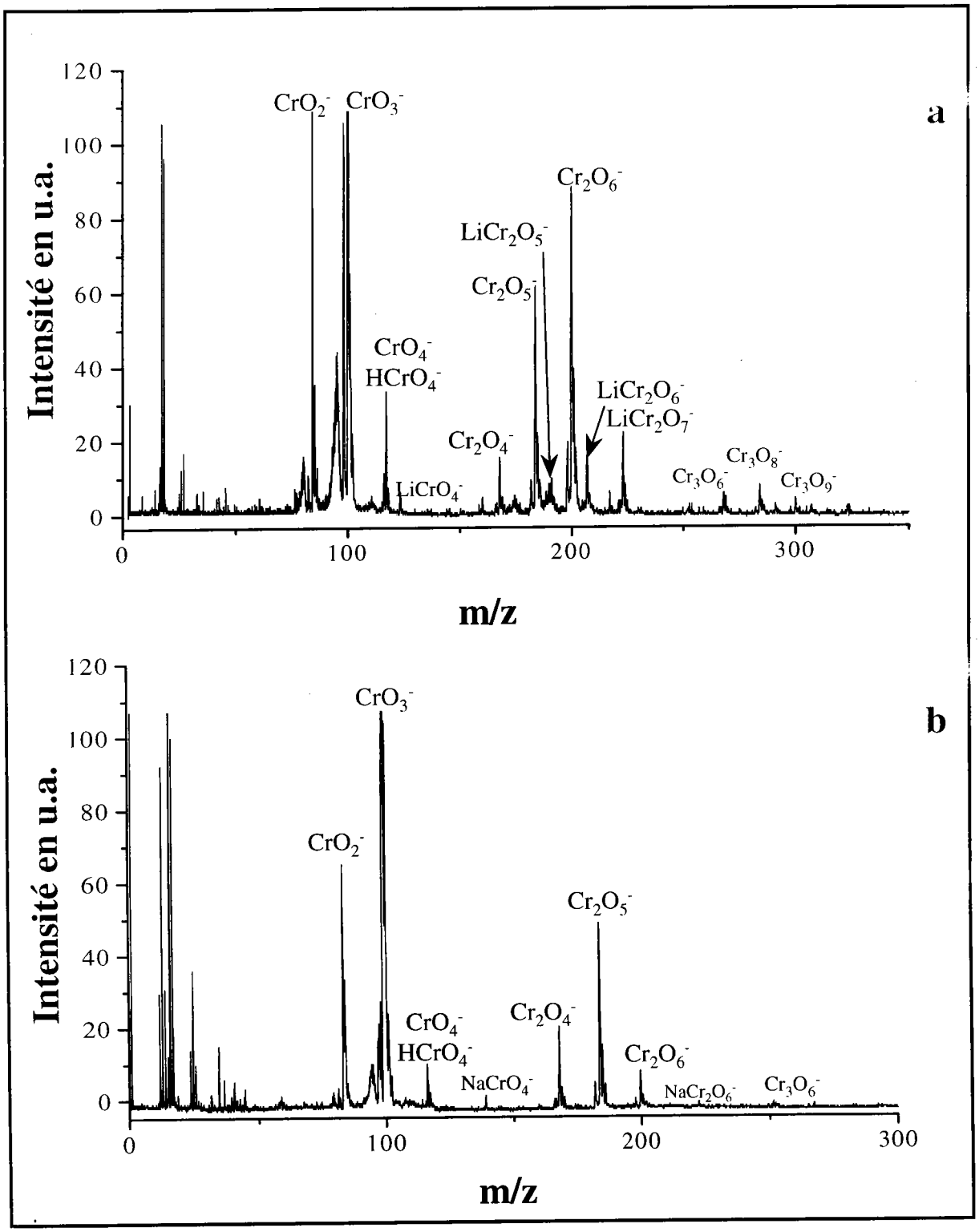


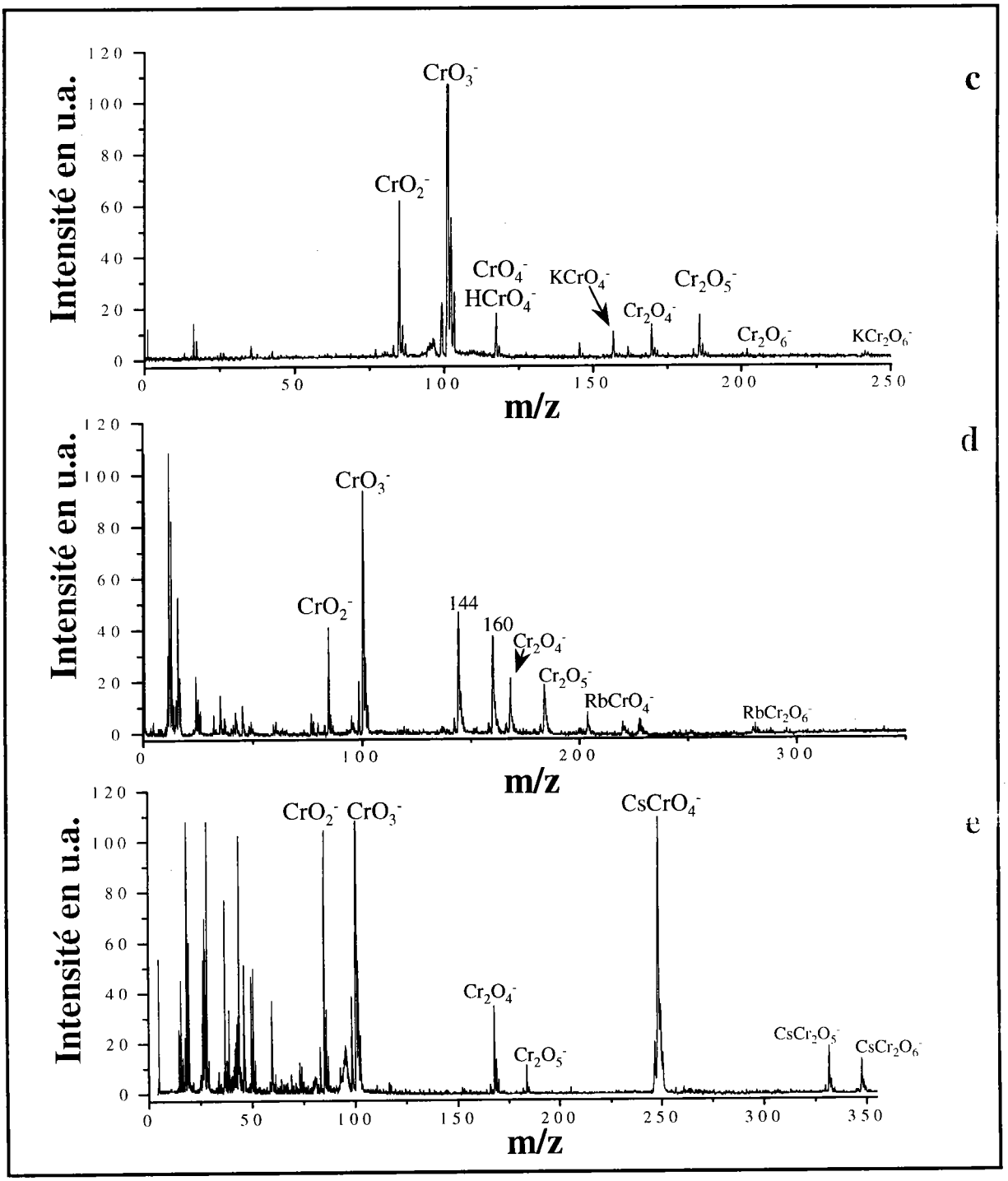
Annexe A- 1 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs des chromates de lithium (a), de sodium (b), de potassium (c), de rubidium (d) et de césium (e) à une irradiance de 4.10^7 W/cm^2.


a
$Li_3CrO_4^+$
X 20
$Li_nCr_xO_y^+$
$Li_3CrO_3^+$
4-2-6
3-2-6
$Li_4CrO_4^+$
5-2-6
5-2-8
$Li_2CrO_3^+$
$^6Li^+$
4-2-7
5-2-7
6-2-7
5-2-9
5-3-9
$^7Li^+$
$Li_2CrO_2^+$
Abundance (%)
m/z
b
$Na_3CrO_4^+$
X 100
$Na_5Cr_2O_8^+$
$Na_4Cr_2O_6^+$
$Na_3Cr_2O_6^+$
$Na_3CrO_3^+$
$Na_2CrO_3^+$
$Na_4CrO_4^+$
$Na_5Cr_3O_9^+$
Na_2OH^+
Abundance (%)
m/z

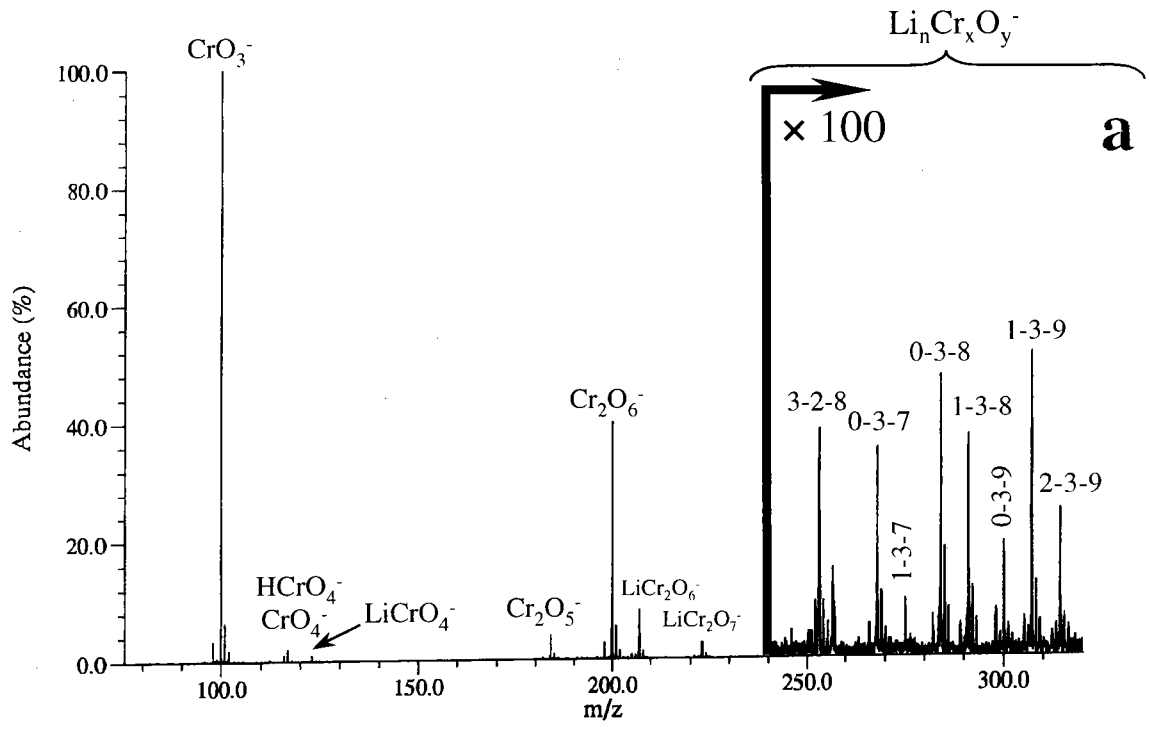


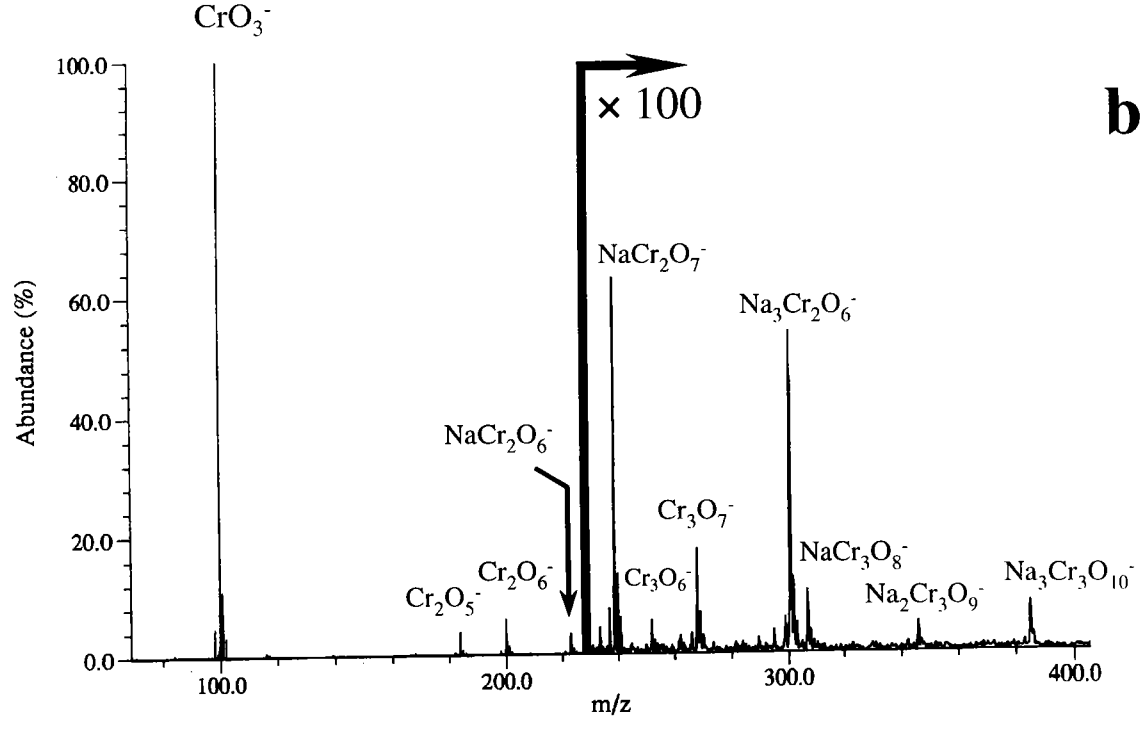
Annexe A- 2 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des chromates de lithium (a), de sodium (b), de potassium (c), de rubidium (d) et de césium (e) à des irradiances respectivement égales à 2.10^7, 9.10^7, $4{,}7.10^7$, $2{,}6.10^7$ et $1{,}6.10^7$ W/cm^2.

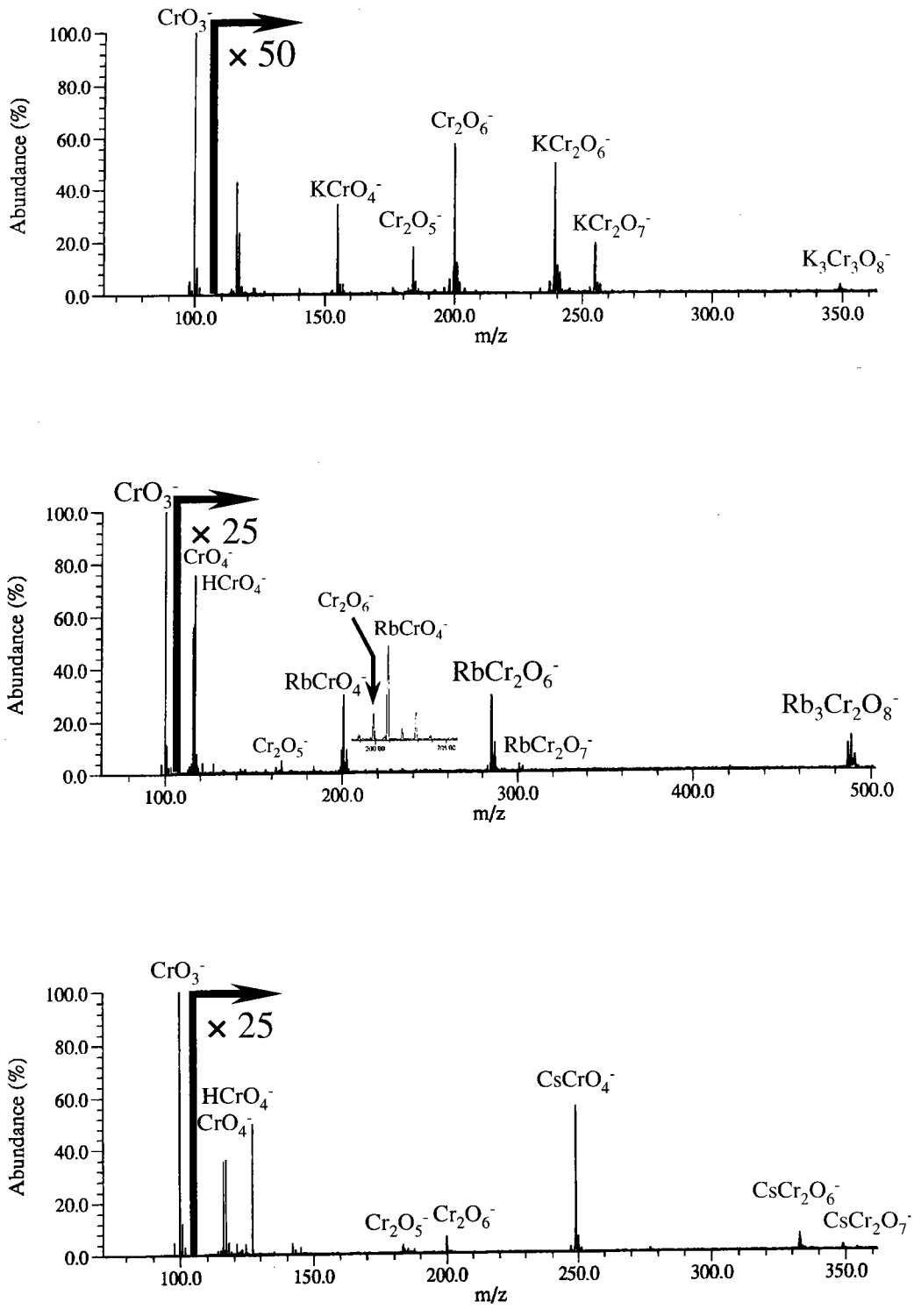

a
Intensité en u.a.
m/z
CrO_2^-
CrO_3^-
$Cr_2O_6^-$
$LiCr_2O_5^-$
$Cr_2O_5^-$
CrO_4^-
$HCrO_4^-$
$LiCr_2O_6^-$
$LiCr_2O_7^-$
$Cr_2O_4^-$
$Cr_3O_8^-$
$Cr_3O_6^-$
$Cr_3O_9^-$
$LiCrO_4^-$
b
Intensité en u.a.
m/z
CrO_3^-
CrO_2^-
$Cr_2O_5^-$
CrO_4^-
$HCrO_4^-$
$Cr_2O_4^-$
$Cr_2O_6^-$
$NaCrO_4^-$
$NaCr_2O_6^-$
$Cr_3O_6^-$



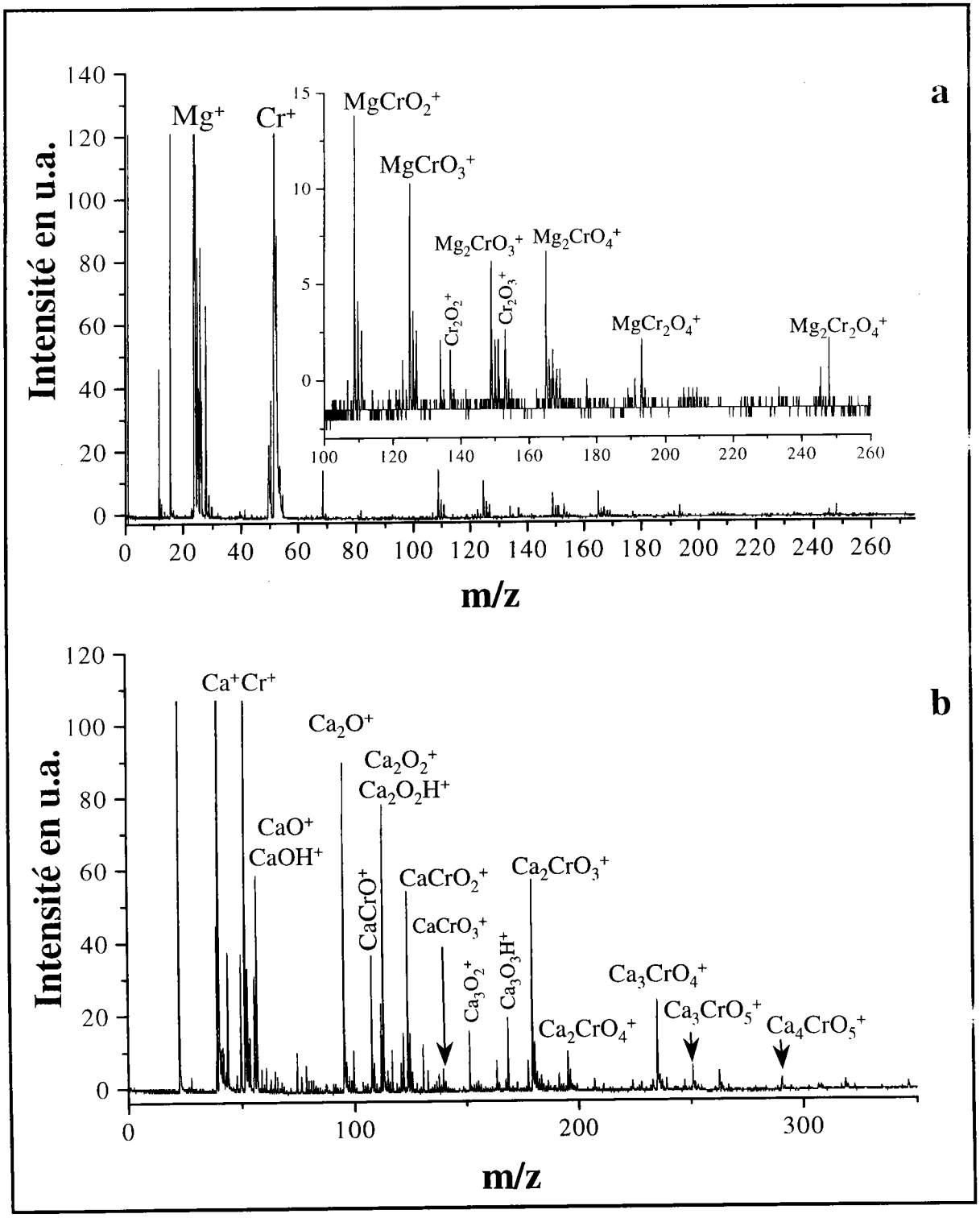
Annexe A- 3 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions négatifs des chromates de lithium (a), de sodium (b), de potassium (c), de rubidium (d) et de césium (e) à une irradiance de 4.10^7 W/cm^2.

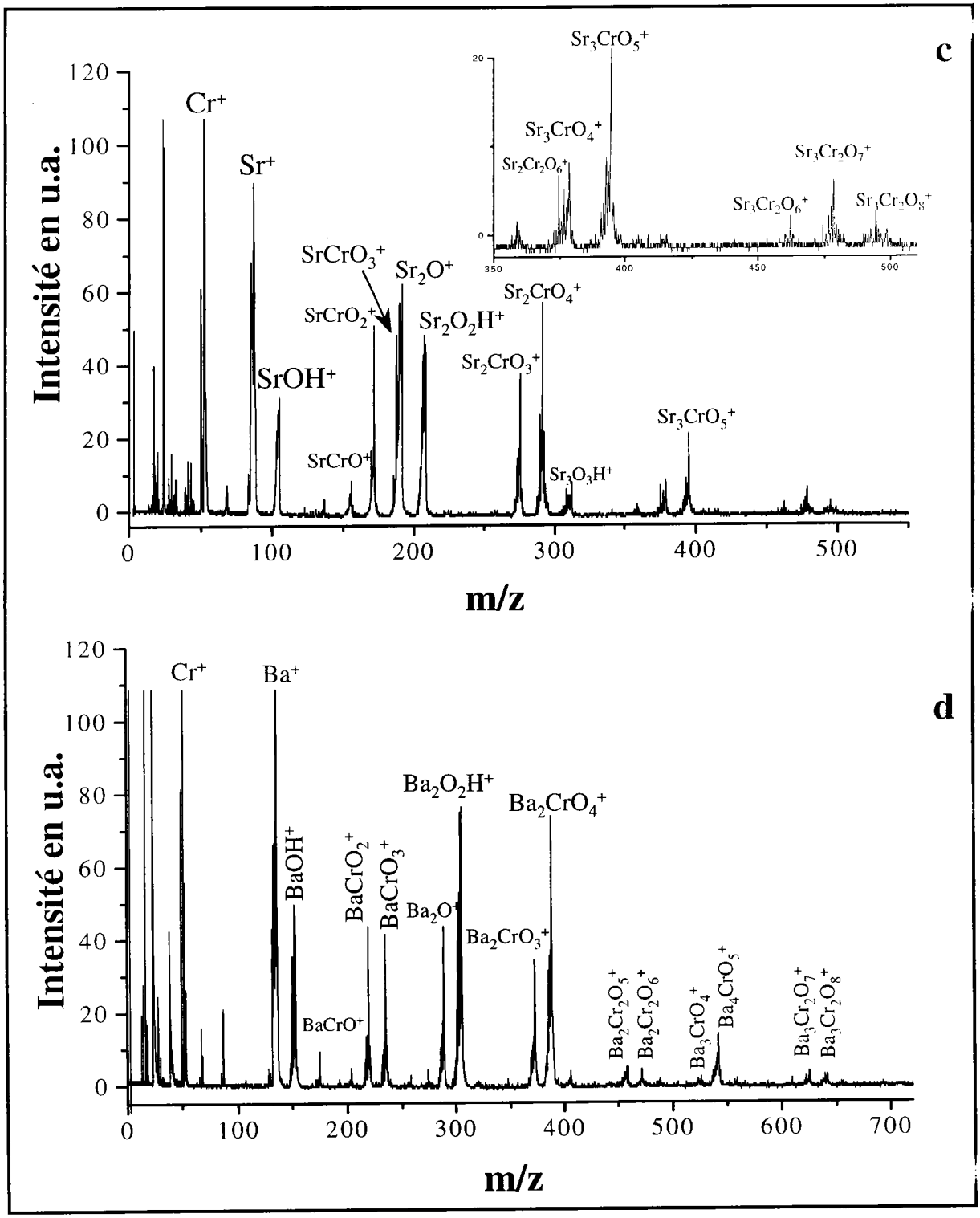

$Li_nCr_xO_y^-$
CrO_3^-
× 100
a
Abundance (%)
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
$Cr_2O_6^-$
3-2-8
0-3-8
1-3-9
0-3-7
1-3-8
0-3-9
2-3-9
1-3-7
$HCrO_4^-$
CrO_4^-
$LiCrO_4^-$
$Cr_2O_5^-$
$LiCr_2O_6^-$
$LiCr_2O_7^-$
100.0
150.0
200.0
250.0
300.0
m/z


CrO_3^-
× 100
b
Abundance (%)
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
$NaCr_2O_7^-$
$Na_3Cr_2O_6^-$
$NaCr_2O_6^-$
$Cr_3O_7^-$
$NaCr_3O_8^-$
$Cr_2O_5^-$
$Cr_2O_6^-$
$Cr_3O_6^-$
$Na_2Cr_3O_9^-$
$Na_3Cr_3O_{10}^-$
100.0
200.0
300.0
400.0
m/z

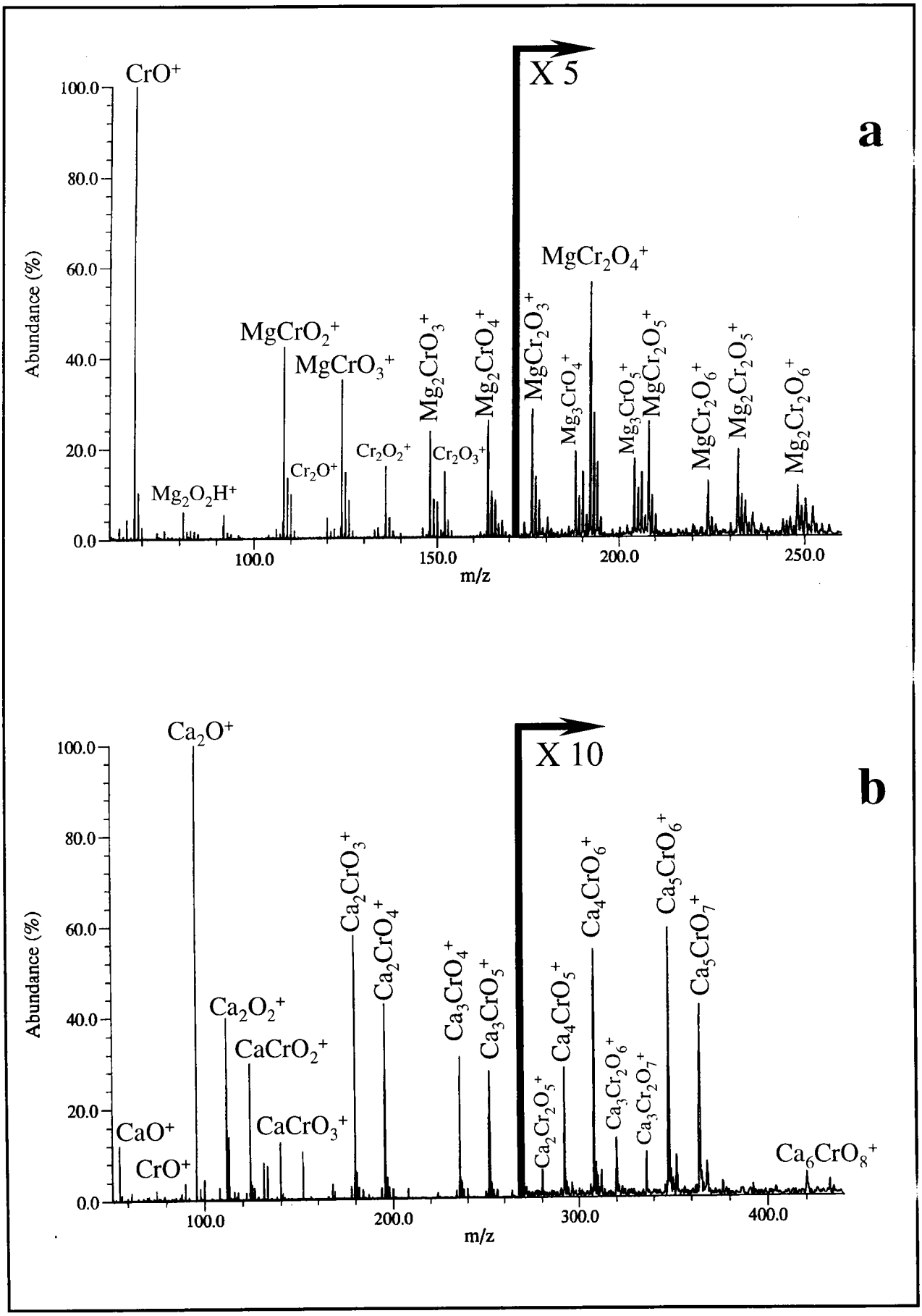


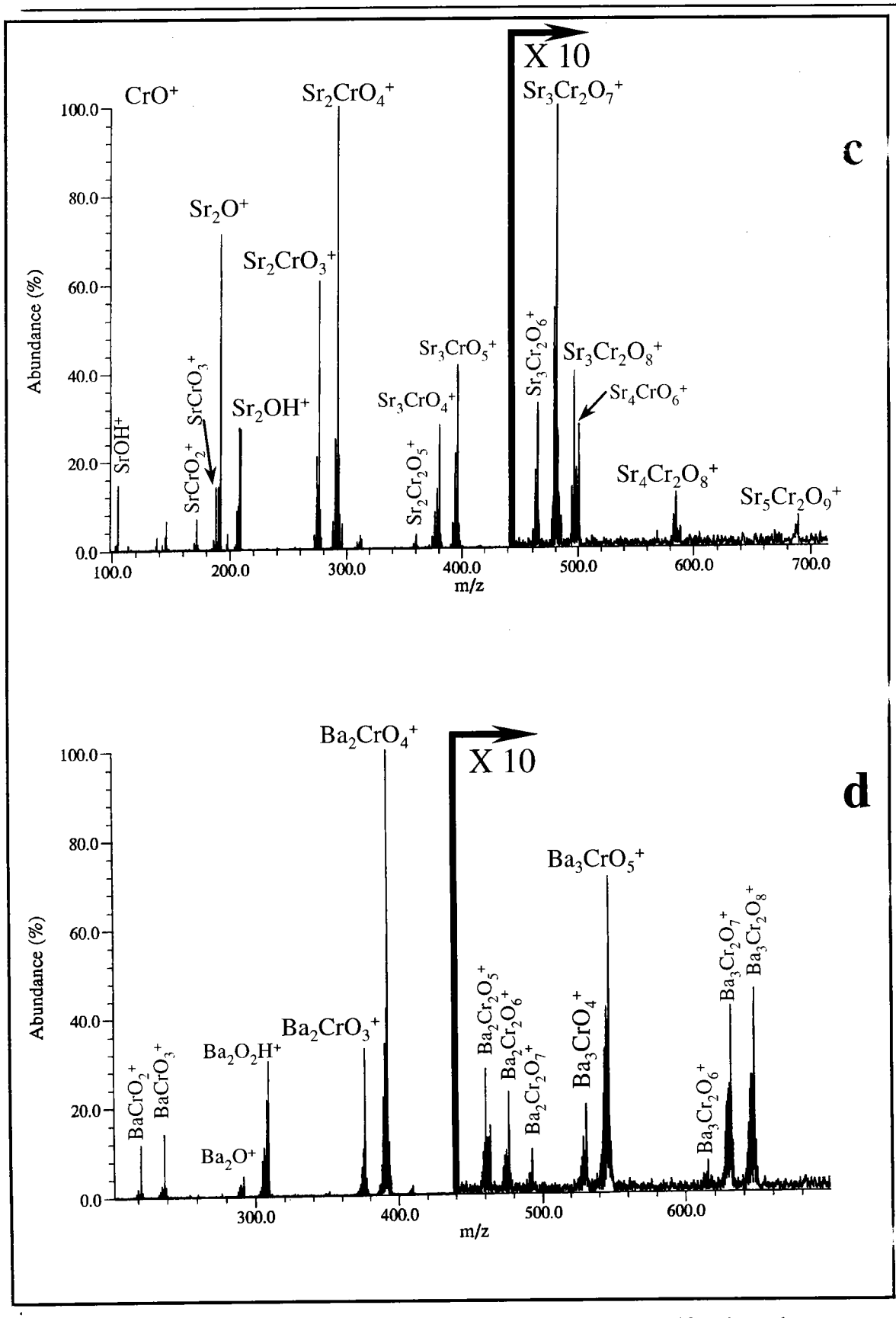
Annexe A- 4 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des chromates de lithium (a), de sodium (b), de potassium (c), de rubidium (d) et de césium (e) à des irradiances respectivement égales à 2.10^7, 9.10^7, $4{,}7.10^7$, $2{,}6.10^7$ et $1{,}6.10^7$ W/cm^2.


a
Intensité en u.a.
m/z
Mg+
Cr+
MgCrO2+
MgCrO3+
Mg2CrO3+
Mg2CrO4+
Cr2O2+
Cr2O3+
MgCr2O4+
Mg2Cr2O4+
b
Intensité en u.a.
m/z
Ca+Cr+
Ca2O+
Ca2O2+
Ca2O2H+
CaO+
CaOH+
CaCrO+
CaCrO2+
CaCrO3+
Ca2CrO3+
Ca3O2+
Ca3O3H+
Ca3CrO4+
Ca2CrO4+
Ca3CrO5+
Ca4CrO5+

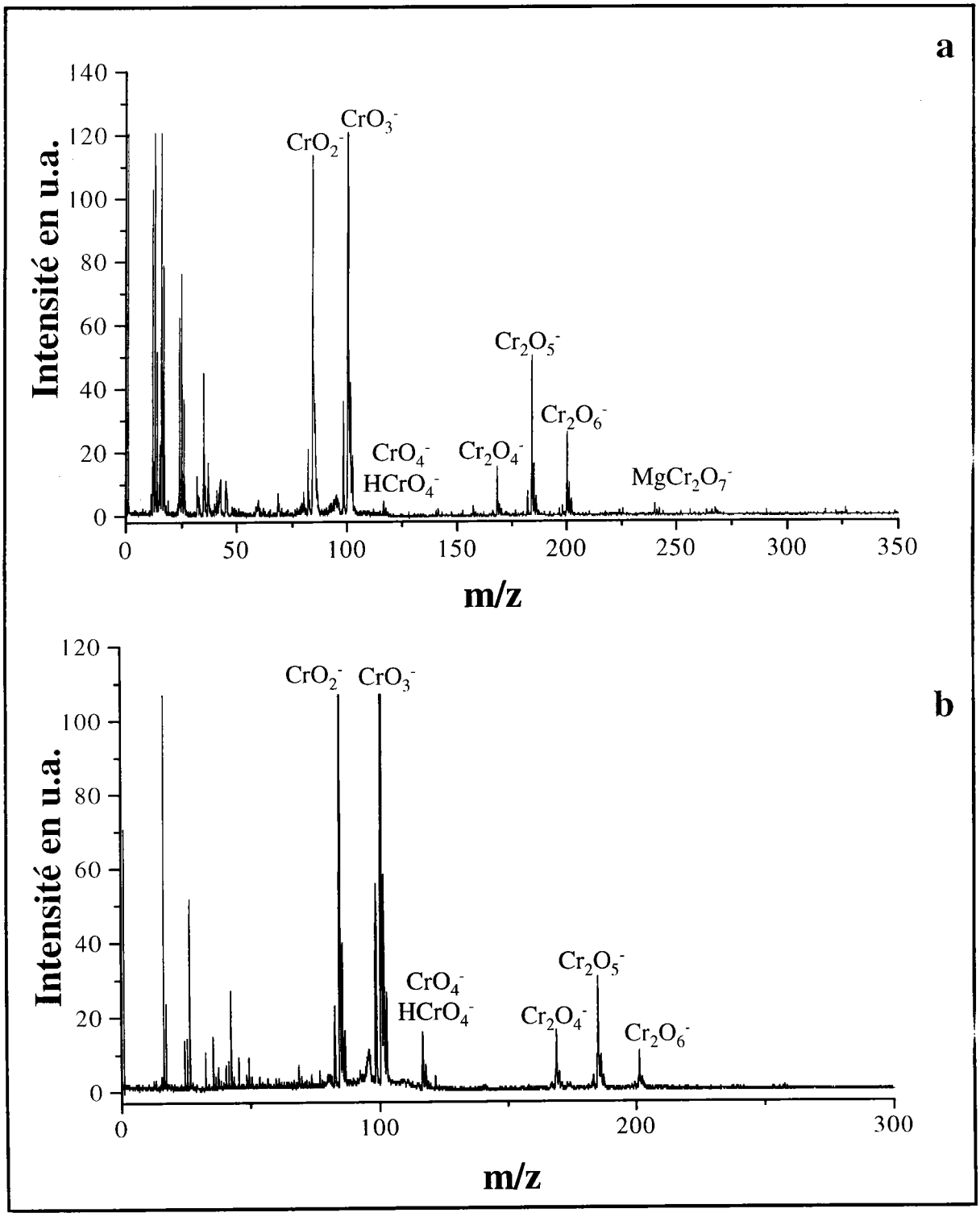


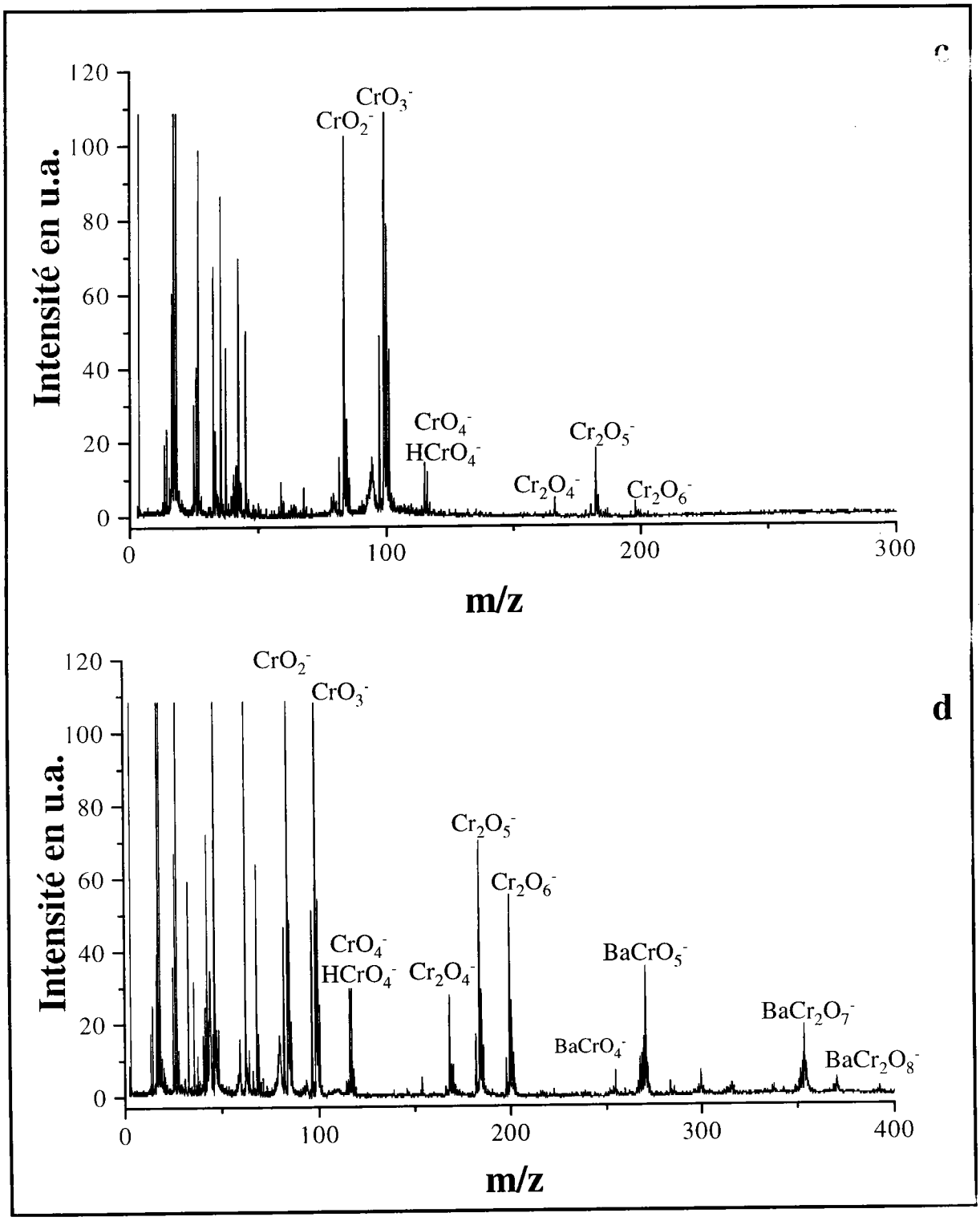
Annexe A- 5 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs des chromates de magnésium (a), de calcium (b), de strontium (c) et de baryum (d) à une irradiance de 4.10^7 W/cm^2.


a
X 5
CrO+
MgCrO2+
MgCrO3+
Mg2CrO3+
Mg2CrO4+
MgCr2O4+
Mg3CrO4+
Mg3CrO5+
MgCr2O5+
MgCr2O6+
Mg2Cr2O5+
Mg2Cr2O6+
Cr2O+
Cr2O2+
Cr2O3+
Mg2O2H+
Abundance (%)
m/z
b
X 10
Ca2O+
Ca2CrO3+
Ca2CrO4+
Ca3CrO4+
Ca3CrO5+
Ca4CrO6+
Ca5CrO6+
Ca5CrO7+
Ca2O2+
CaCrO2+
CaCrO3+
CaO+
CrO+
Ca2Cr2O5+
Ca4CrO5+
Ca3Cr2O6+
Ca3Cr2O7+
Ca6CrO8+
Abundance (%)
m/z

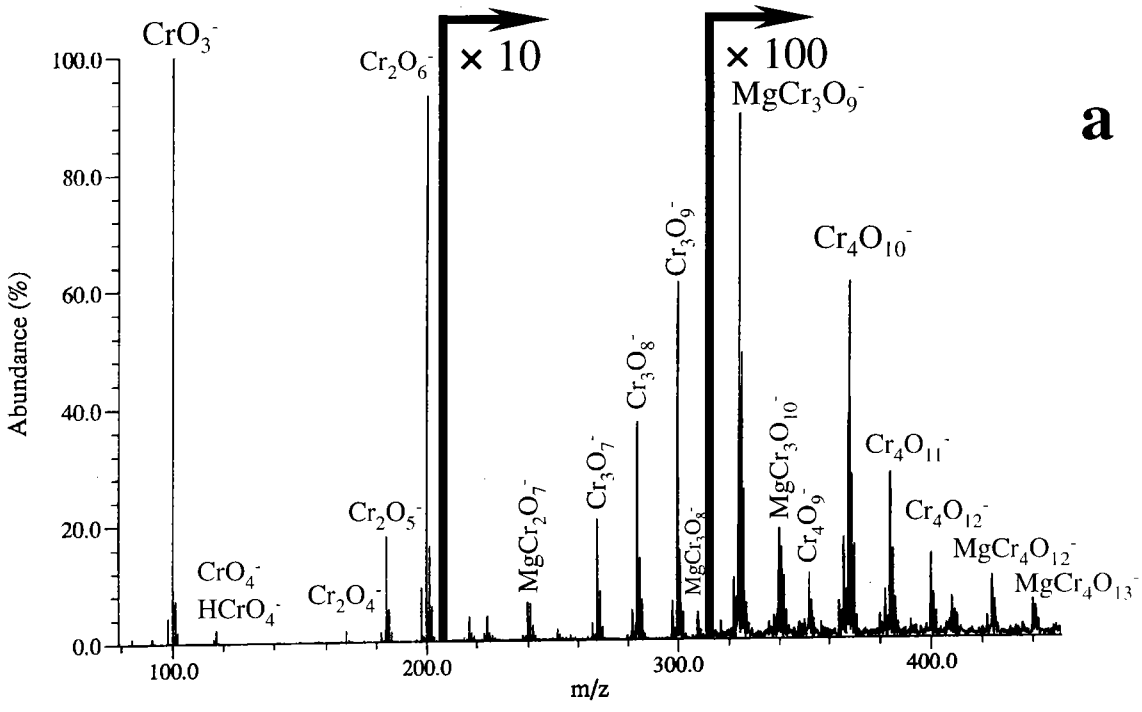


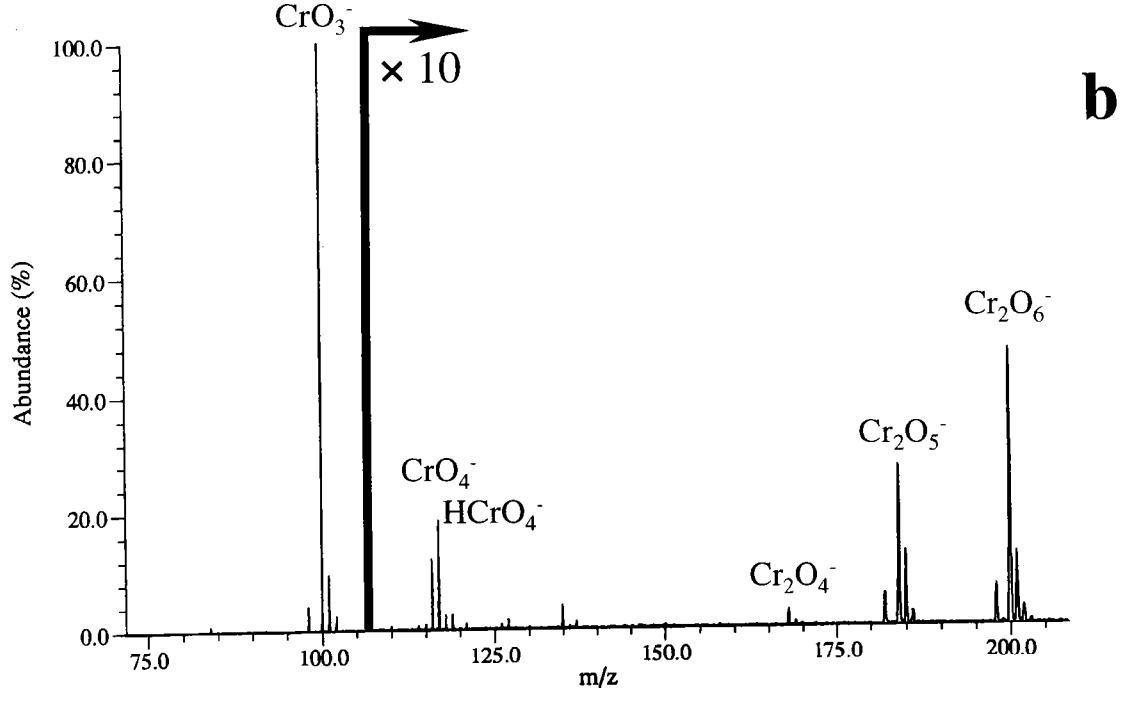
Annexe A- 6 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des chromates de magnésium (a), de calcium (b), de strontium (c) et de baryum (d) à des irradiances respectivement égales à $6{,}3.10^7$, $4{,}7.10^7$, 9.10^7, $2{,}6.10^7$ et $1{,}6.10^7$ W/cm^2.

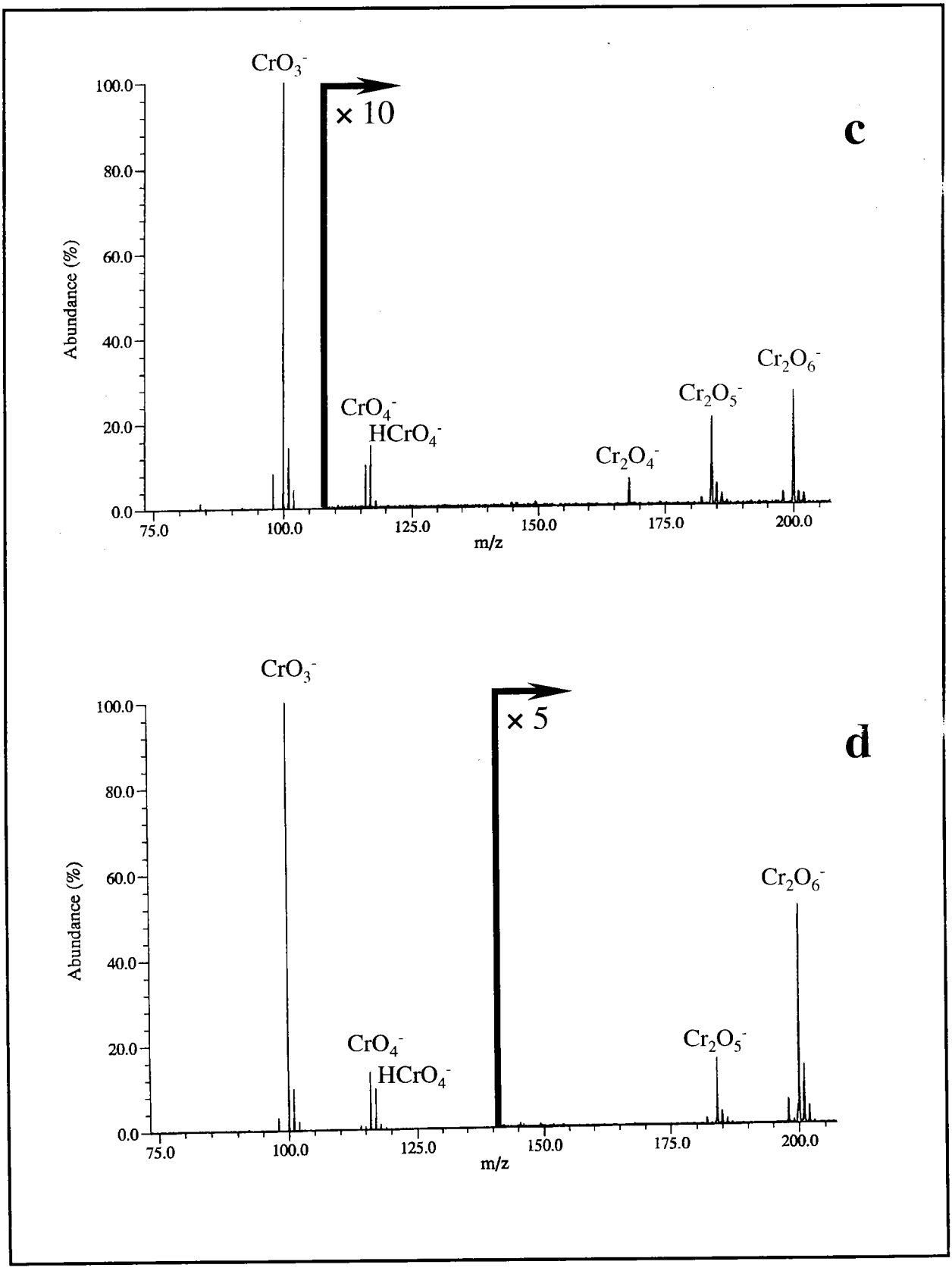

a
Intensité en u.a.
140
120
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
250
300
350
m/z
CrO_2^-
CrO_3^-
CrO_4^-
$HCrO_4^-$
$Cr_2O_4^-$
$Cr_2O_5^-$
$Cr_2O_6^-$
$MgCr_2O_7^-$
b
Intensité en u.a.
120
100
80
60
40
20
0
0
100
200
300
m/z
CrO_2^-
CrO_3^-
CrO_4^-
$HCrO_4^-$
$Cr_2O_4^-$
$Cr_2O_5^-$
$Cr_2O_6^-$



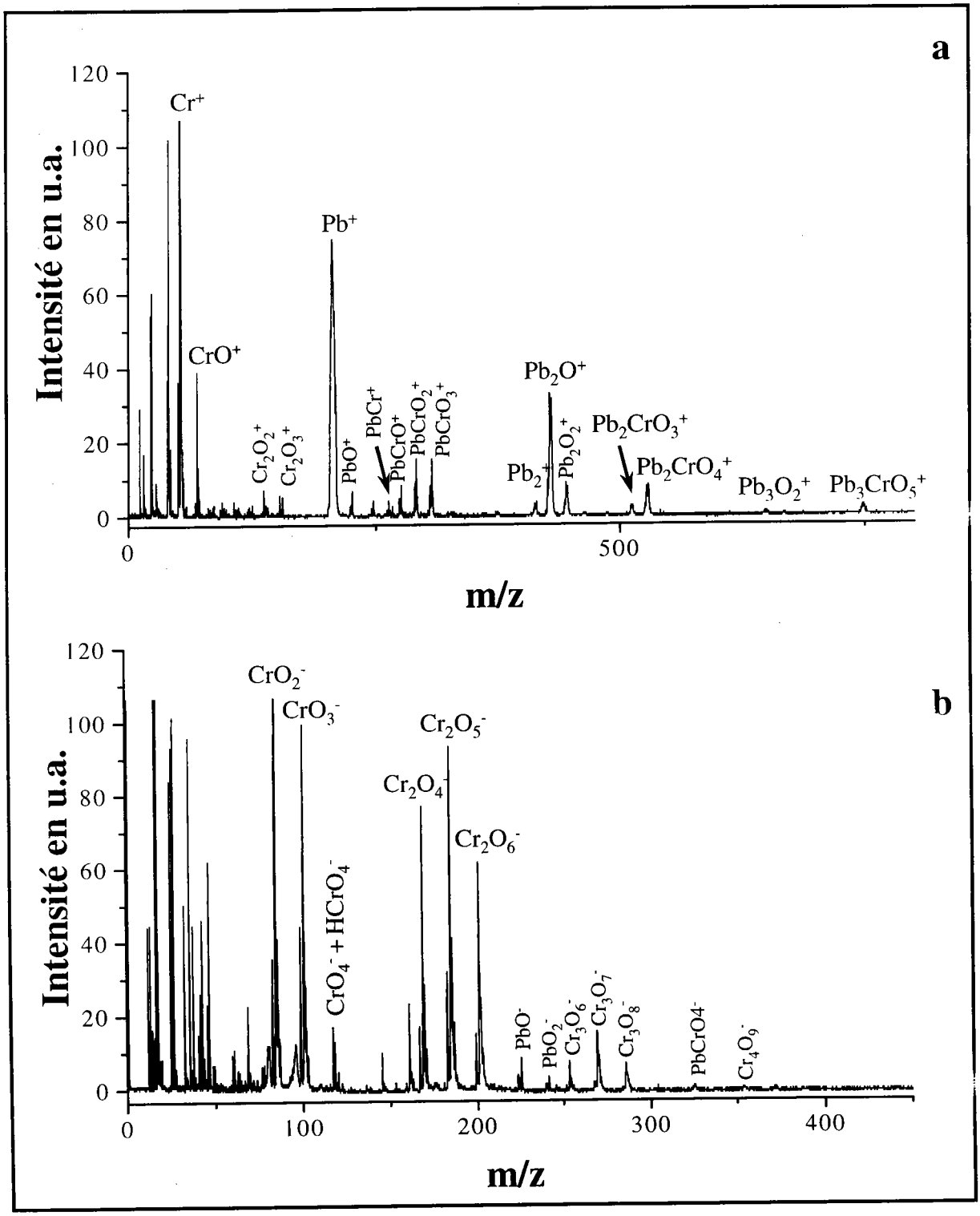
Annexe A- 7 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions négatifs des chromates de magnésium (a), de calcium (b), de strontium (c) et de baryum (d) à une irradiance de 4.10^7 W/cm^2.


a
CrO_3^-
$Cr_2O_6^-$
× 10
× 100
$MgCr_3O_9^-$
$Cr_4O_{10}^-$
$Cr_3O_9^-$
$Cr_3O_8^-$
$MgCr_3O_{10}^-$
$Cr_4O_{11}^-$
$Cr_4O_9^-$
$Cr_4O_{12}^-$
$MgCr_4O_{12}^-$
$MgCr_4O_{13}^-$
$Cr_2O_5^-$
$MgCr_2O_7^-$
$MgCr_3O_8^-$
CrO_4^-
$HCrO_4^-$
$Cr_2O_4^-$
Abundance (%)
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
100.0
200.0
300.0
400.0
m/z

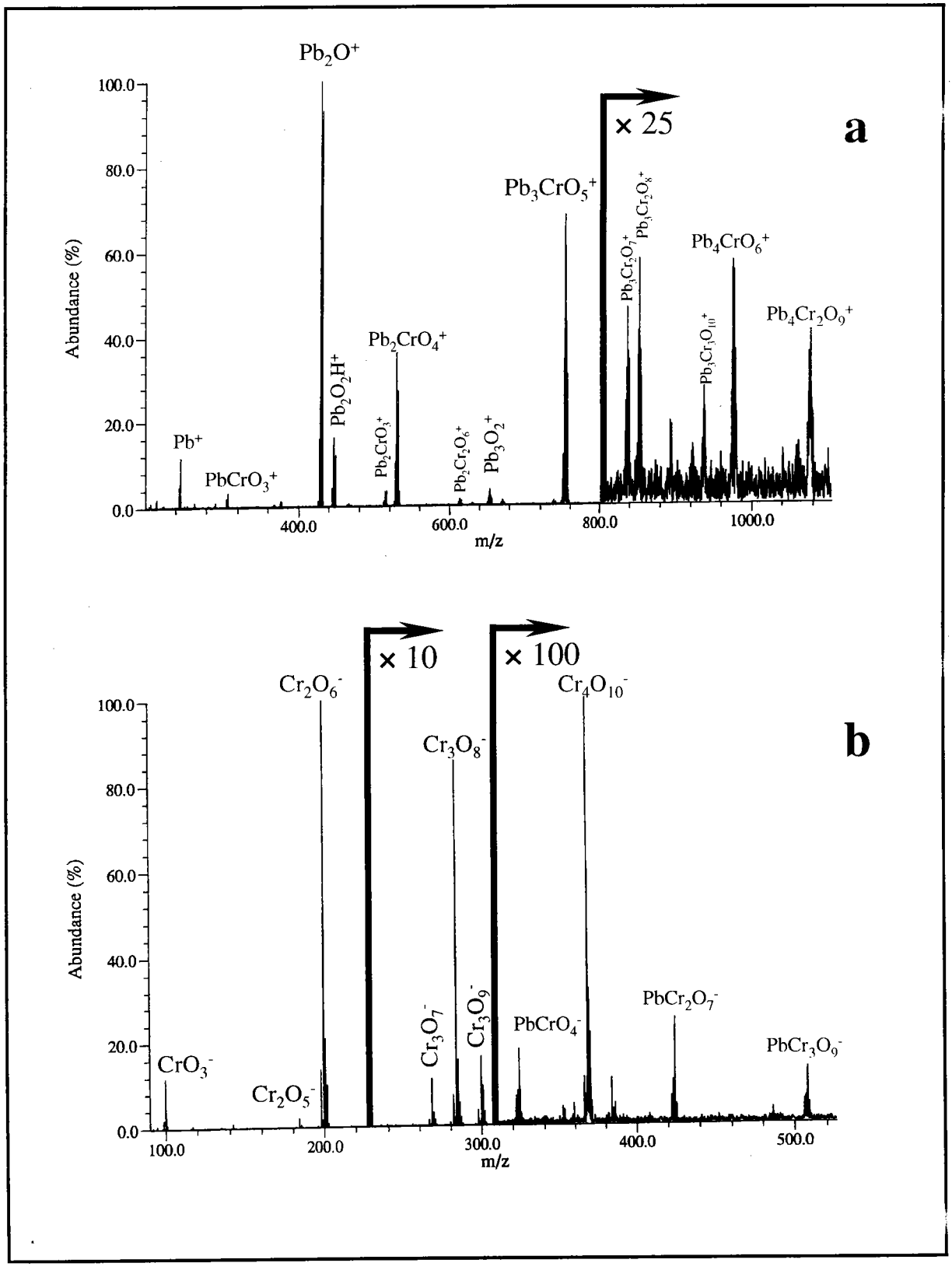

b
CrO_3^-
× 10
$Cr_2O_6^-$
$Cr_2O_5^-$
CrO_4^-
$HCrO_4^-$
$Cr_2O_4^-$
Abundance (%)
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
75.0
100.0
125.0
150.0
175.0
200.0
m/z



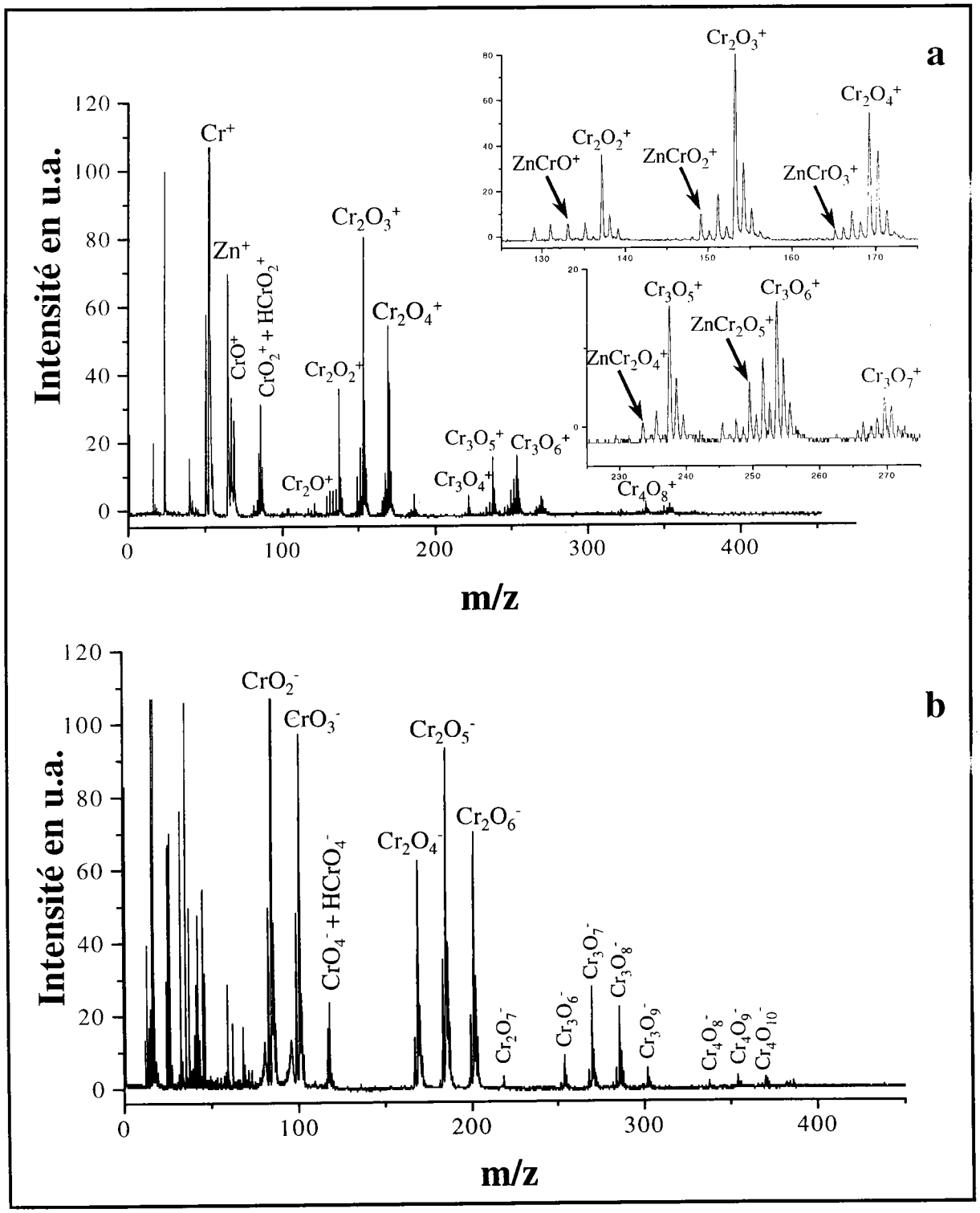
Annexe A- 8 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des chromates de magnésium (a), de calcium (b), de strontium (c) et de baryum (d) à des irradiances respectivement égales à $6{,}3.10^7$, $4{,}7.10^7$, 9.10^7, $2{,}6.10^7$ et $1{,}6.10^7$ W/cm^2.



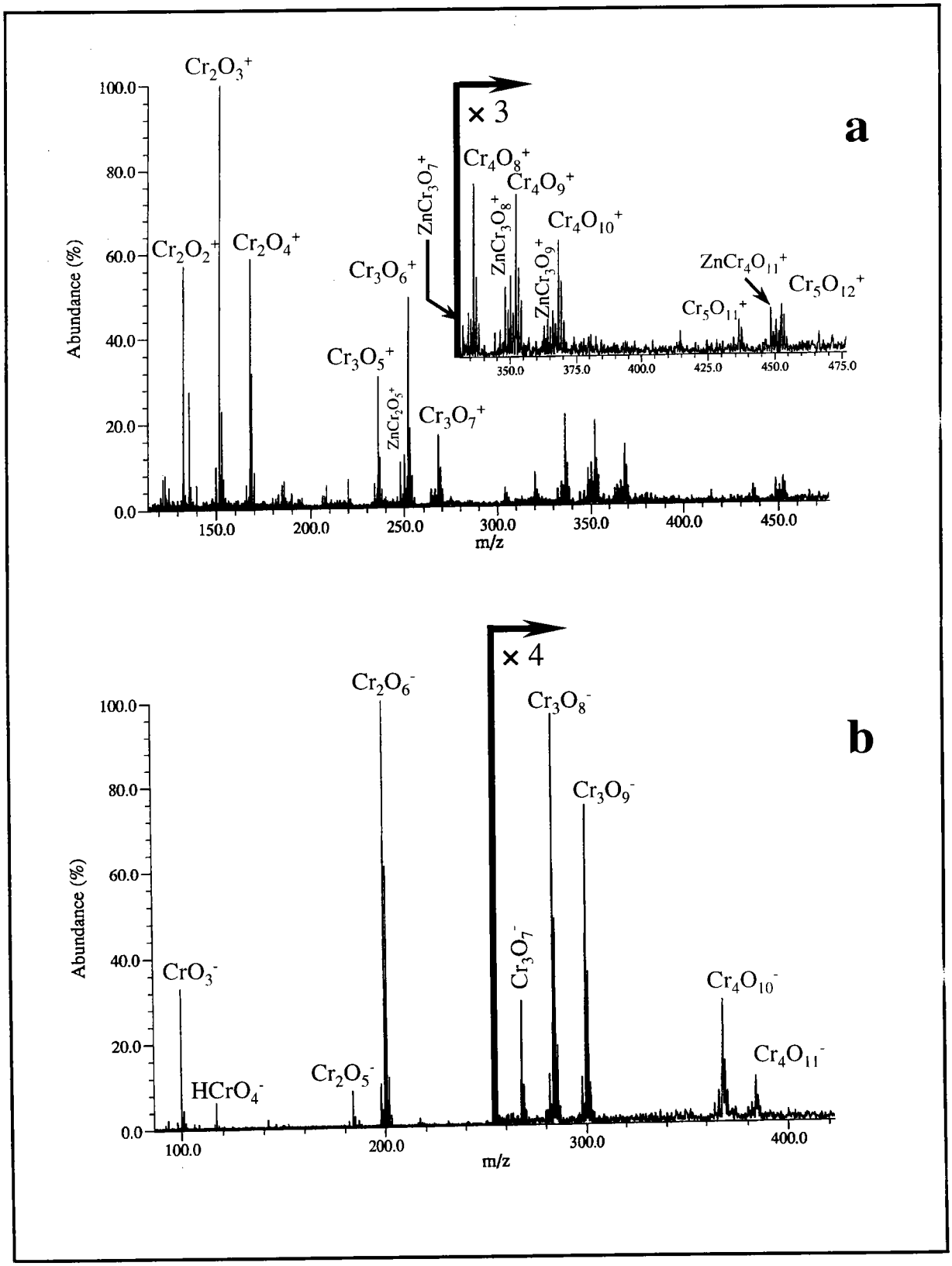
Annexe A- 9 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) du chromate de plomb à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.



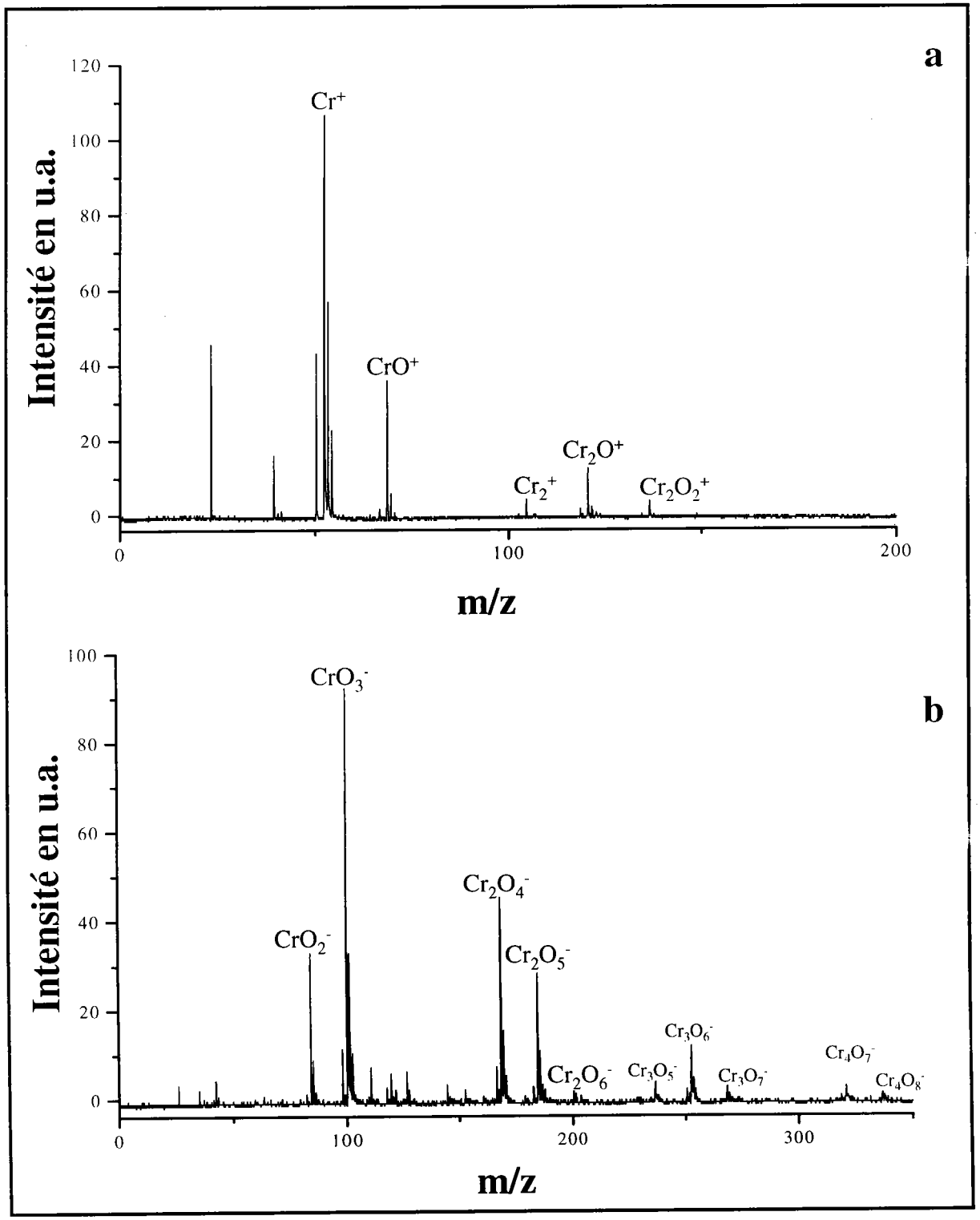
Annexe A- 10 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) du chromate de plomb à des irradiances respectivement égales à 2.10^7 et $1,3.10^7$ W/cm^2.



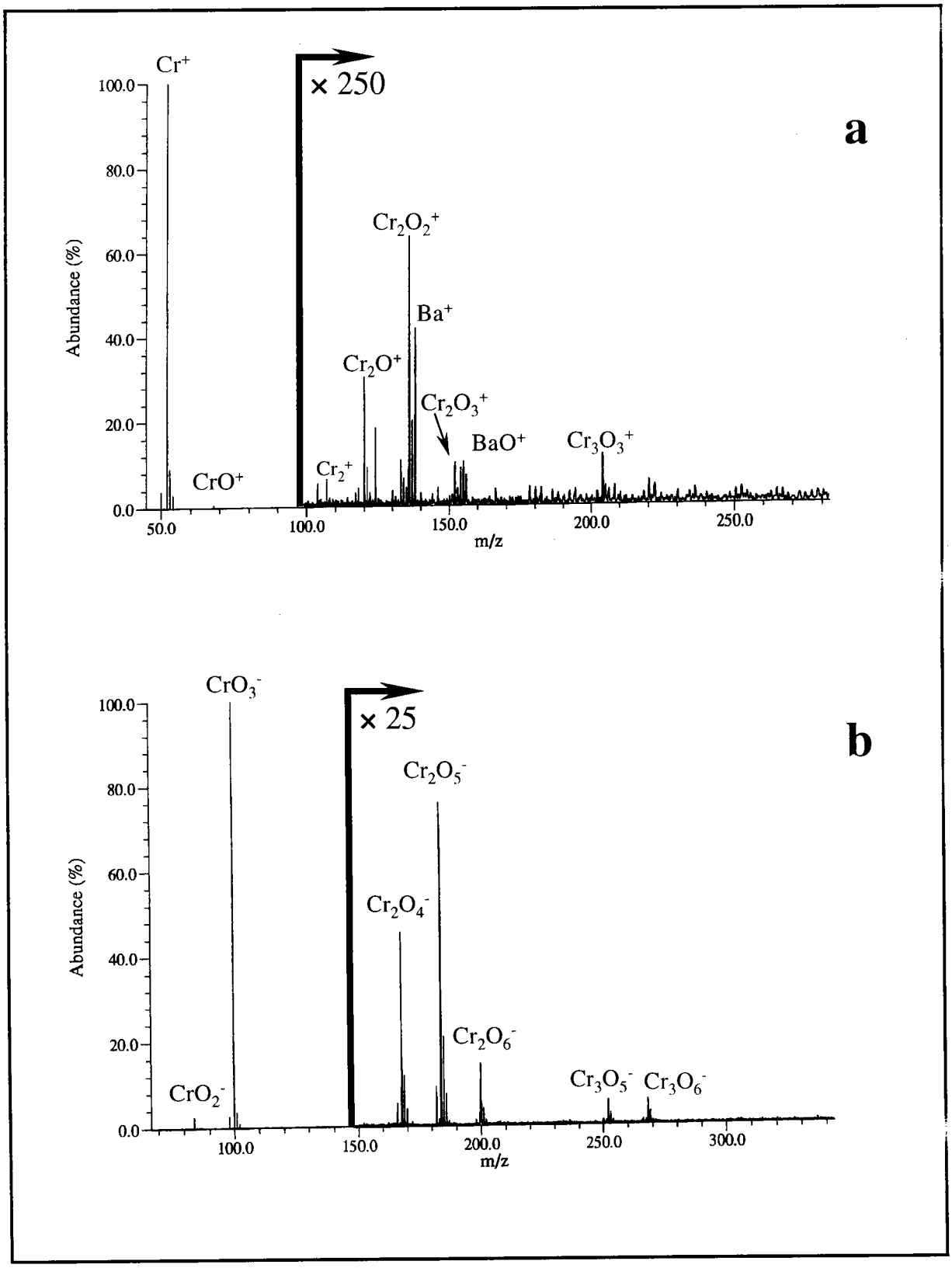
Annexe A- 11 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de l'hydroxychromate de zinc à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.



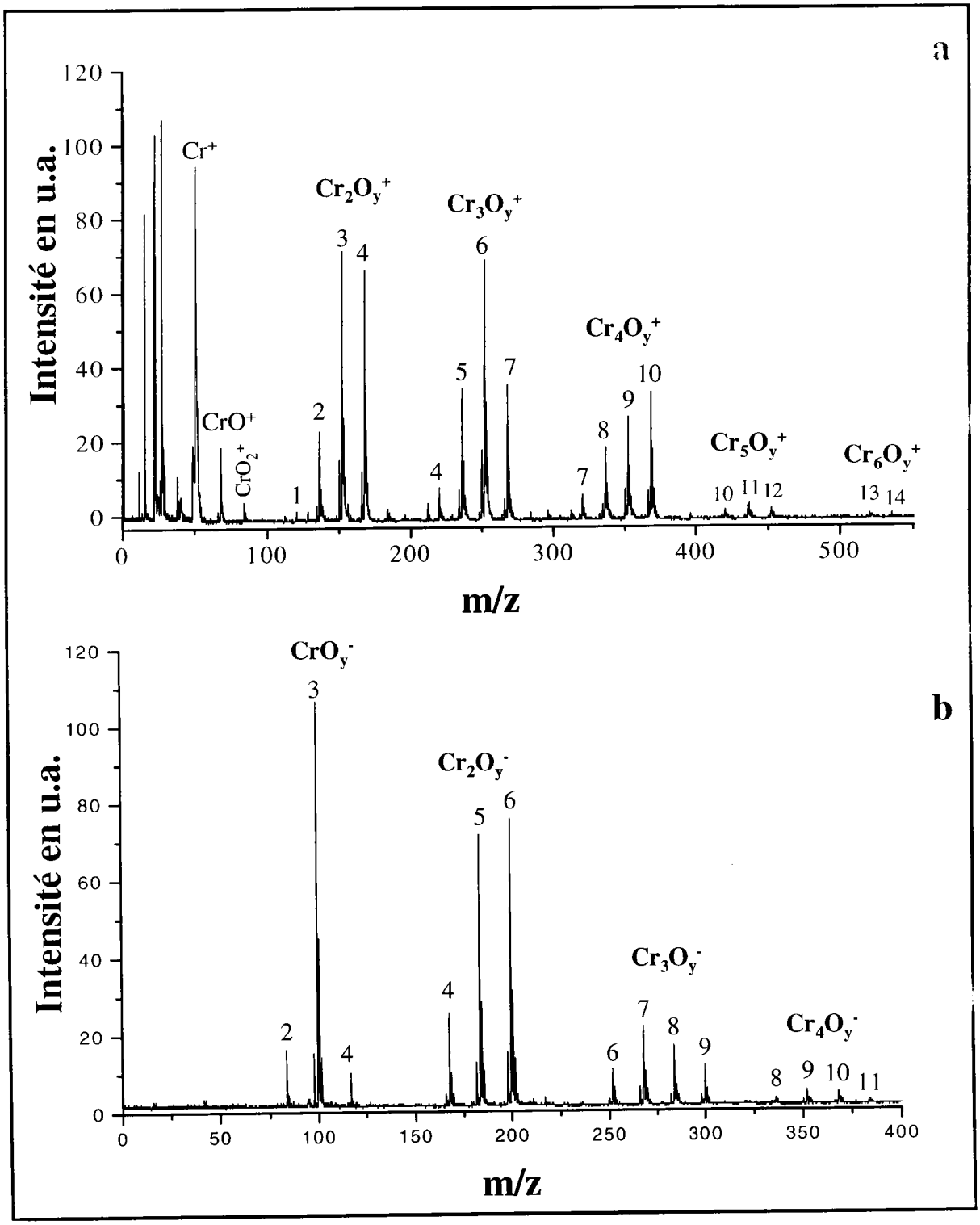
Annexe A- 12 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de l'hydroxychromate de zinc à des irradiances respectivement égales à 6.10^8 et 9.10^7 W/cm^2.



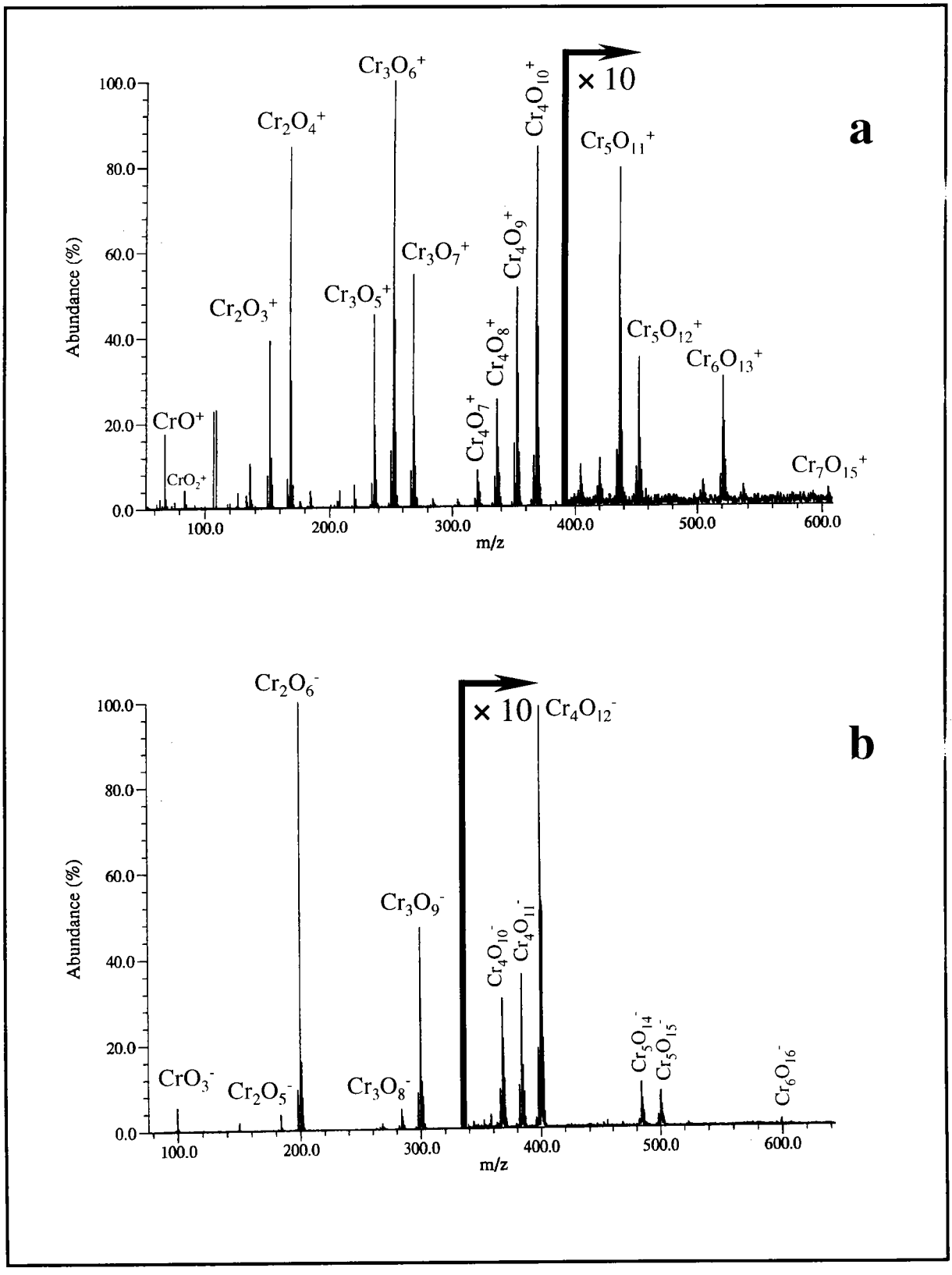
Annexe A- 13 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de l'oxyde de chrome trivalent à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.



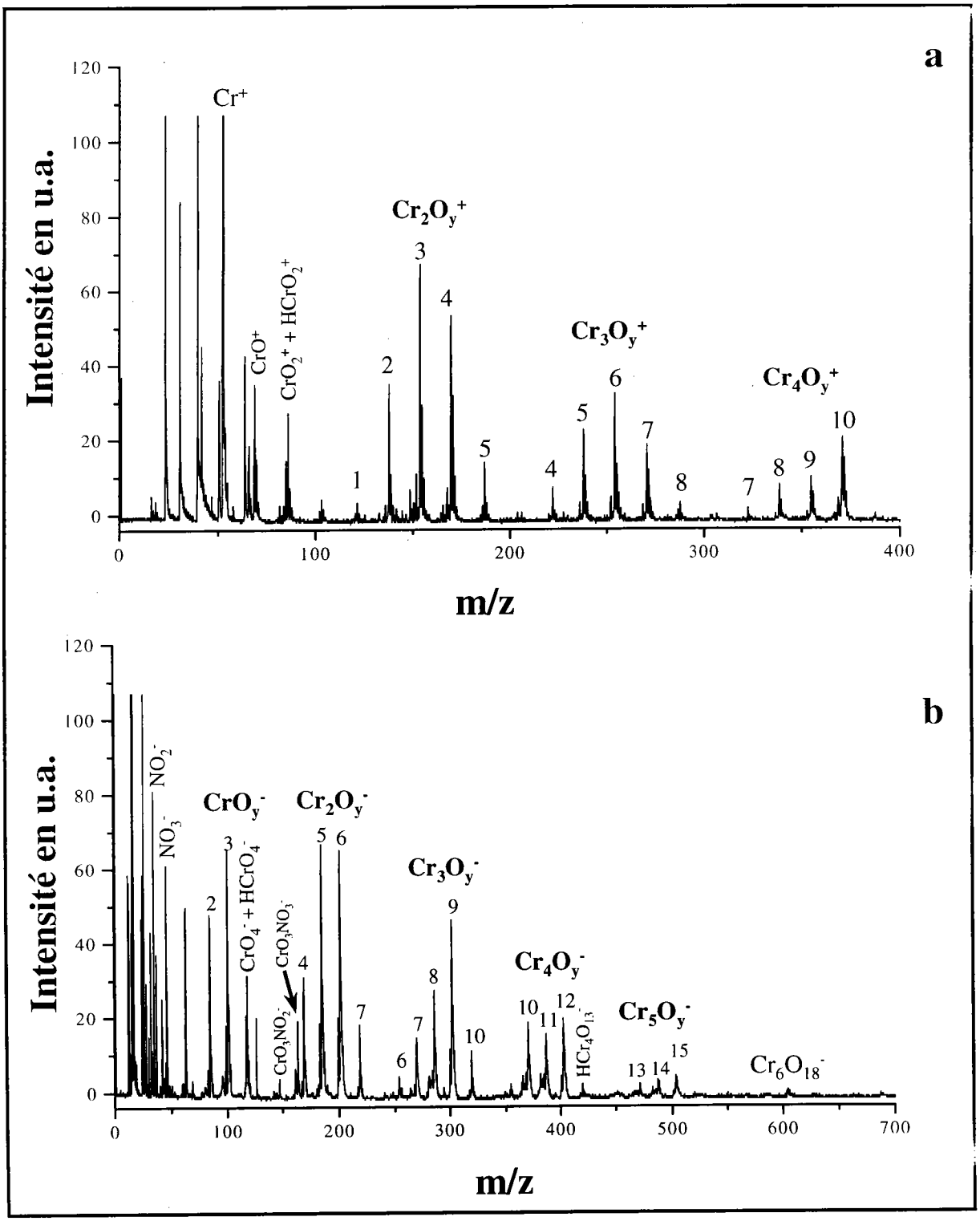
Annexe A- 14 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de l'oxyde de chrome trivalent à des irradiances respectivement égales à $5{,}5.10^7$ et $4{,}7.10^7$ W/cm^2.



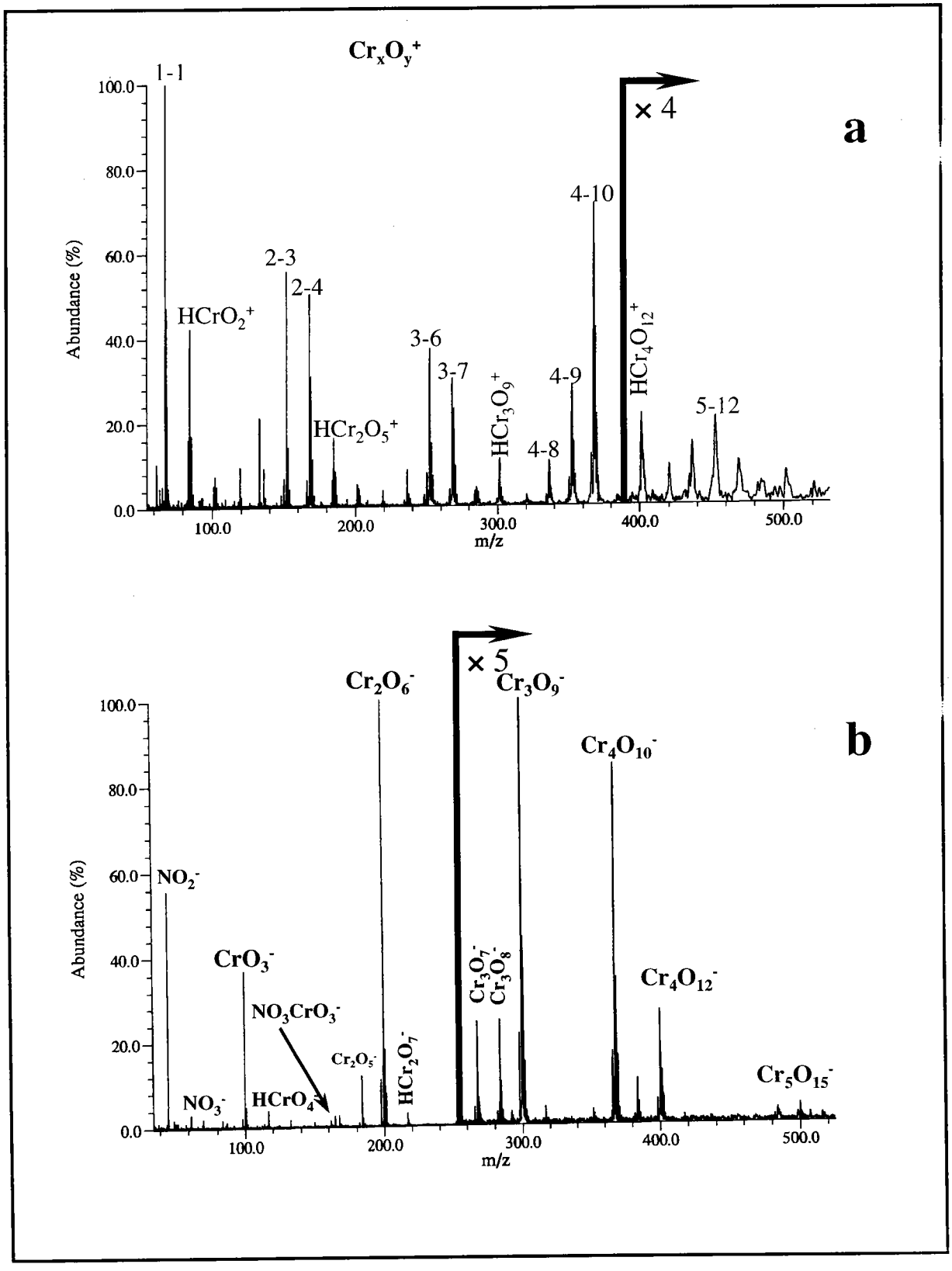
Annexe A- 15 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de l'oxyde de chrome hexavalent à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.



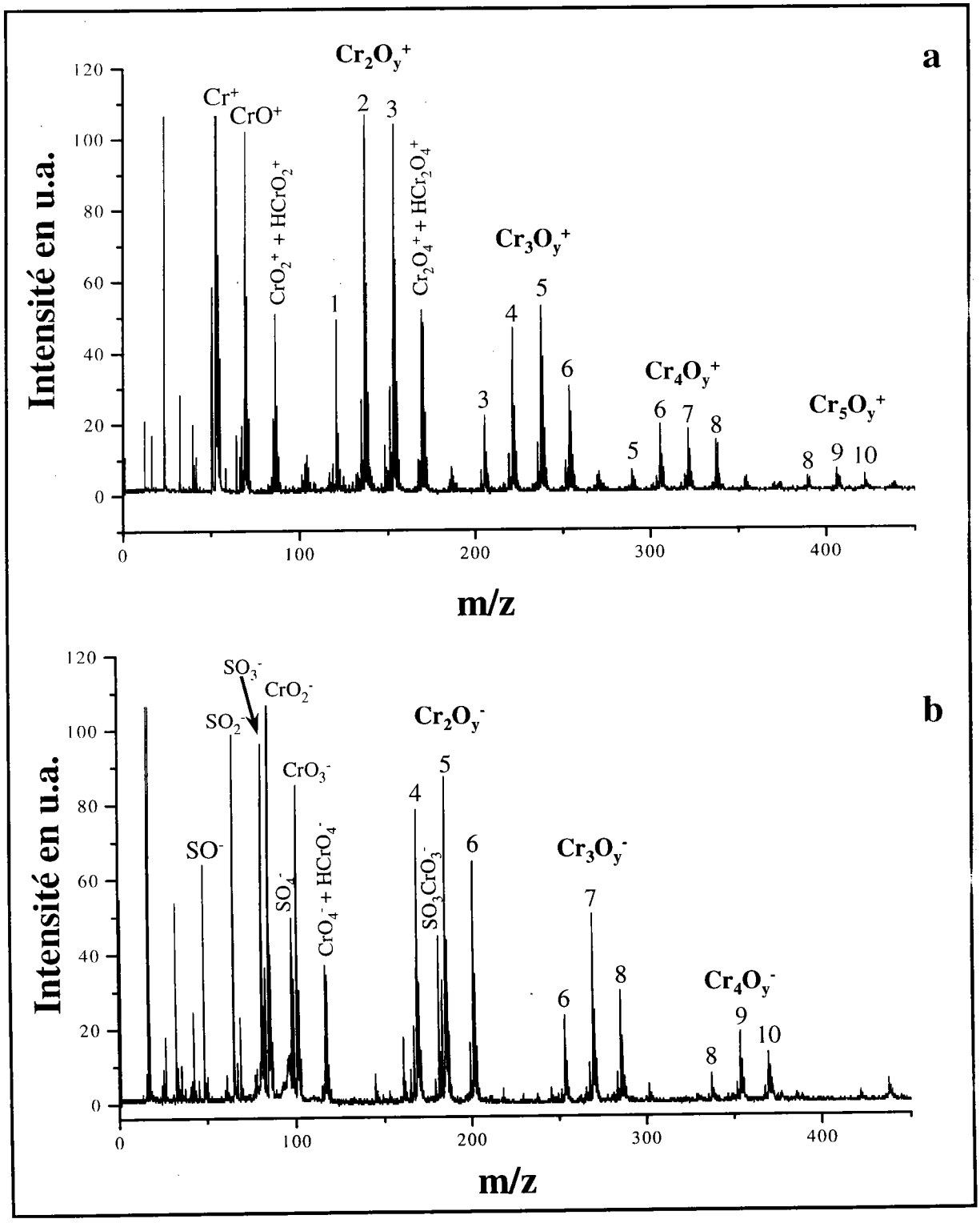
Annexe A- 16 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de l'oxyde de chrome hexavalent à des irradiances respectivement égales à $3{,}6.10^{10}$ et $2{,}6.10^{7}$ W/cm^2.



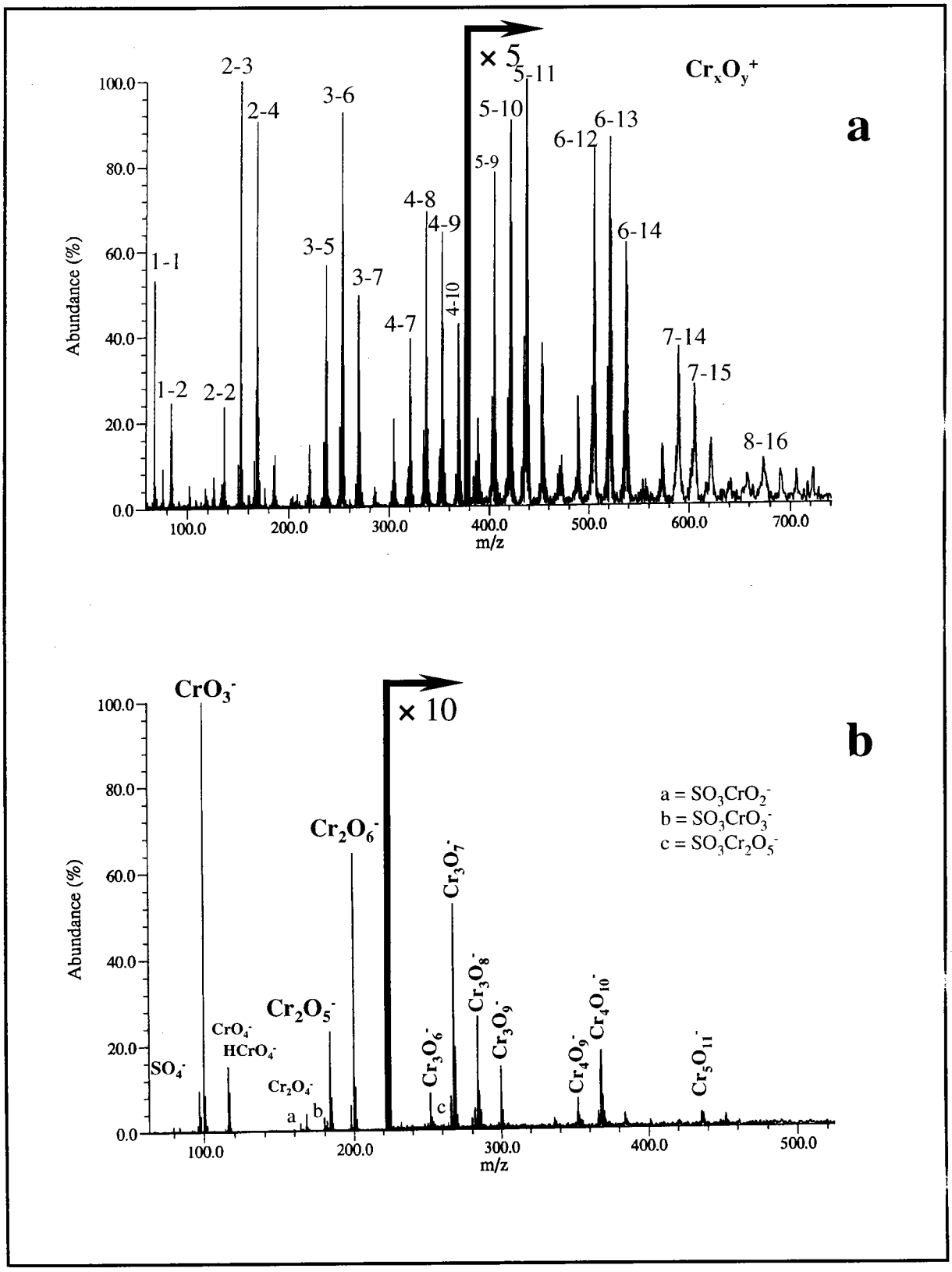
Annexe A- 17 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) du nitrate de chrome trivalent hydraté à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.



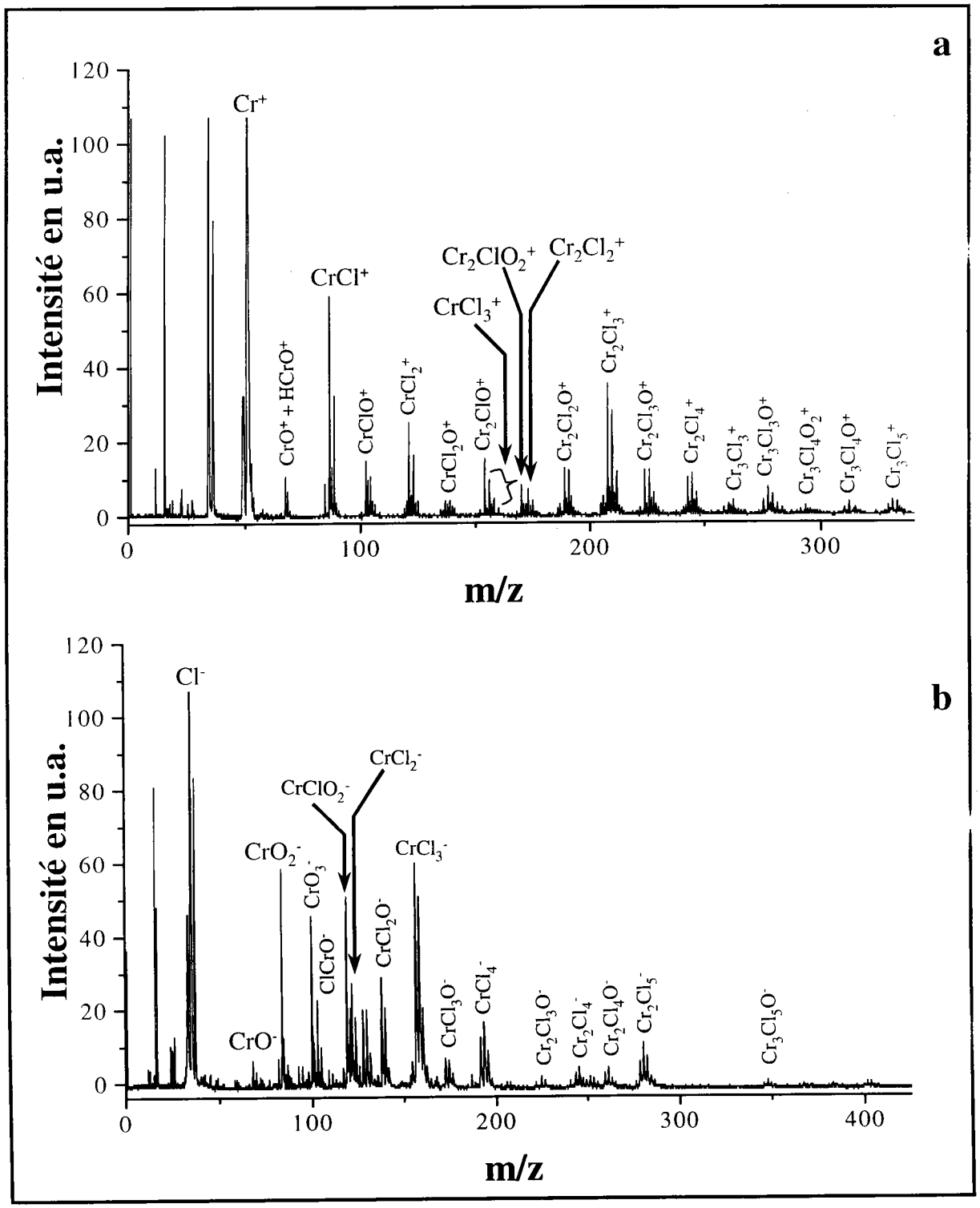
Annexe A- 18 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) du nitrate de chrome trivalent hydraté à des irradiances respectivement égales à 9.10^9 et $2{,}2.10^9$ W/cm^2.



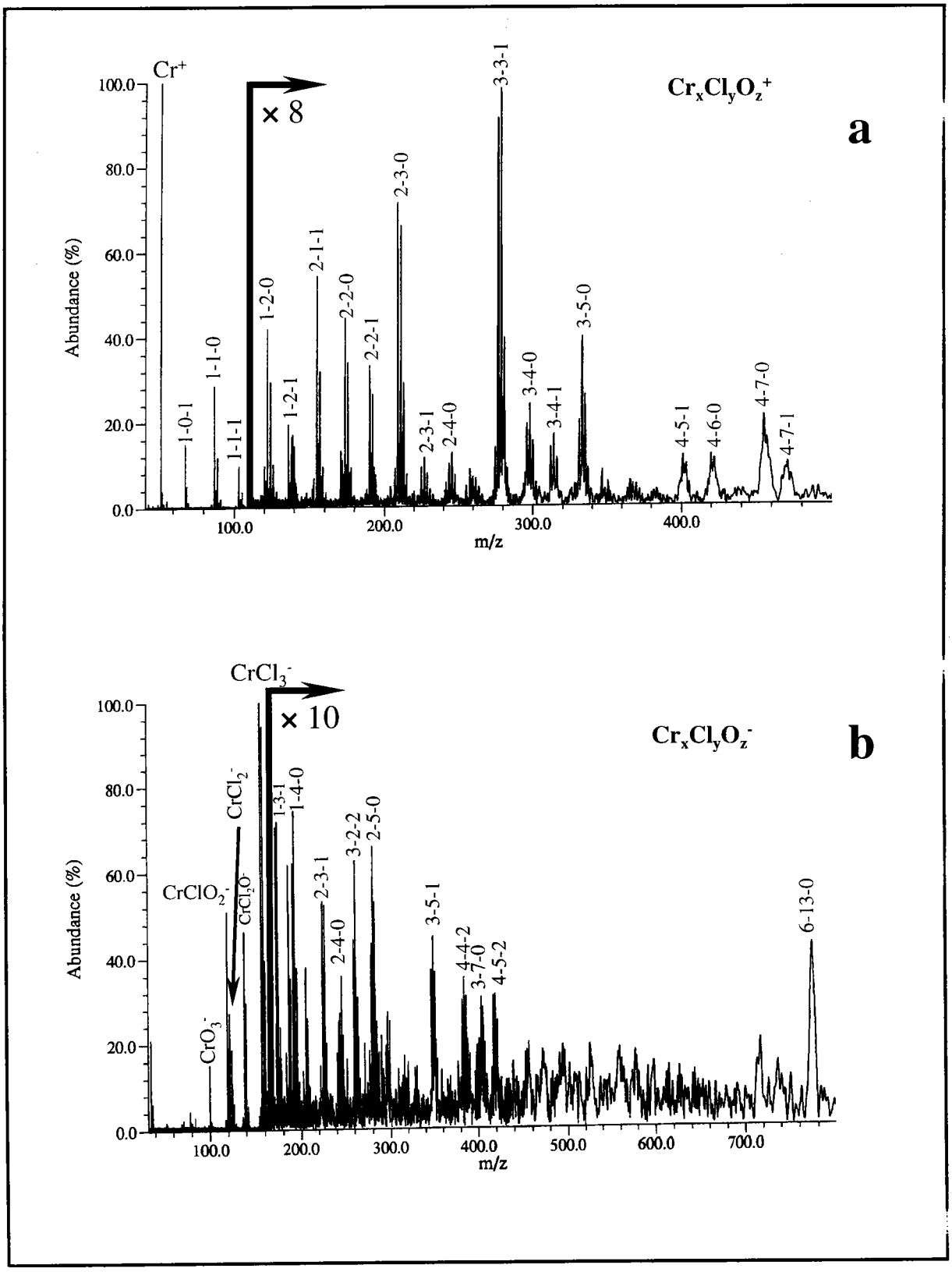
Annexe A- 19 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) du sulfate de chrome trivalent hydraté à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.



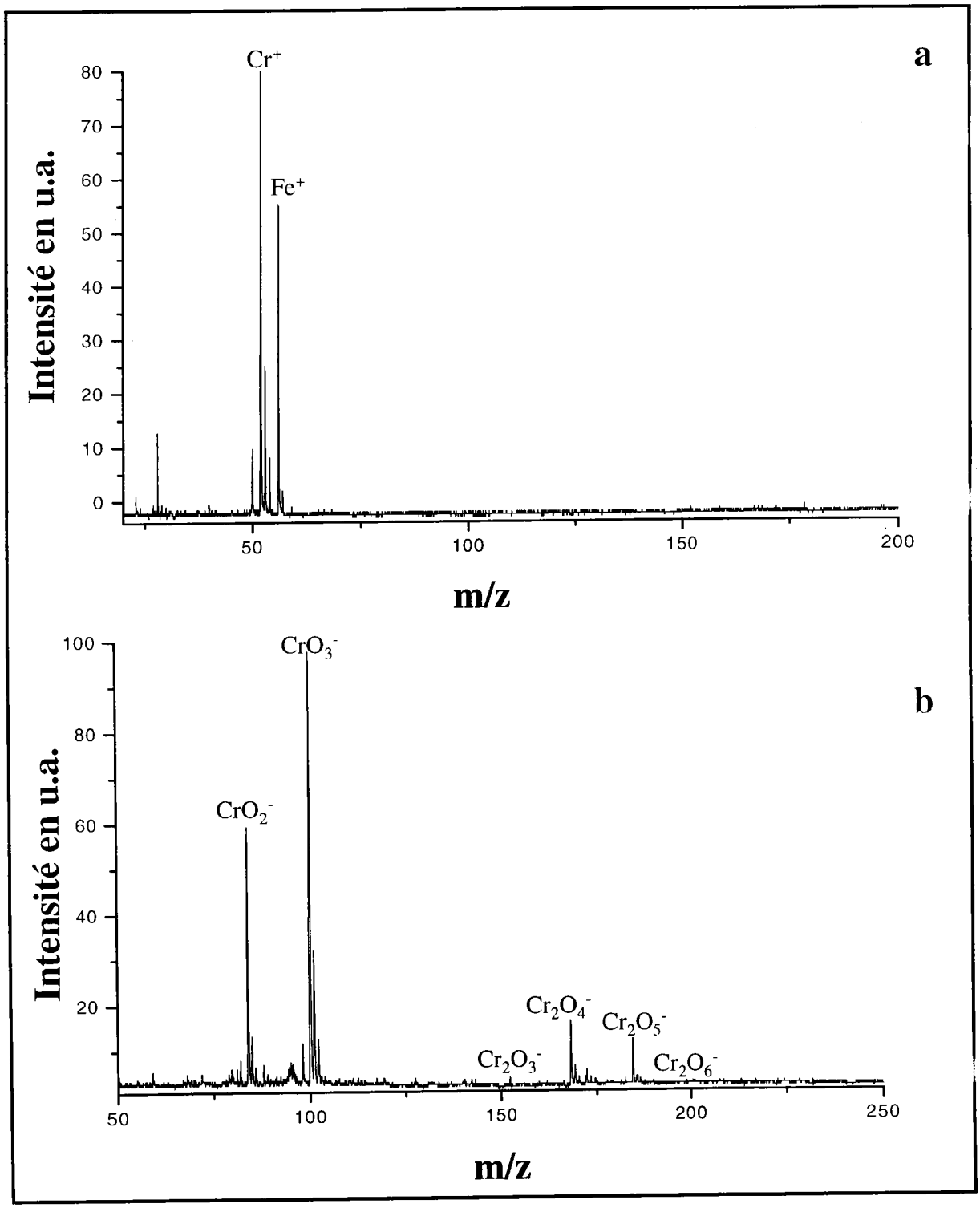
Annexe A- 20 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) du sulfate de chrome trivalent hydraté à des irradiances respectivement égales à $3{,}3.10^7$ et $6{,}3.10^7$ W/cm^2.



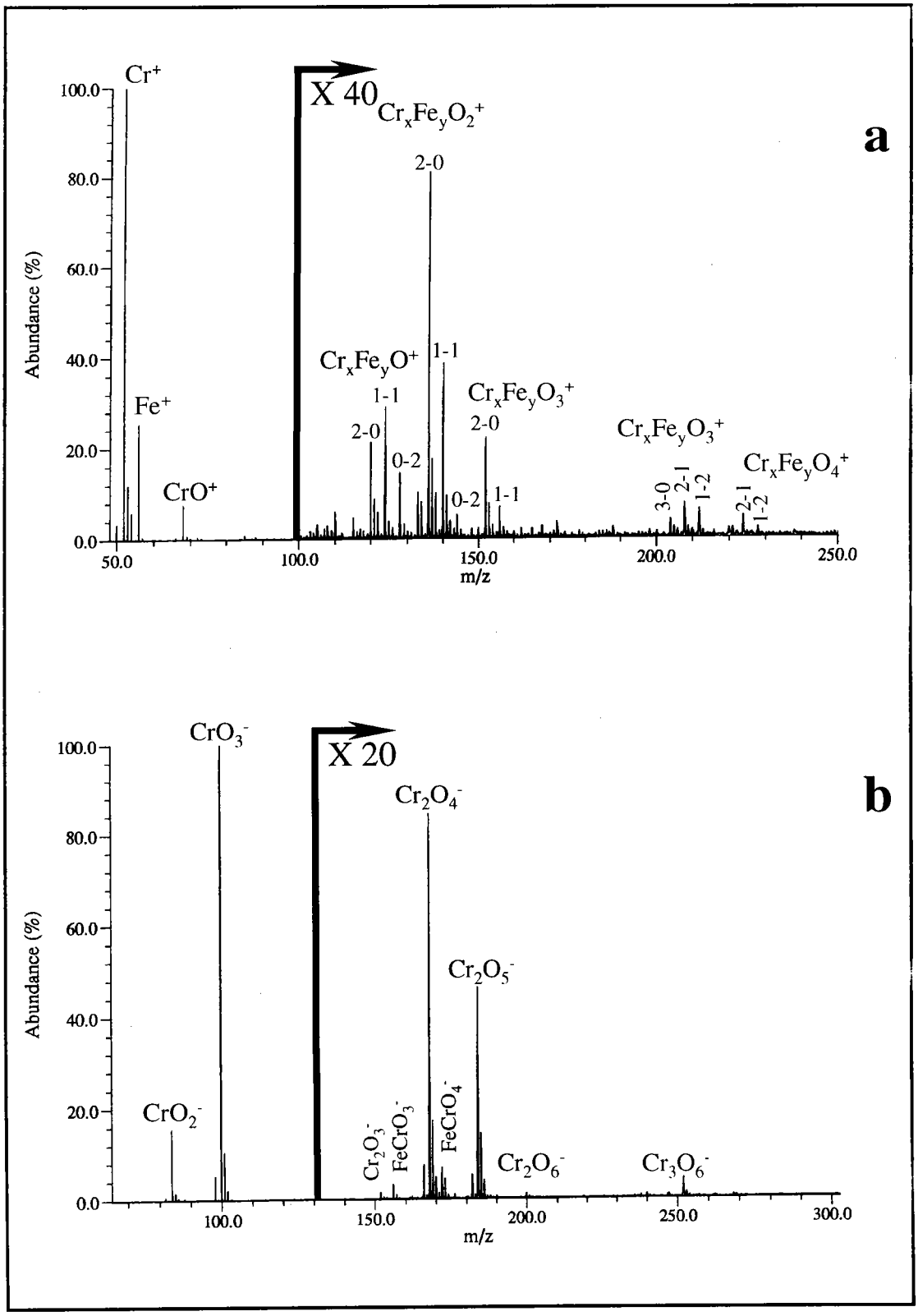
Annexe A- 21 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) du chlorure de chrome trivalent hydraté à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.



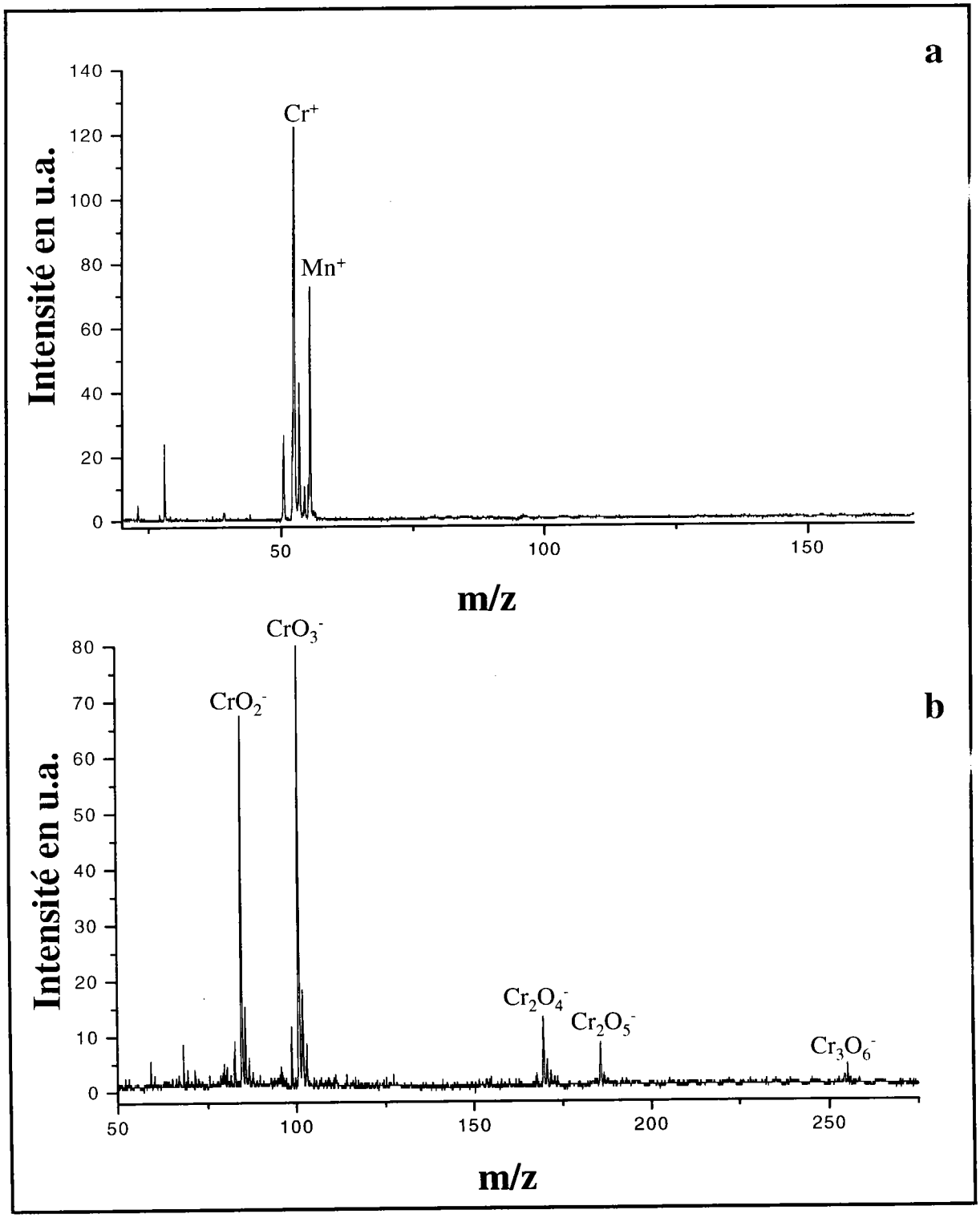
Annexe A- 22 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) du chlorure de chrome trivalent hydraté à des irradiances respectivement égales à 9.10^9 et $2{,}2.10^9$ W/cm^2.



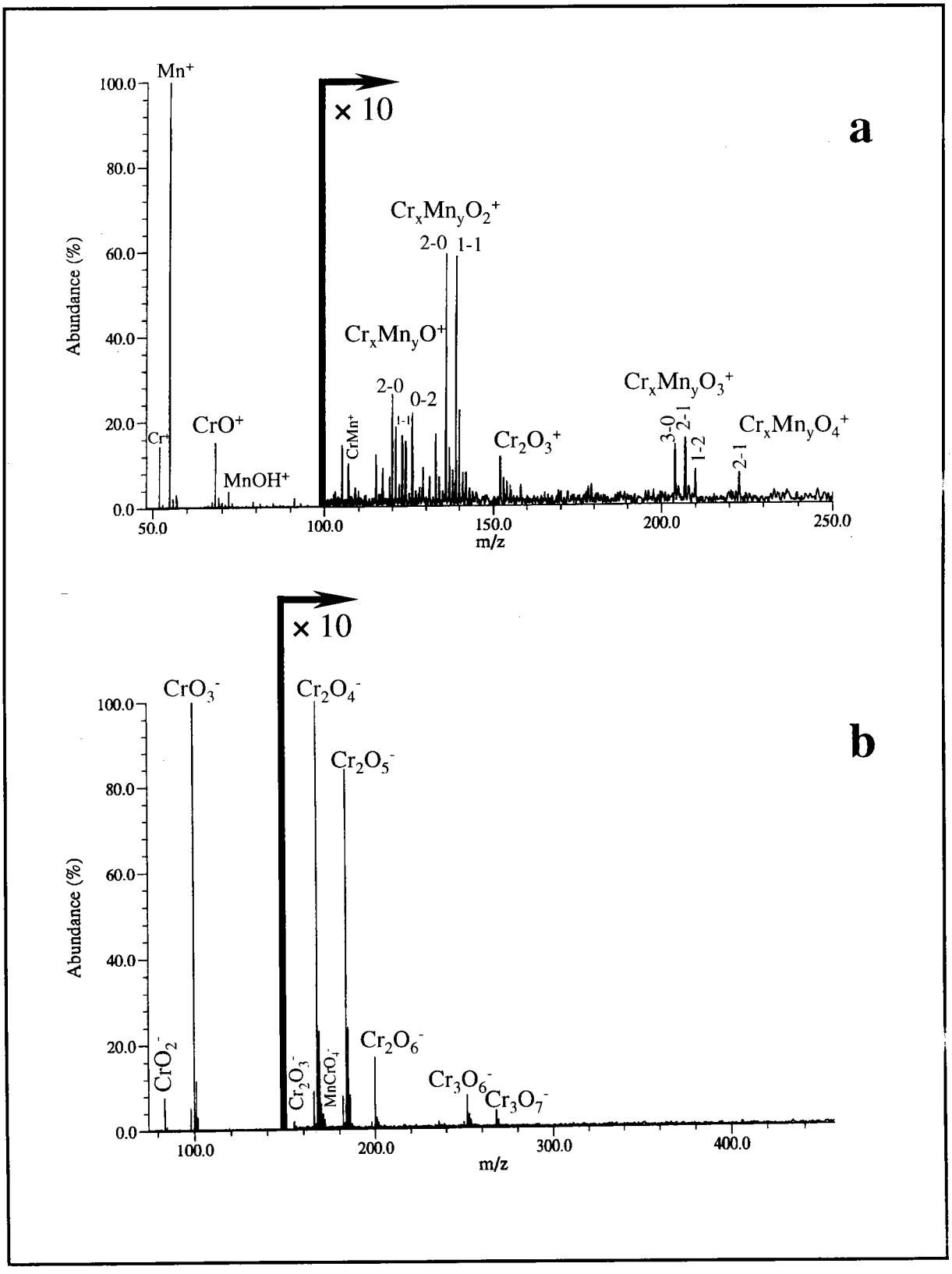
Annexe A- 23 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de la chromite de fer à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.



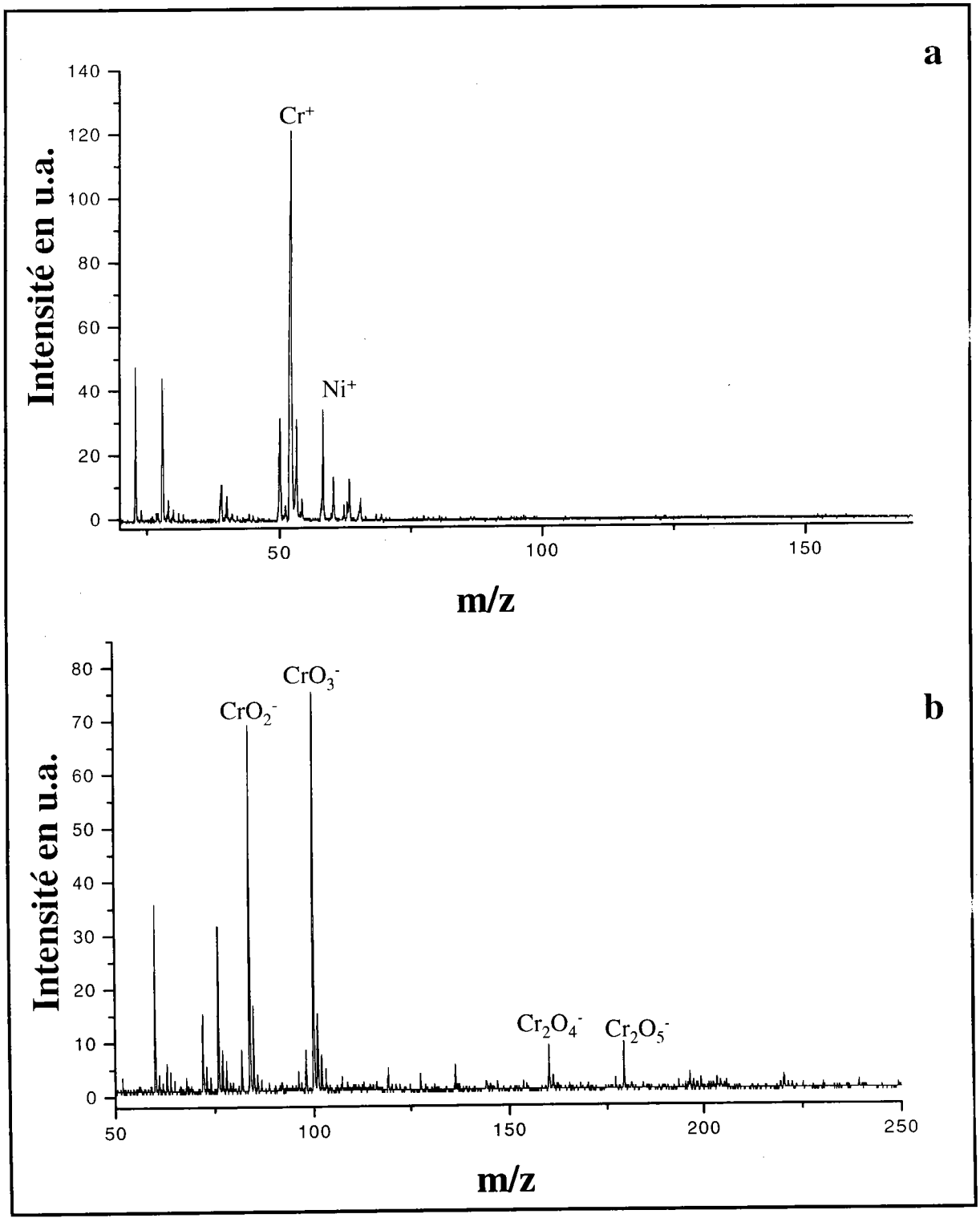
Annexe A- 24 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de la chromite de fer à des irradiances respectivement égales à $4{,}7.10^{7}$ et $2{,}6.10^{7}$ W/cm^2.



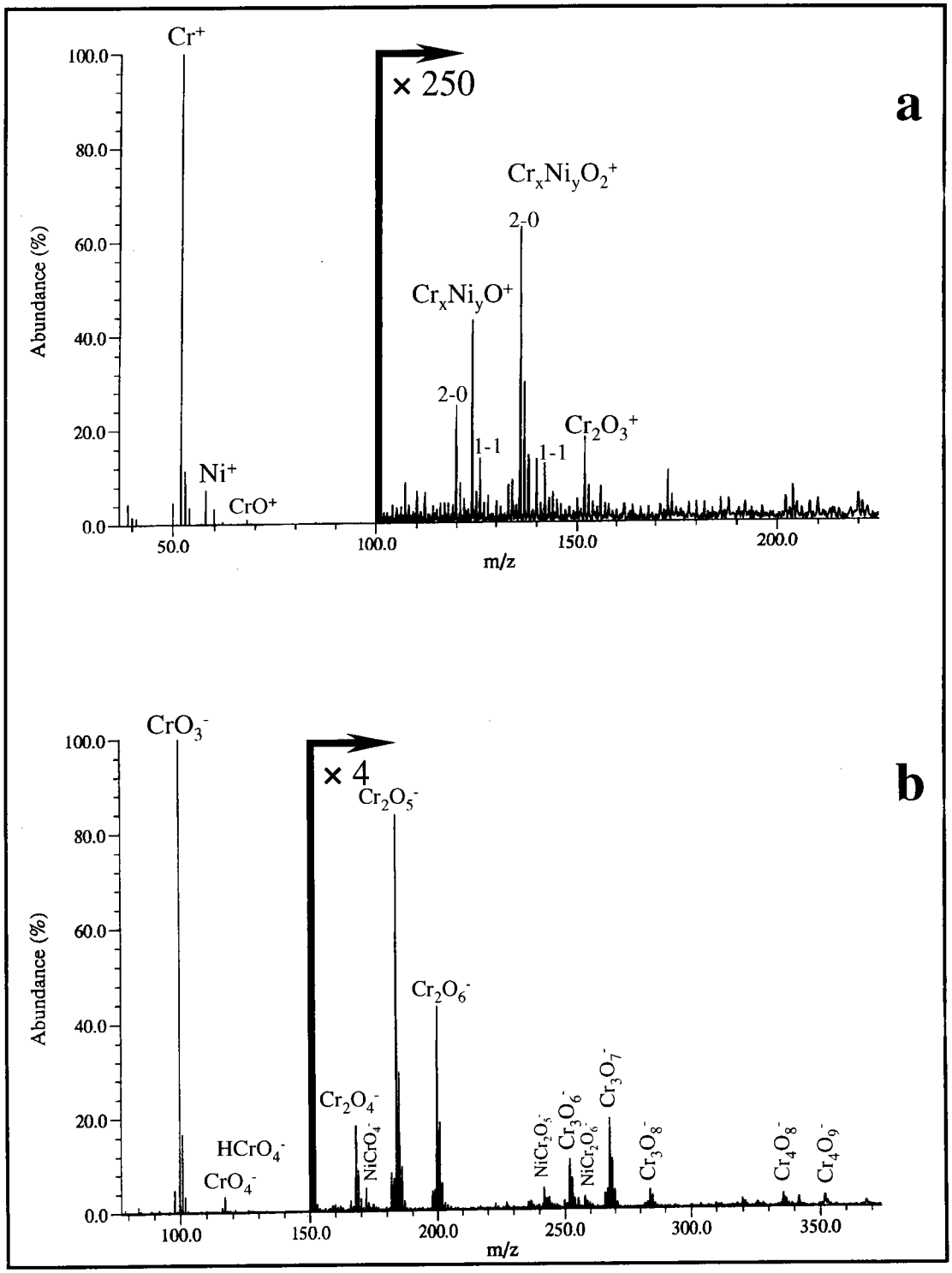
Annexe A- 25 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de la chromite de manganèse à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.



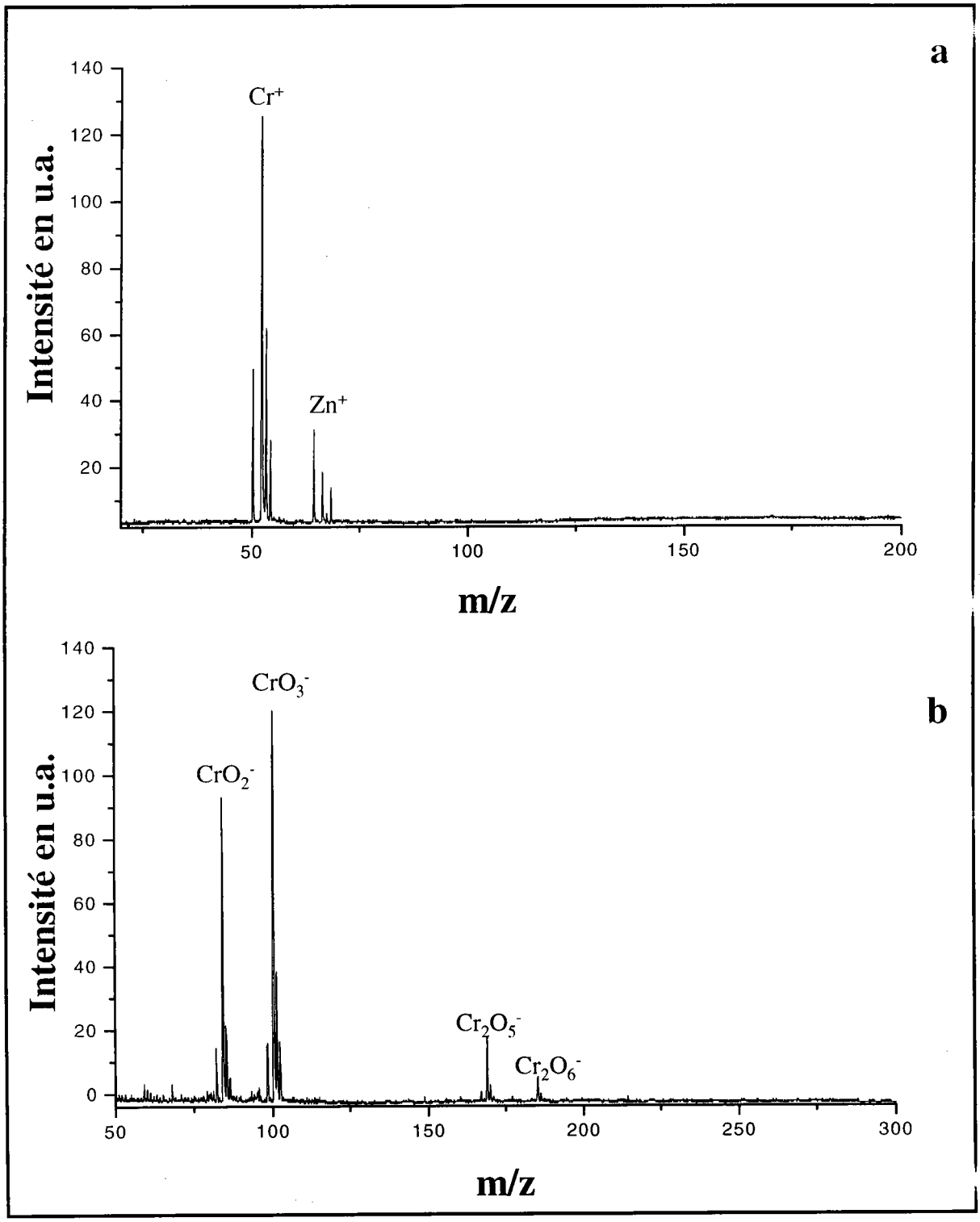
Annexe A- 26 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de la chromite de manganèse à des irradiances respectivement égales à $6{,}3.10^7$ et $4{,}7.10^7$ W/cm^2.



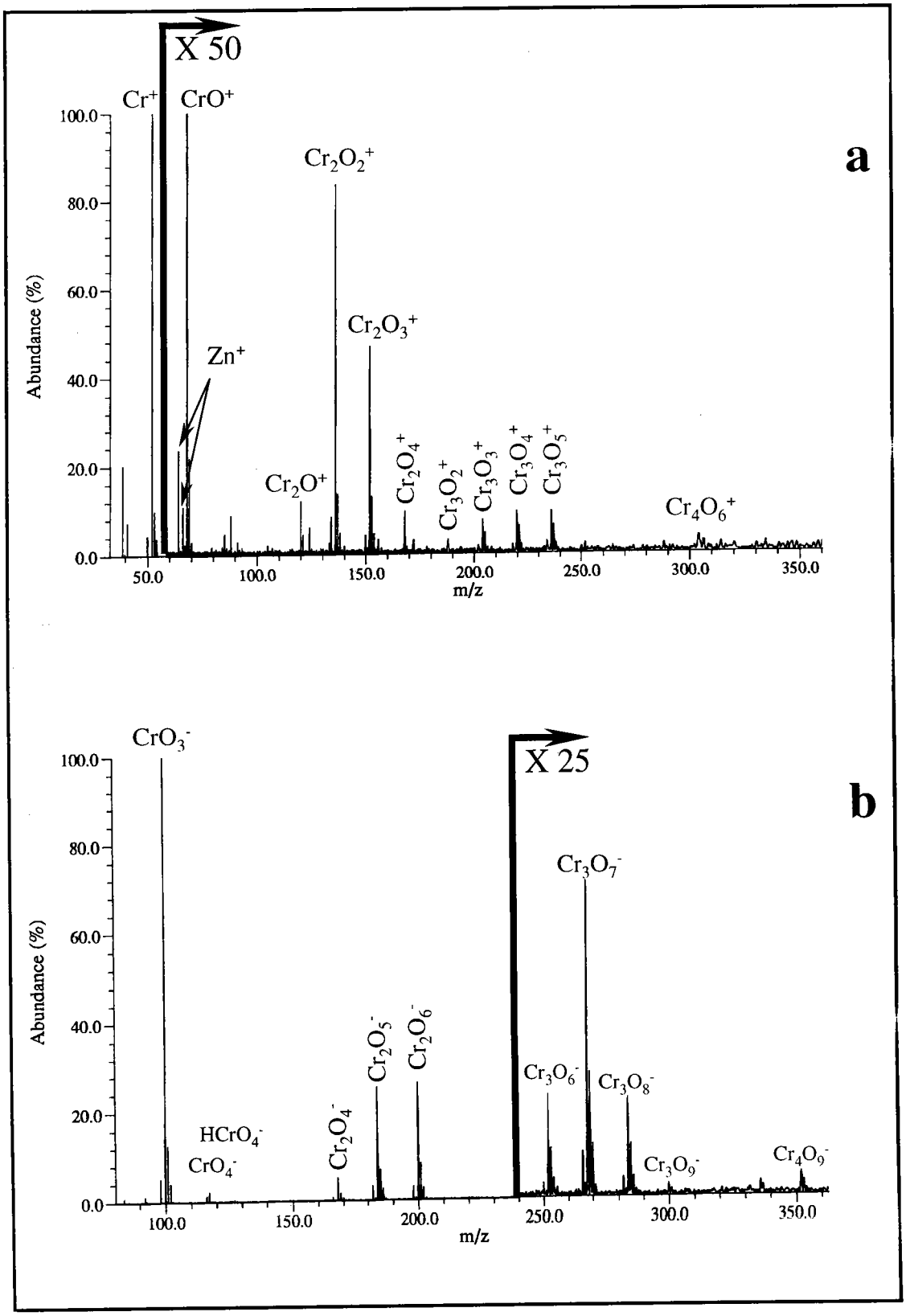
Annexe A- 27 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de la chromite de nickel à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.



Annexe A- 28 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de la chromite de nickel à des irradiances respectivement égales à $6{,}3.10^7$ et $2{,}6.10^7$ W/cm^2.



Annexe A- 29 : Empreintes spectrales TOF-LMMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de la chromite de zinc à des irradiances respectivement égales à 4.10^7 et 4.10^7 W/cm^2.

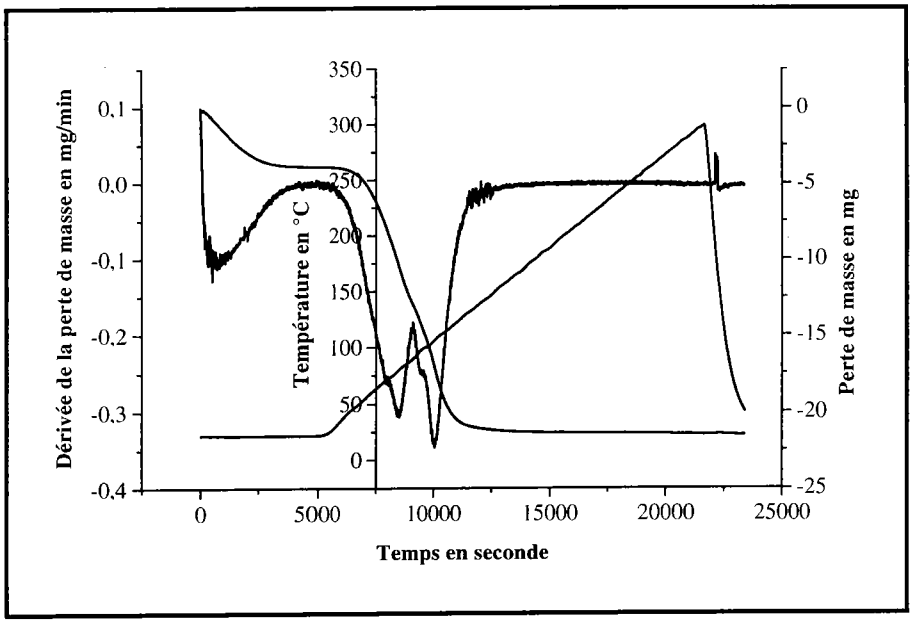


Annexe A- 30 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de la chromite de zinc à des irradiances respectivement égales à $5{,}5.10^7$ et $2{,}6.10^7$ W/cm^2.

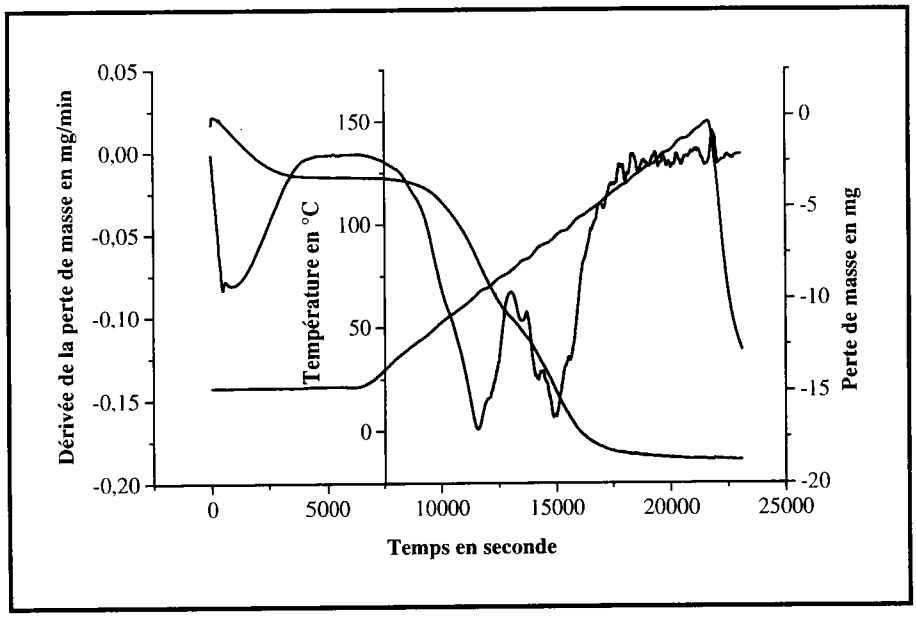
Annexe B :

Analyse thermogravimétrique des nitrate et chlorure de chrome III hydraté.

Essai 1



Essai 2

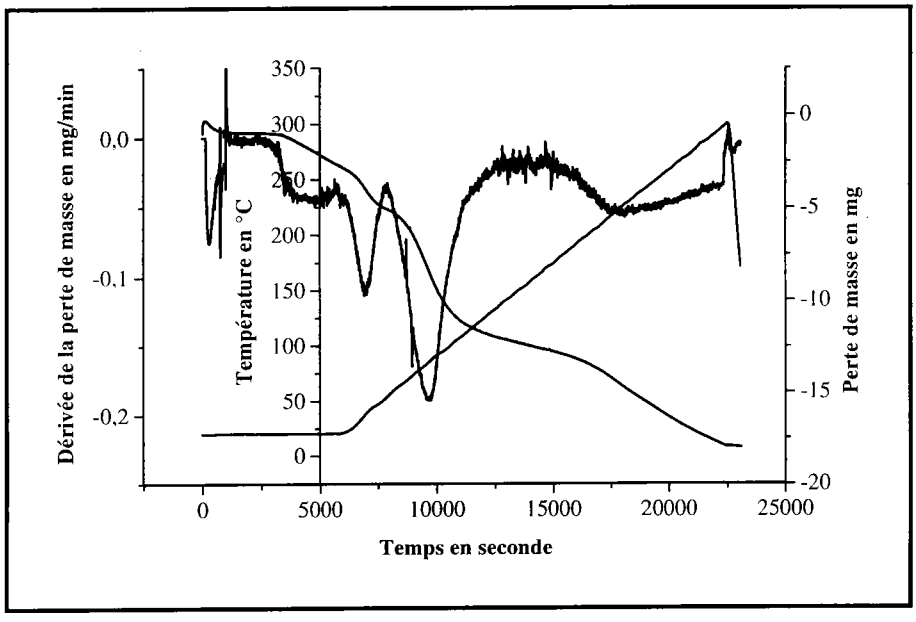


Pertes de masse observées par ATG du nitrate de chrome III.

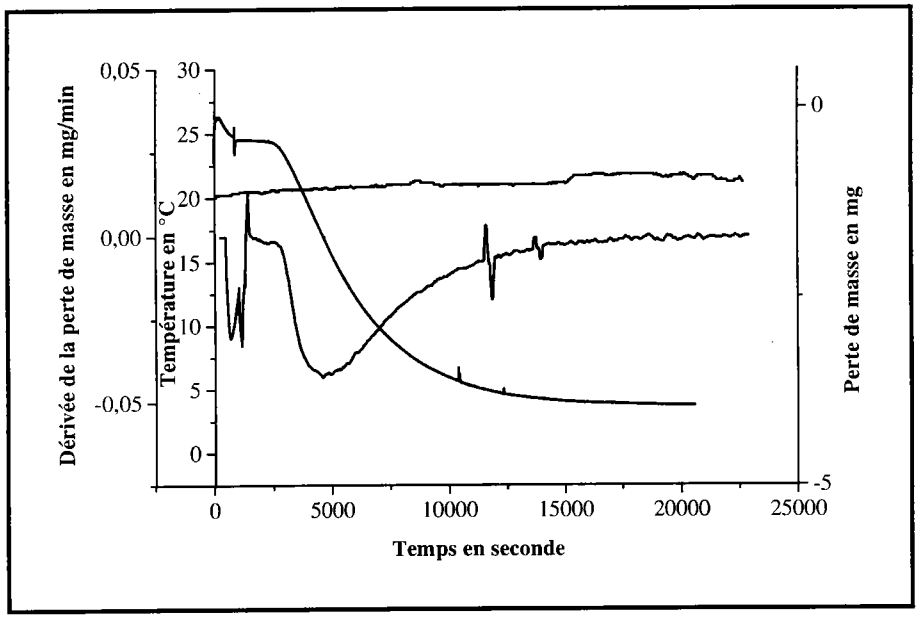
Perte de masse	Température	Essai 1	Essai 2	Théorique
1	25°C (~1Pa)	13.4%	13.3%	13.1%
2	70-80°C	47.6%	44.7%	44.5%
3	95-105°C	76.1%	75.0%	76.7%

Annexe B-1 : Analyse thermogravimétrique du nitrate de chrome trivalent hydraté.

Essai 1



Essai 2



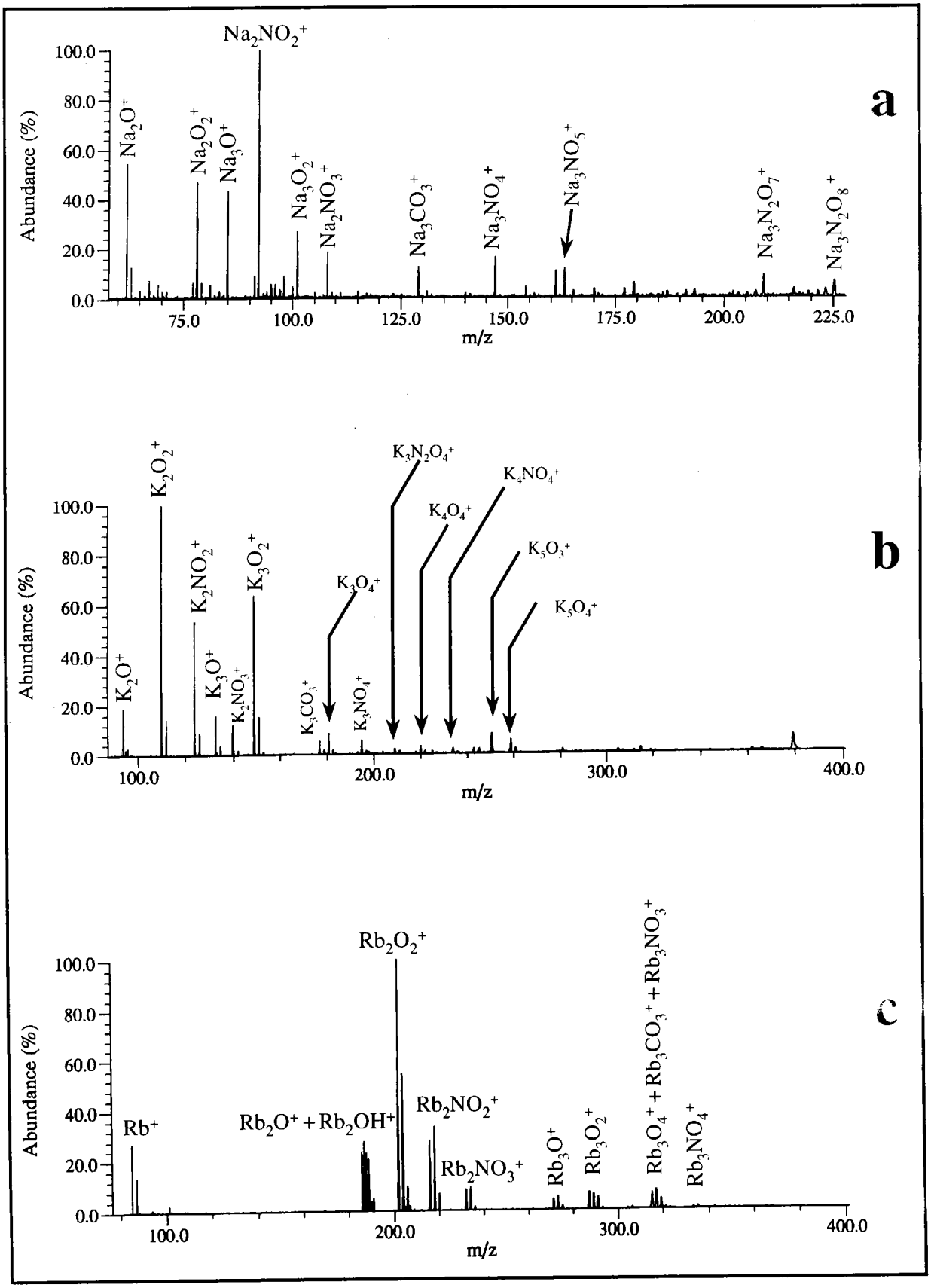
Perte de masse observée par ATG du chlorure de chrome III

Perte de masse	Température	Essai 1	Essai 2	Théorique
1	25°C (~1Pa)[a]	13.6%[b]	13.6%[c]	13.3%
2	85-95°C	40.3%	—	38.9%
3	150-300°C	57.3%	—	57.7%

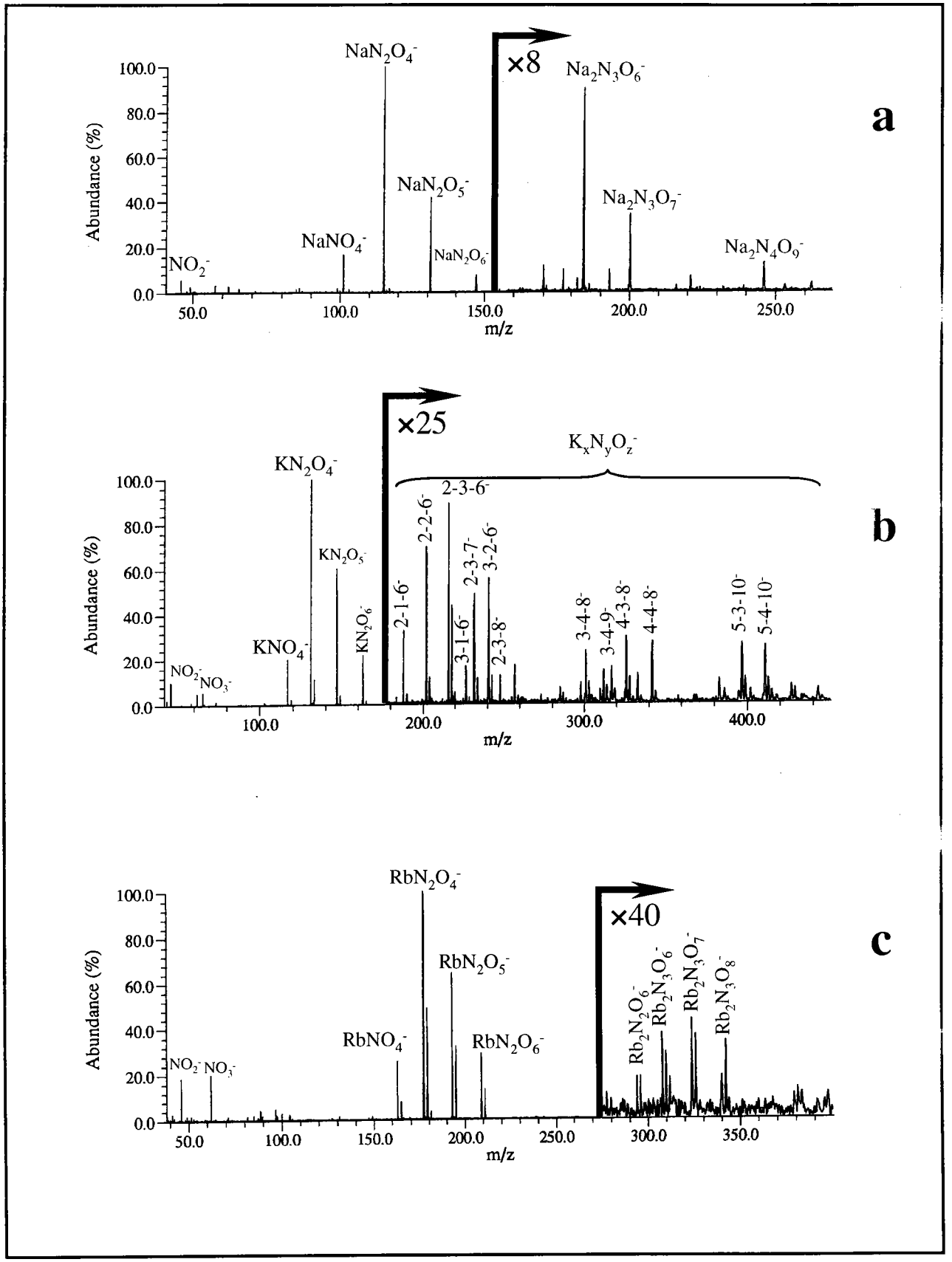
Annexe B-2 : Analyse thermogravimétrique du chlorure de chrome trivalent hydraté.

Annexe C :

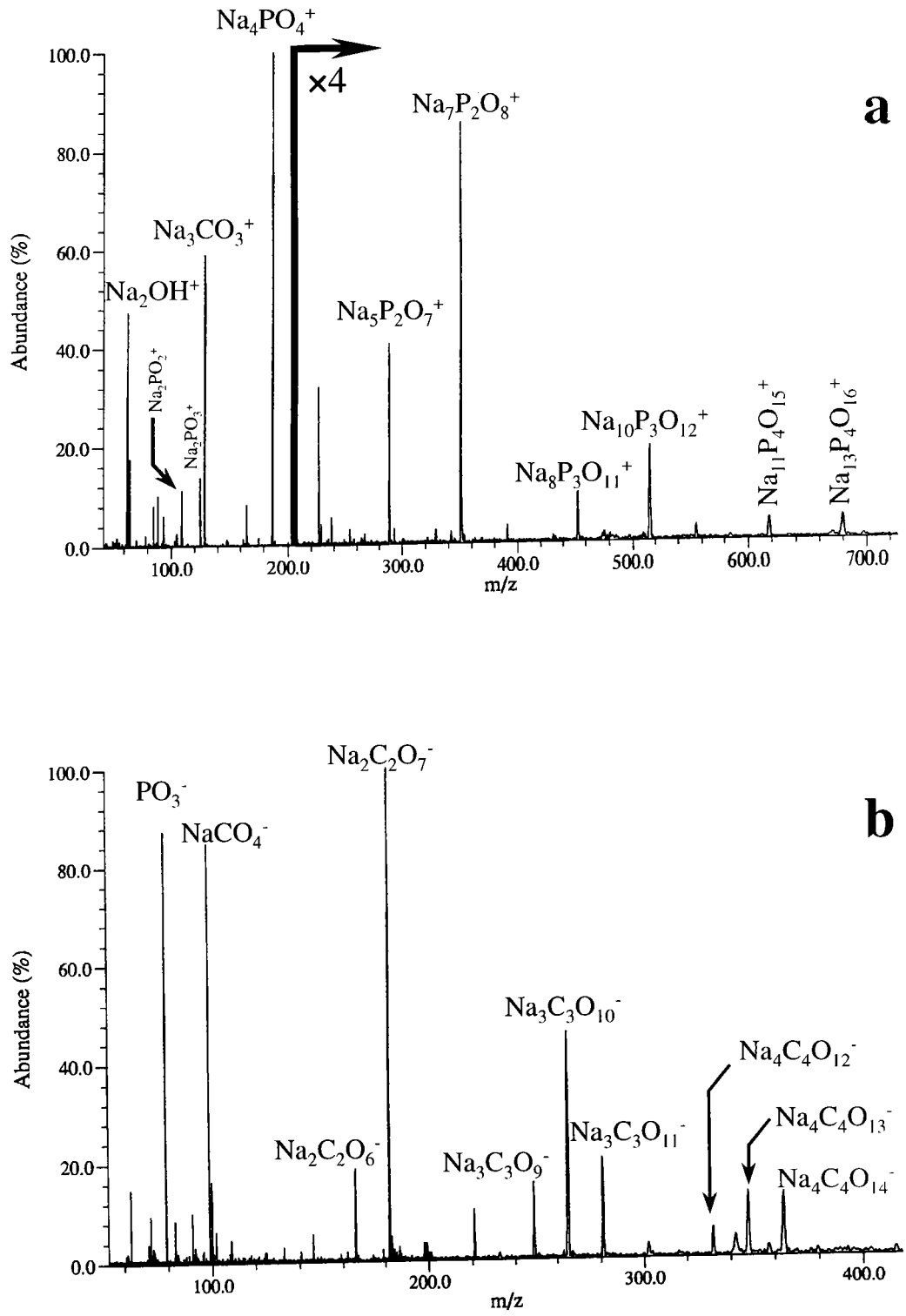
Analyse FTICRMS à 355 nm de sels alcalins oxygénés et d'oxydes de métaux de transition.



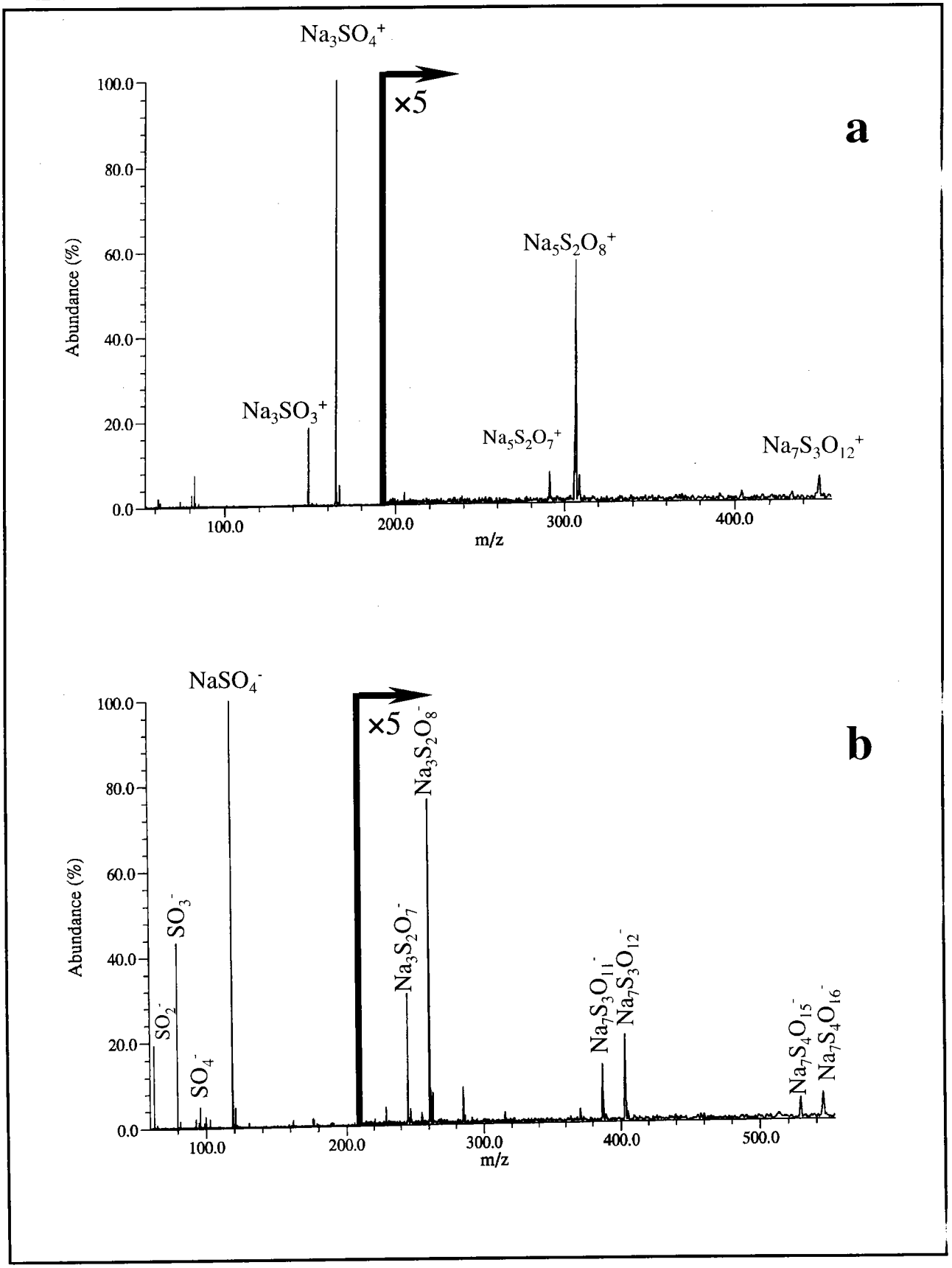
Annexe C-1 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des nitrates de sodium (a), de potassium (b) et de rubidium (c) à des irradiances respectivement égales à $3{,}6.10^{10}$, $3{,}6.10^{10}$ et $9{,}2.10^{9}$ W/cm^2.



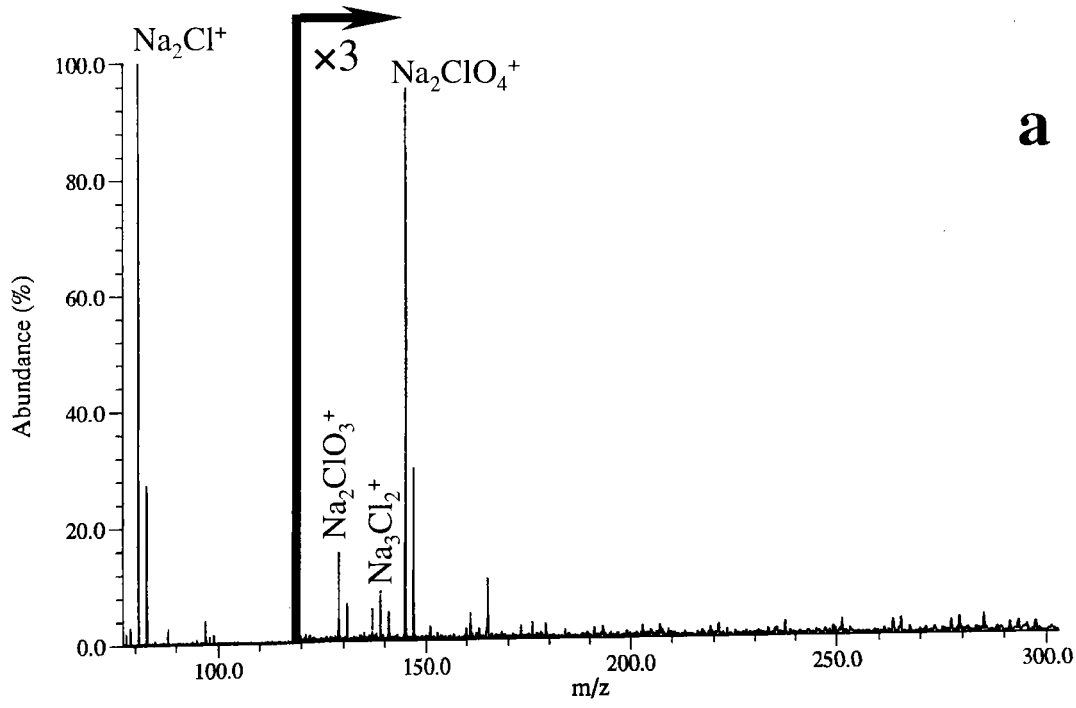
Annexe C-2 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des nitrates de sodium (a), de potassium (b) et de rubidium (c) à des irradiances respectivement égales à $3{,}6.10^{10}$, $1{,}7.10^{10}$ et $3{,}6.10^{10}$ W/cm^2.

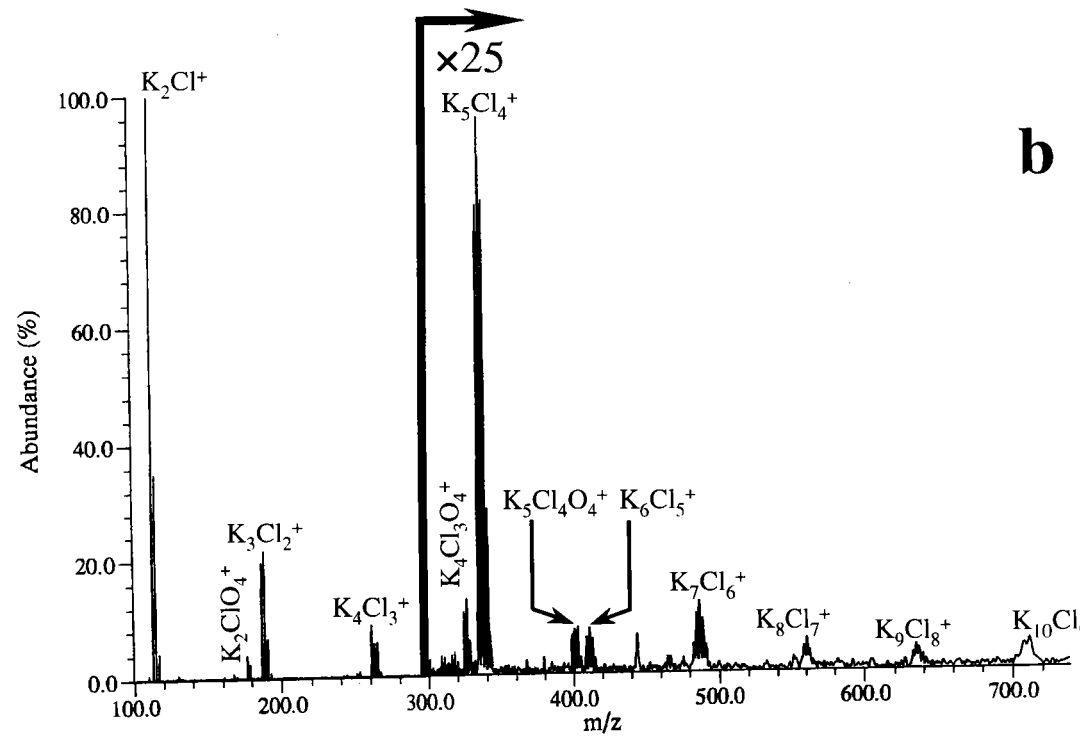


Annexe C-3 : Empreintes spectrales FTICRMS de l'orthophosphate de sodium en ions positifs (a) et négatifs (b) à des irradiances respectivement égales à $2{,}2.10^8$ et $1{,}6.10^7$ W/cm^2.

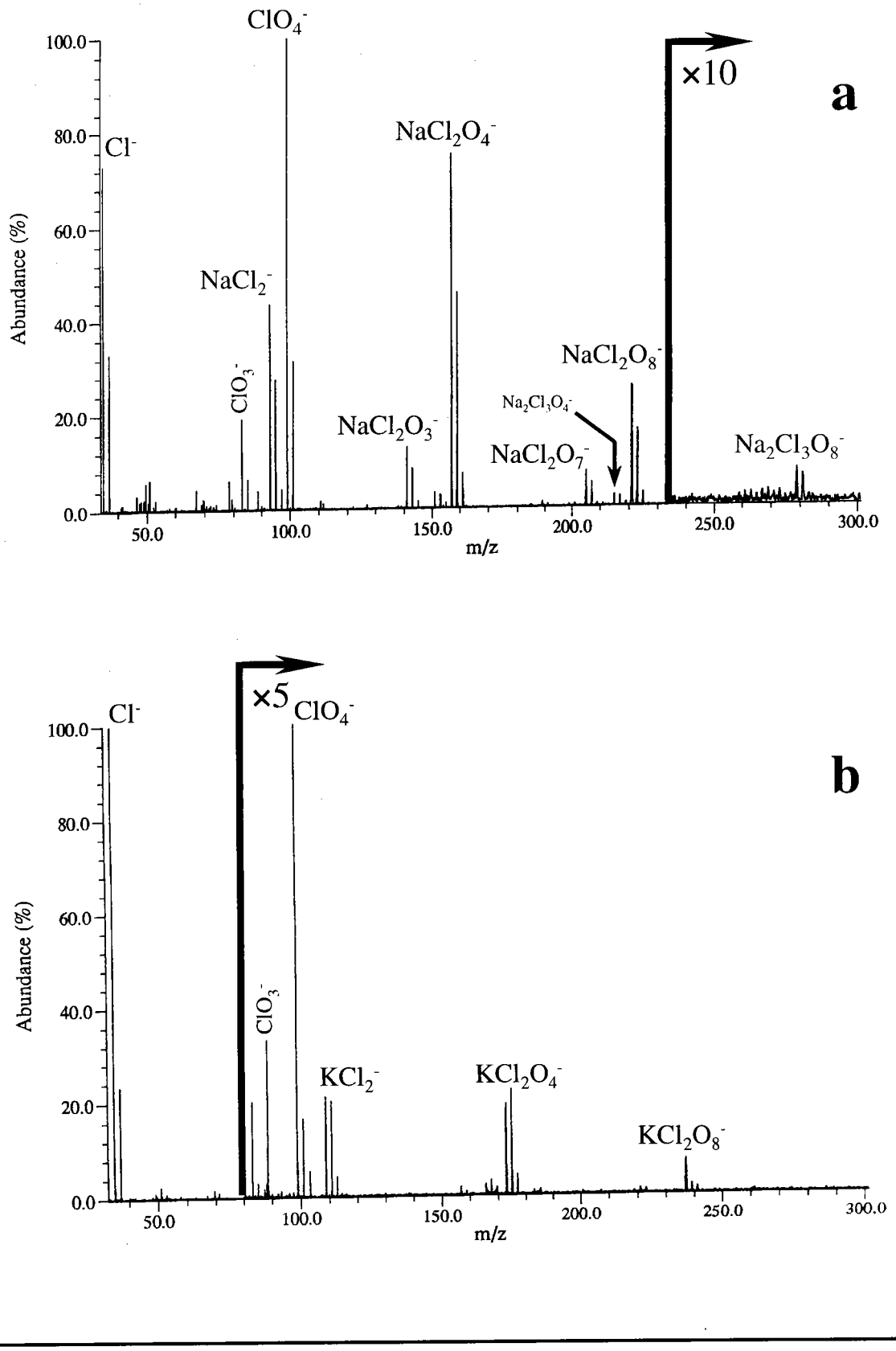


Annexe C-4 : Empreintes spectrales FTICRMS du sulfate de sodium en ions positifs (a) et négatifs (b) à des irradiances respectivement égales à 9.10^7 et $2{,}2.10^9$ W/cm^2.

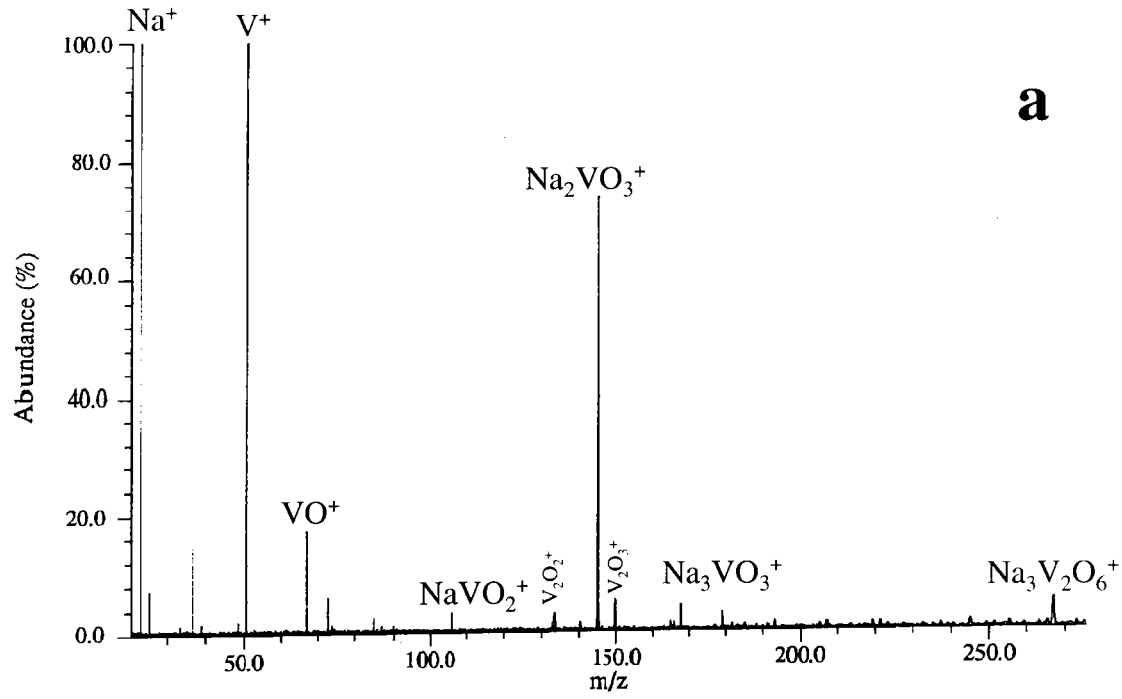


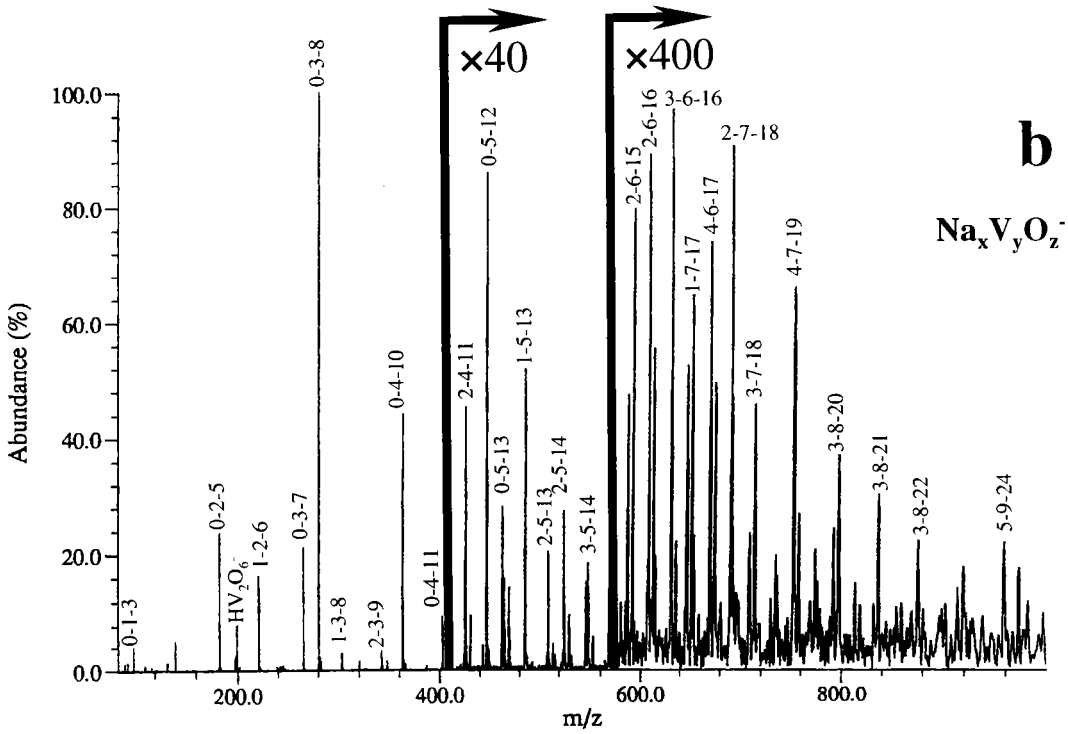


Annexe C-5 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des perchlorates de sodium (a), de potassium (b) et de rubidium (c) à des irradiances respectivement égales à $2{,}5.10^8$ et $5{,}8.10^9$ W/cm^2.

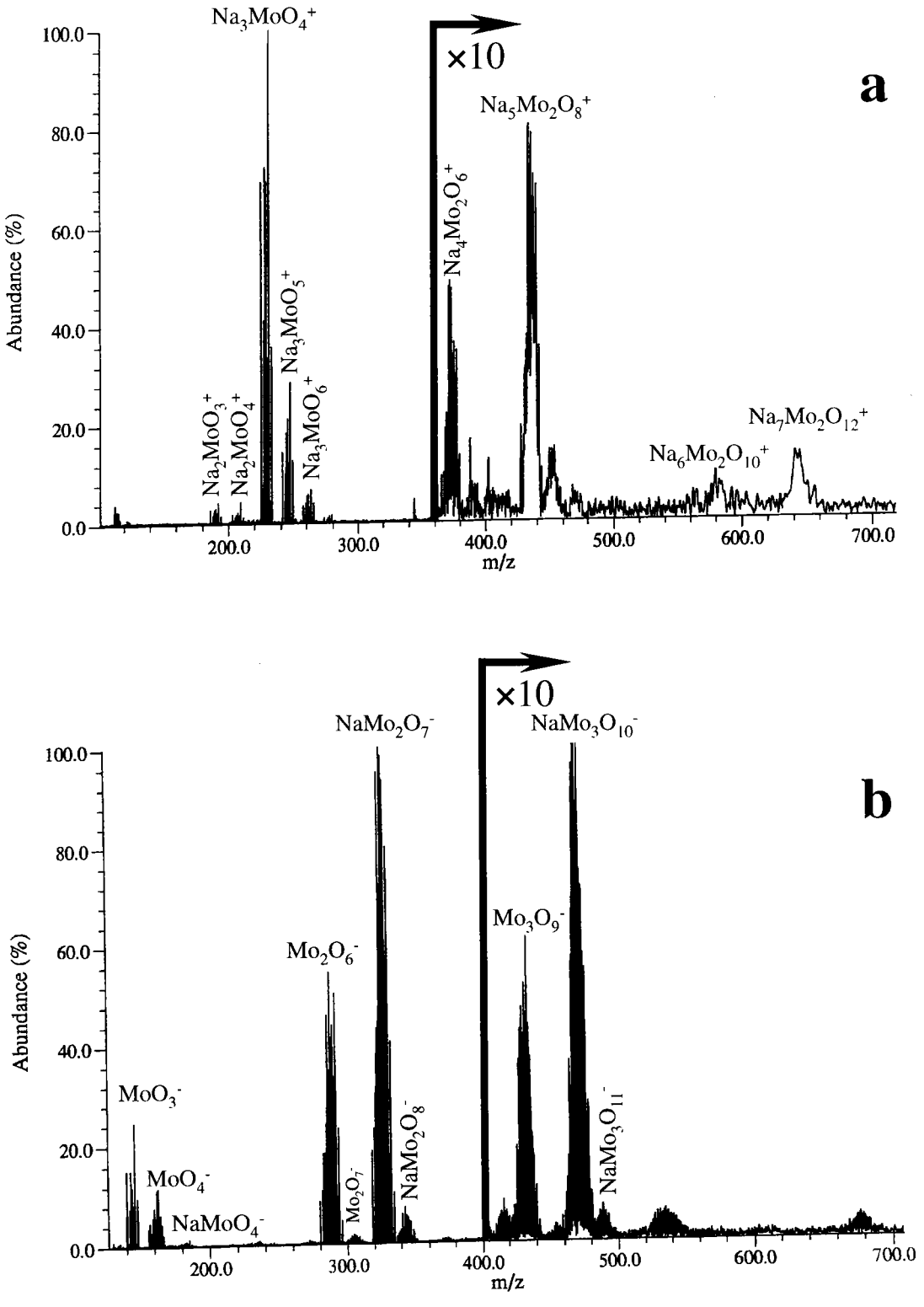


Annexe C-6 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des perchlorates de sodium (a), de potassium (b) et de rubidium (c) à des irradiances respectivement égales à $3{,}6.10^{10}$ et $5{,}8.10^{9}$ W/cm^2.

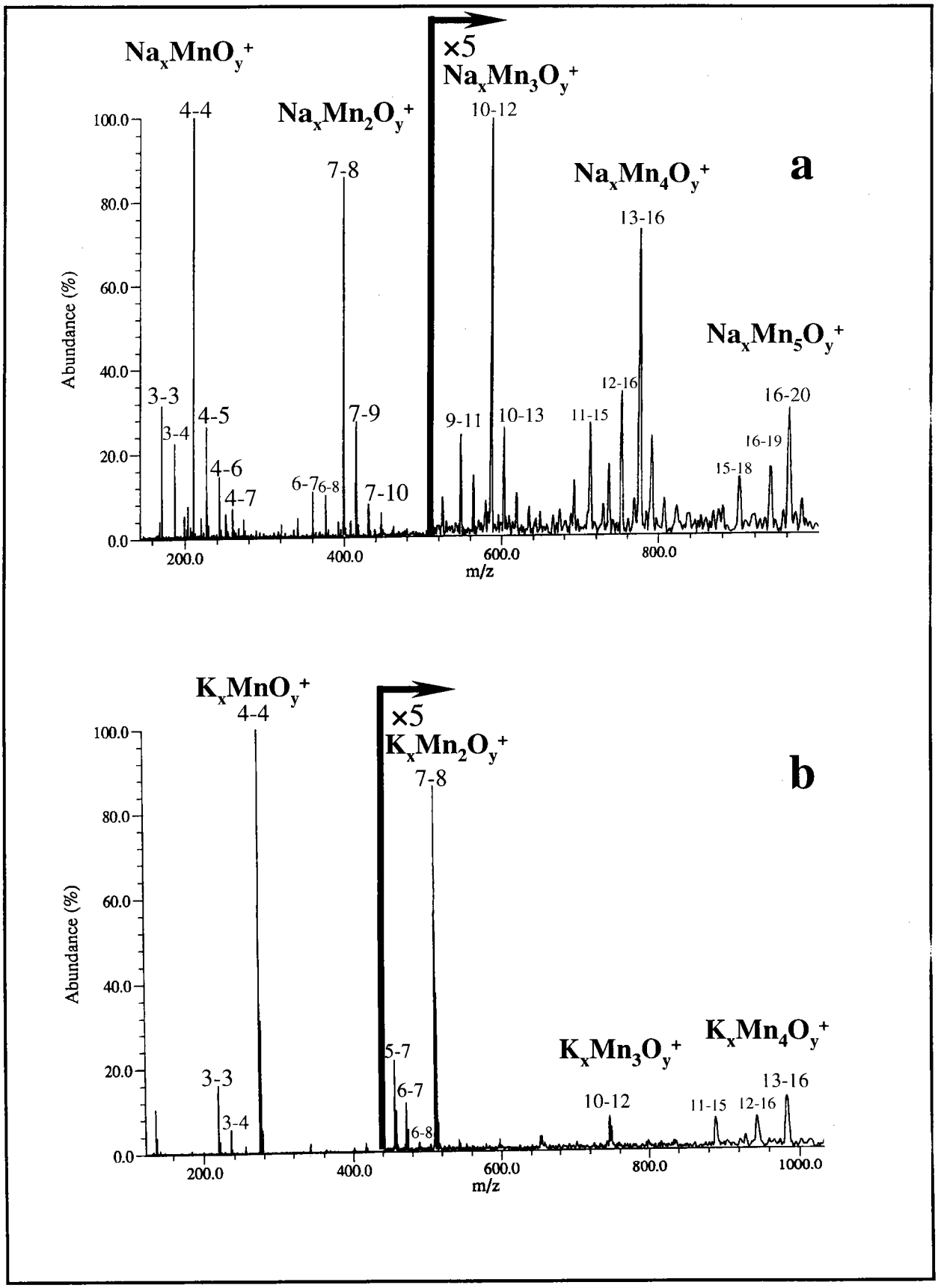




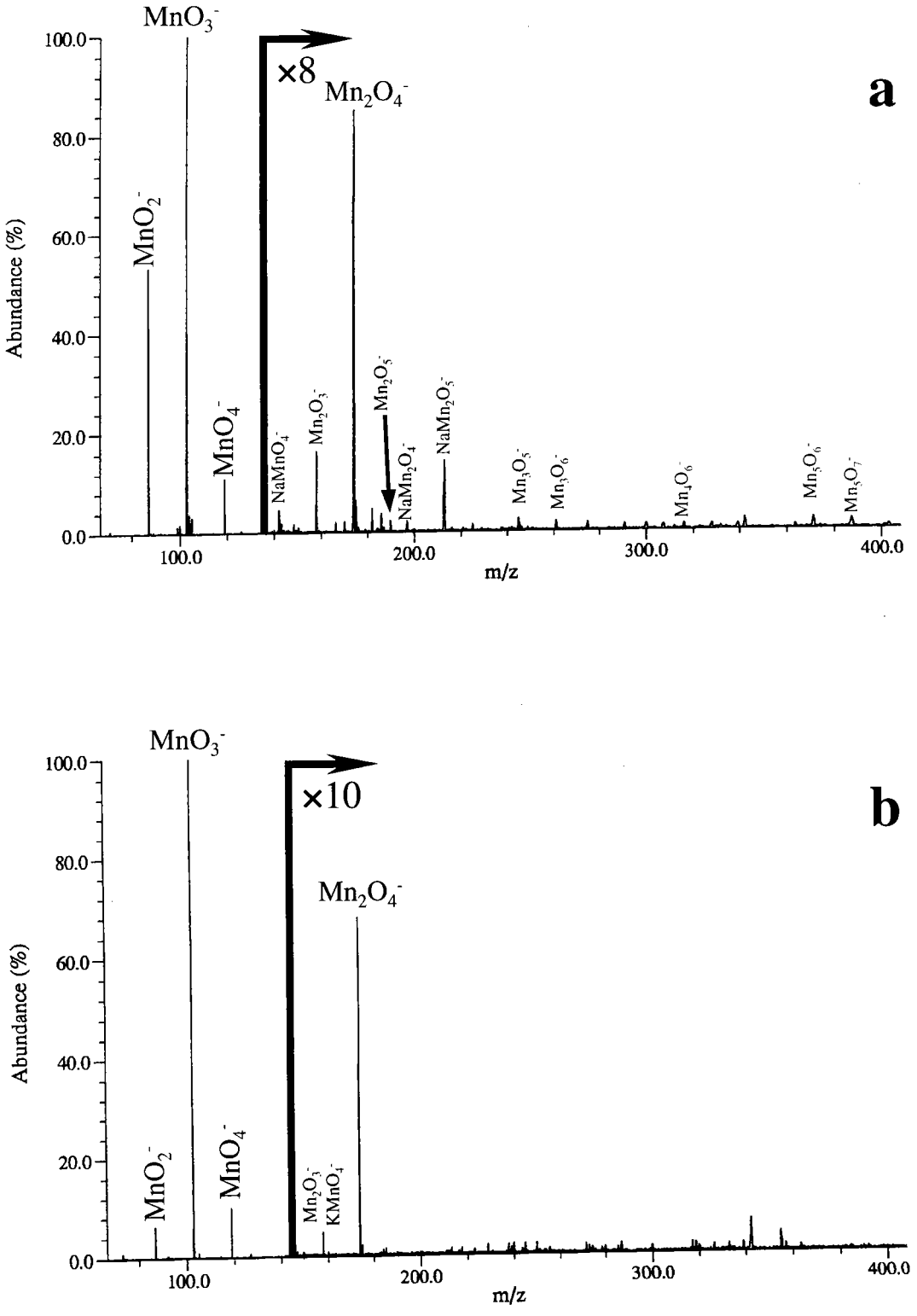
Annexe C-7 : Empreintes spectrales FTICRMS du métavanadate de sodium en ions positifs (a) et négatifs (b) à des irradiances respectivement égales à $2{,}5.10^{8}$ et $2{,}6.10^{7}$ W/cm^2.



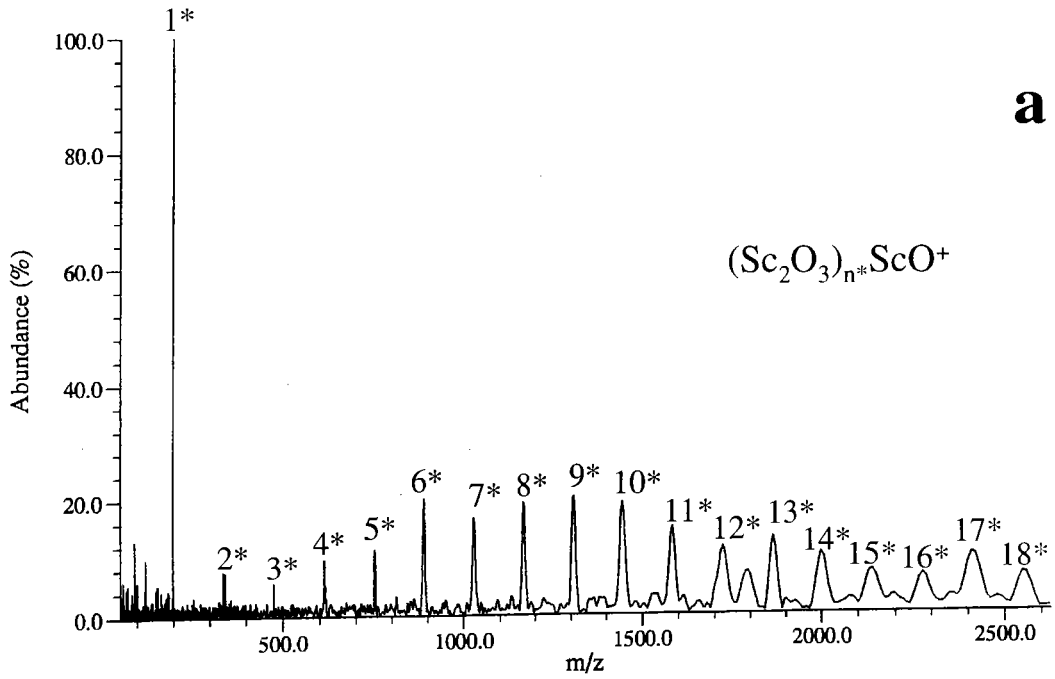
Annexe C-8 : Empreintes spectrales FTICRMS du molybdate de sodium en ions positifs (a) et négatifs (b) à des irradiances respectivement égales à 9.10^7 et $6{,}3.10^7$ W/cm^2.

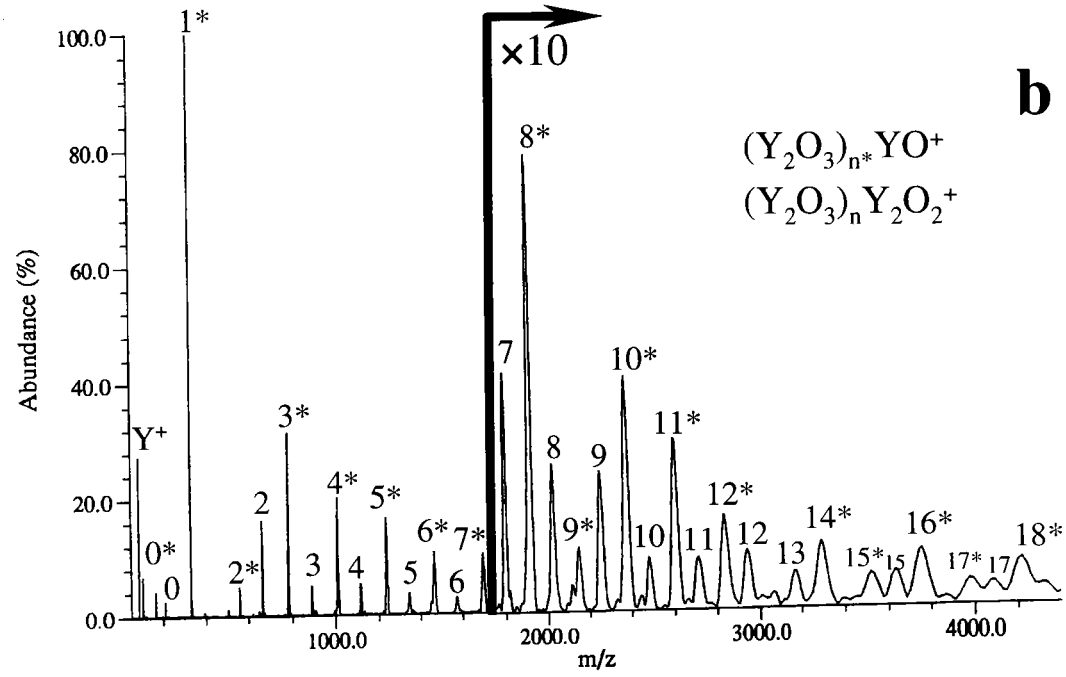


Annexe C-9 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des permanganates de sodium (a) et de potassium (b) à des irradiances respectivement égales à $2{,}5.10^8$ et $6{,}2.10^7$ W/cm^2.

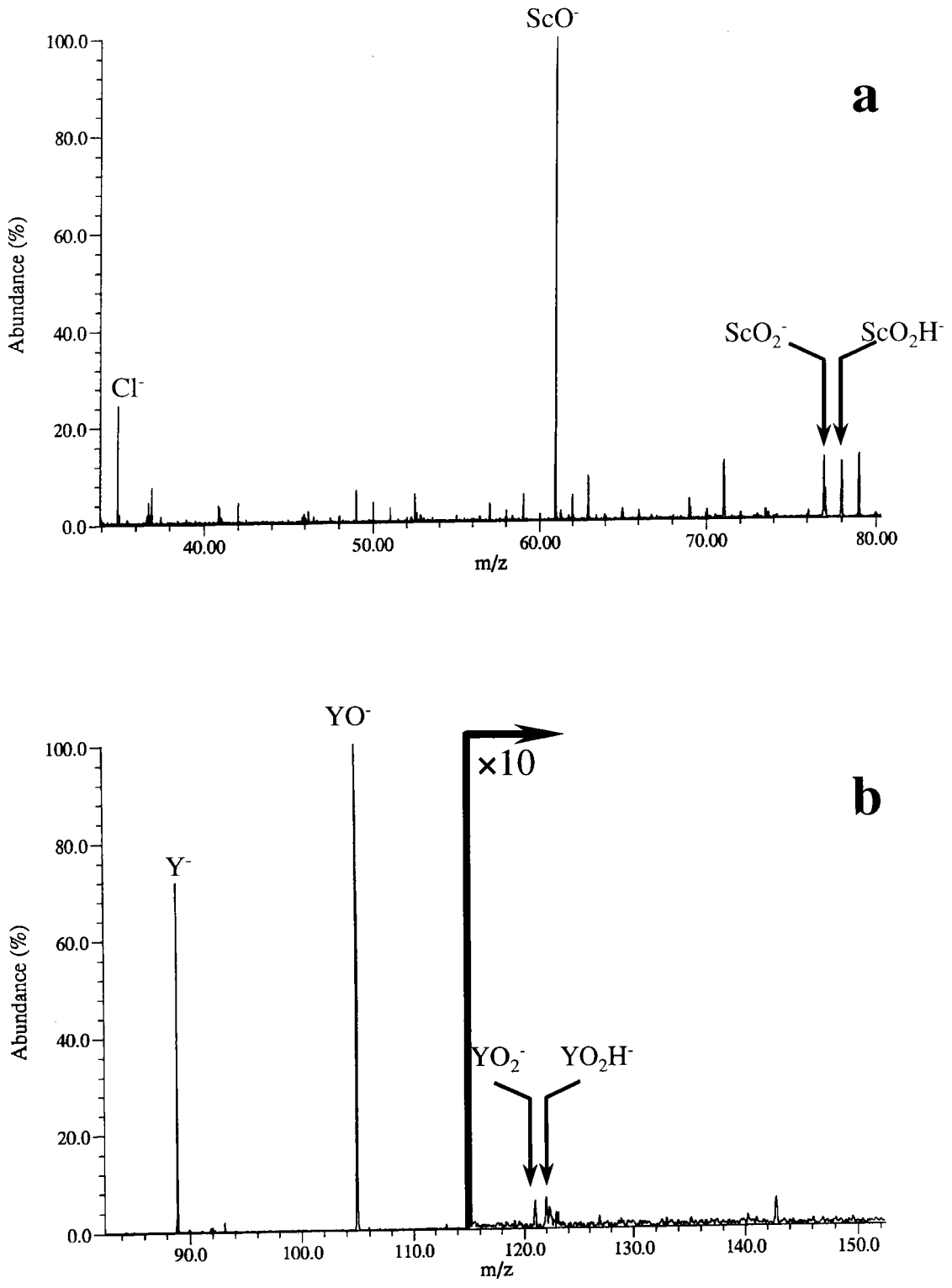


Annexe C-10 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des permanganates de sodium (a) et de potassium (b) à des irradiances respectivement égales à $1{,}2.10^7$ et 4.10^8 W/cm^2.

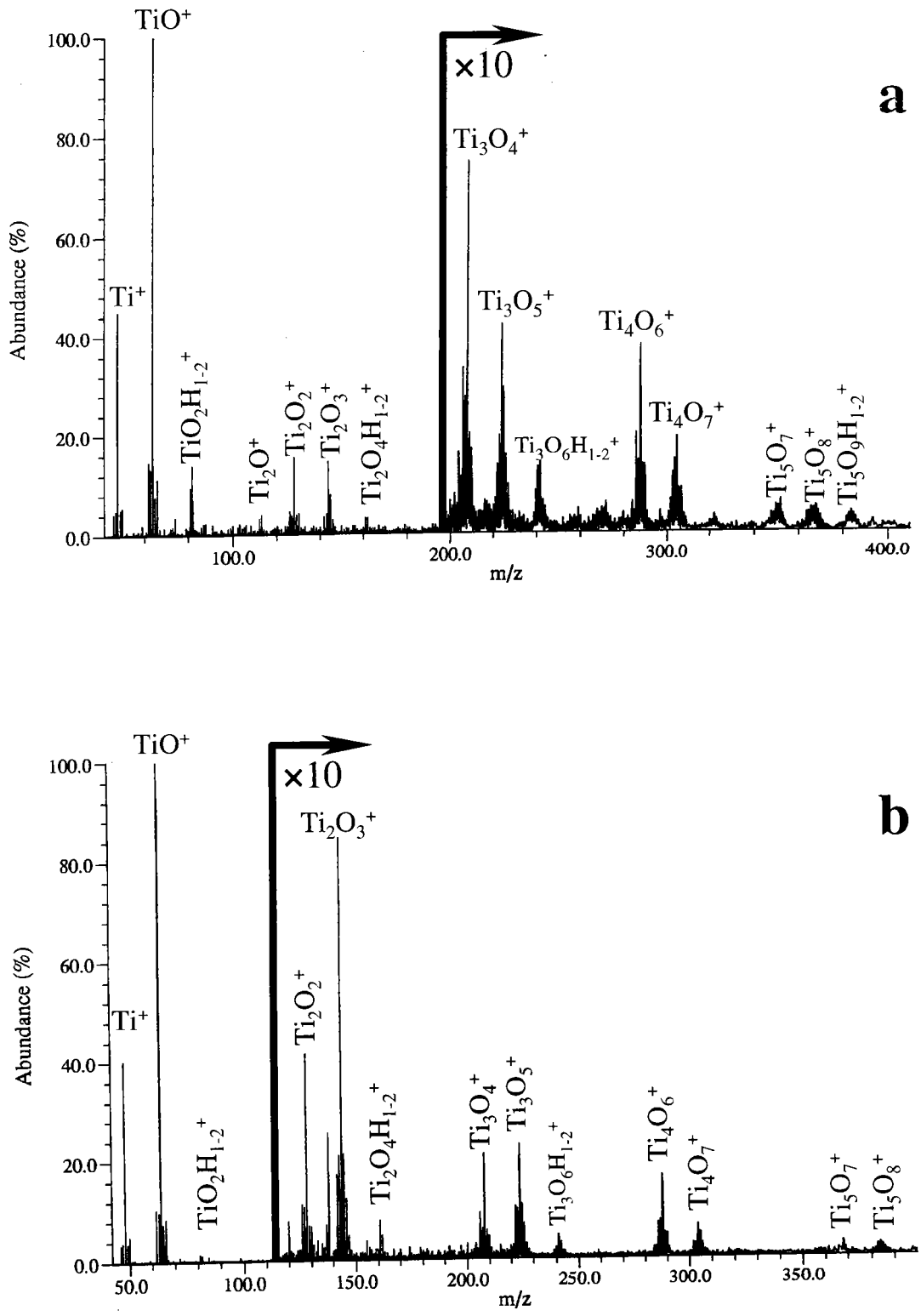




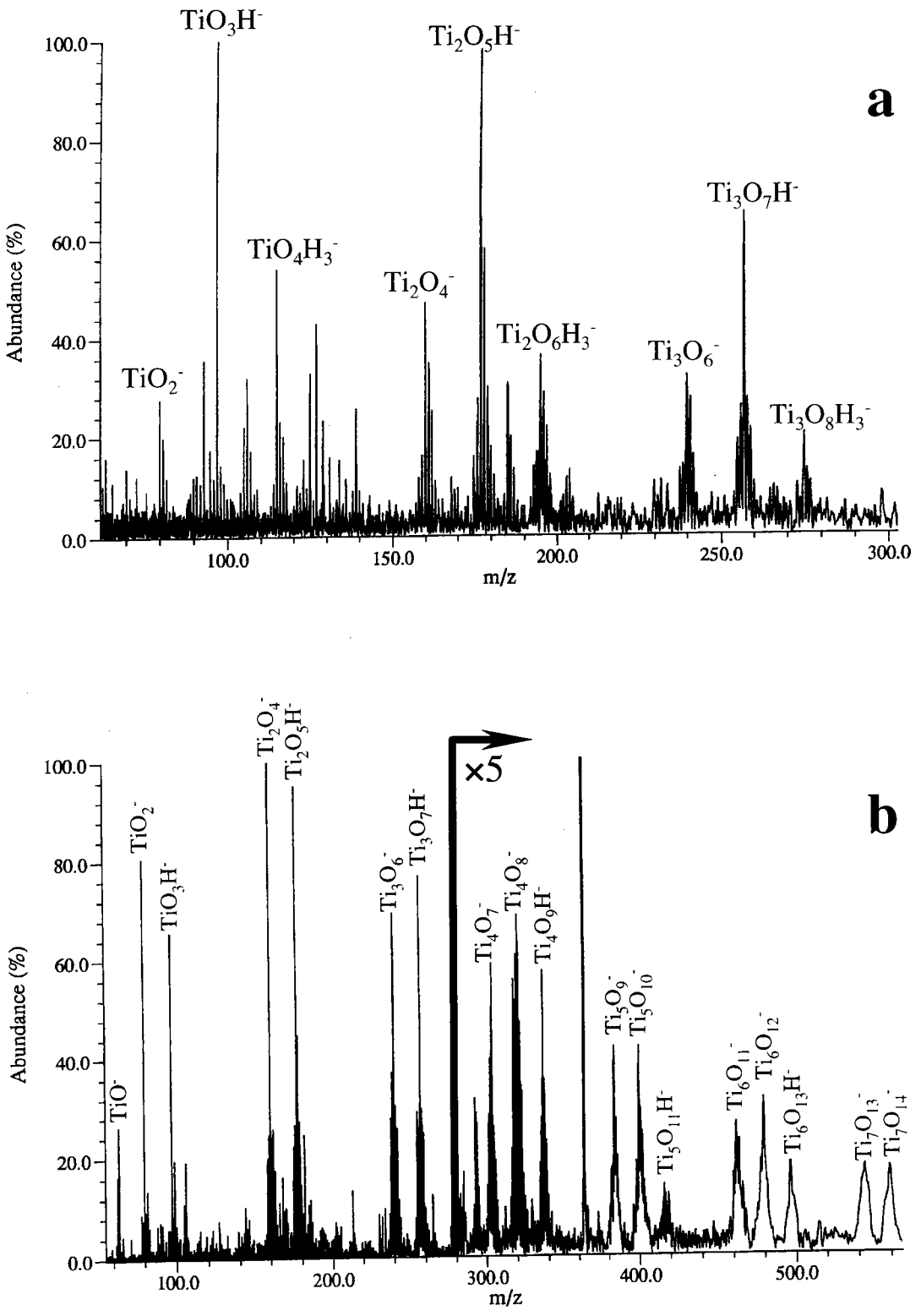
Annexe C-11 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des oxydes de scandium (a) et d'yttrium (b) à des irradiances respectivement égales à 9.10^7 et 9.10^7 W/cm^2.



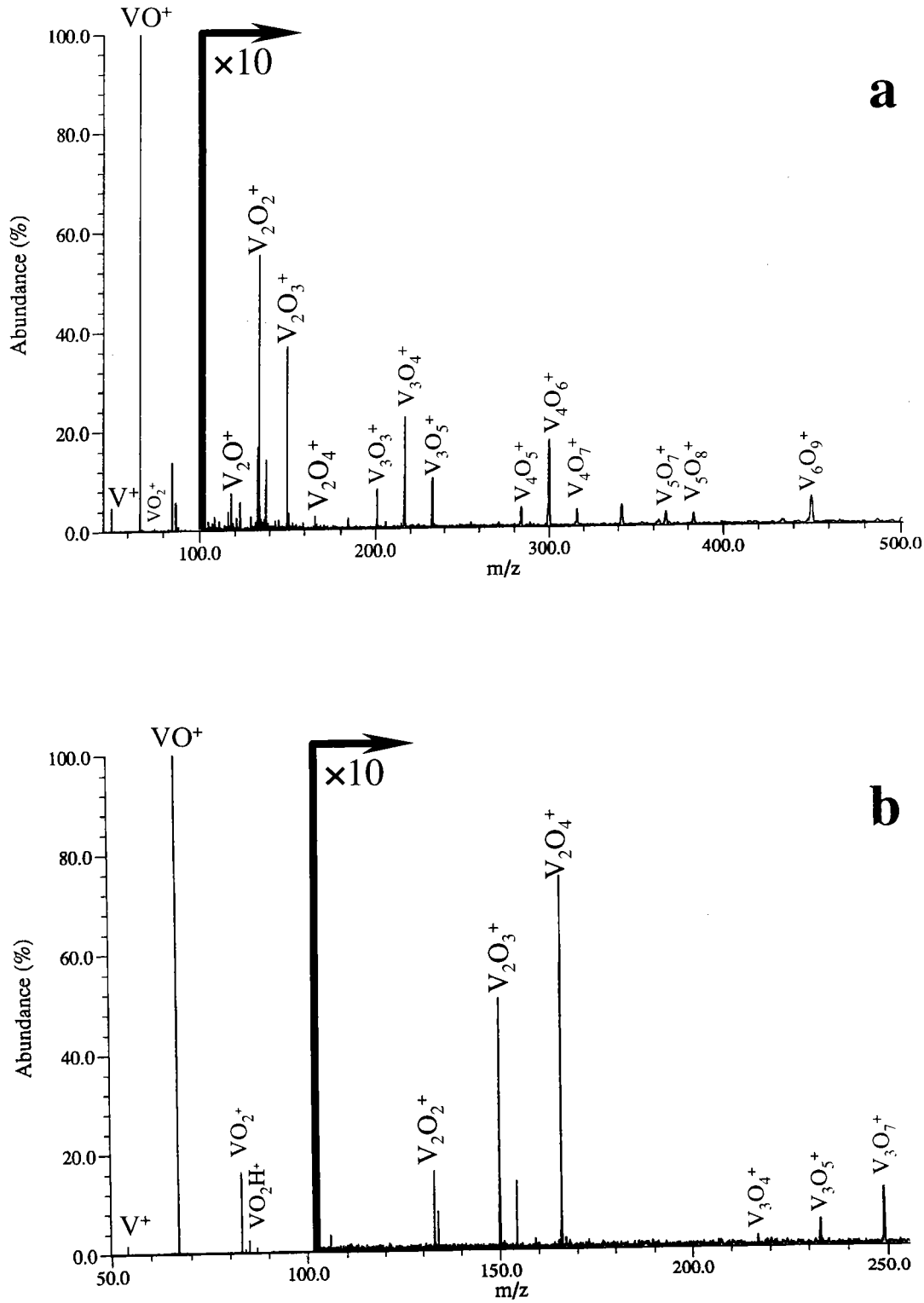
Annexe C-12 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des oxydes de scandium (a) et d'yttrium (b) à des irradiances respectivement égales à $3{,}7.10^7$ et 9.10^7 W/cm^2.



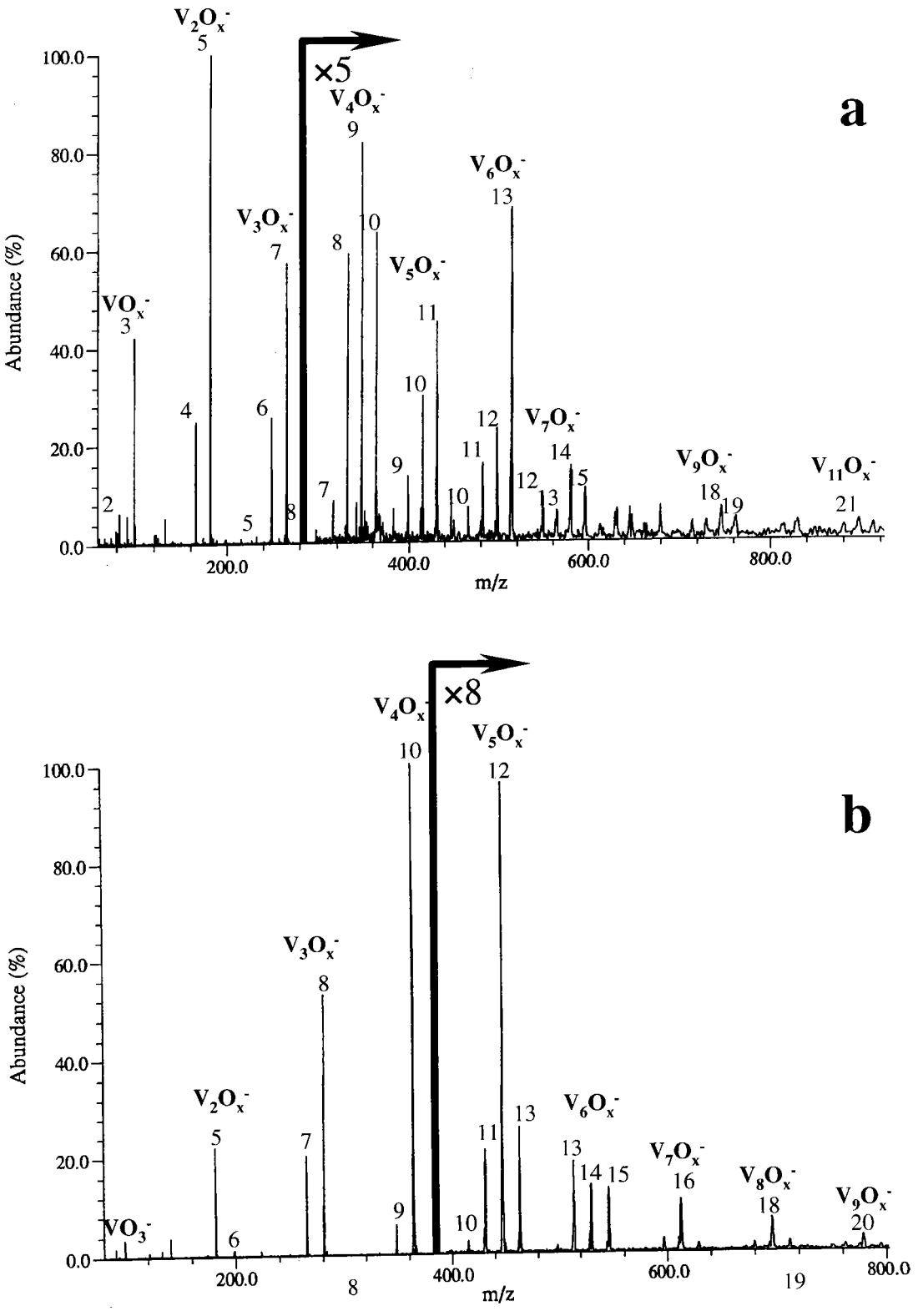
Annexe C-13 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des oxydes de titane bivalent (a) et trivalent (b) à des irradiances respectivement égales à $4,7.10^7$ et 9.10^7 W/cm^2.



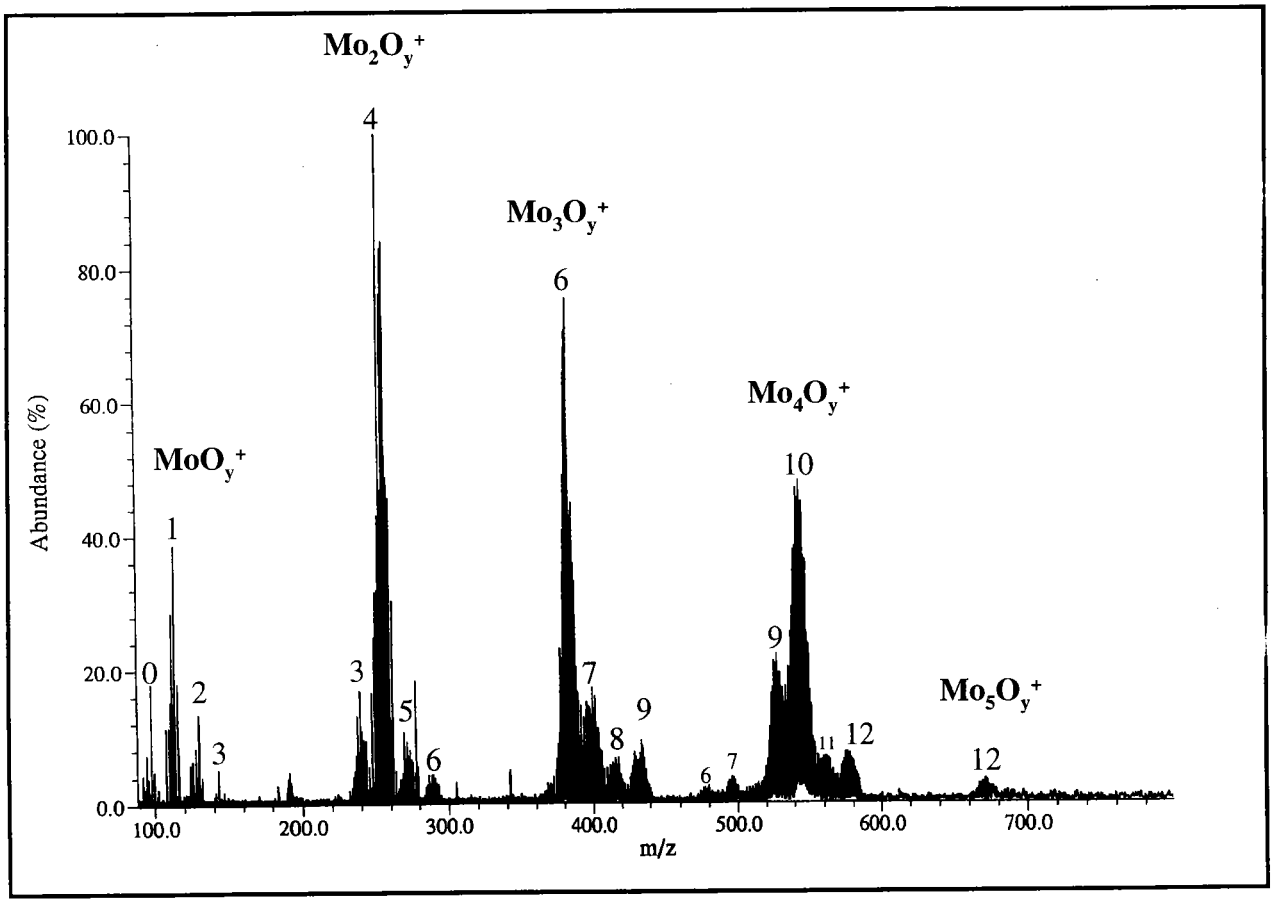
Annexe C-14 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des oxydes de titane bivalent (a) et trivalent (b) à des irradiances respectivement égales à $4{,}7.10^7$ et $2{,}5.10^8$ W/cm^2.



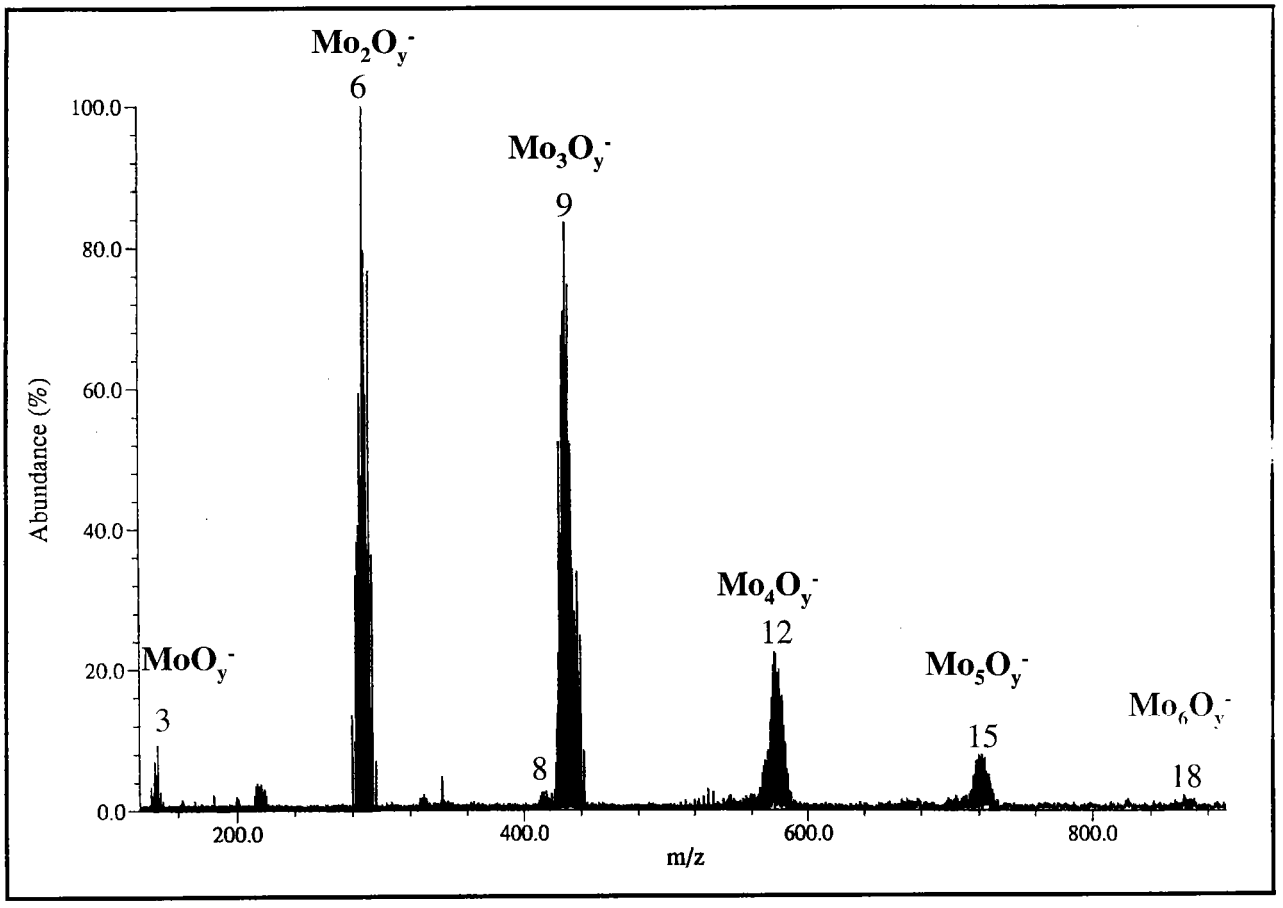
Annexe C-15 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des oxydes de vanadium trivalent (a) et pentavalent (b) à des irradiances respectivement égales à $1{,}4.10^8$ et $2{,}6.10^7$ W/cm^2.



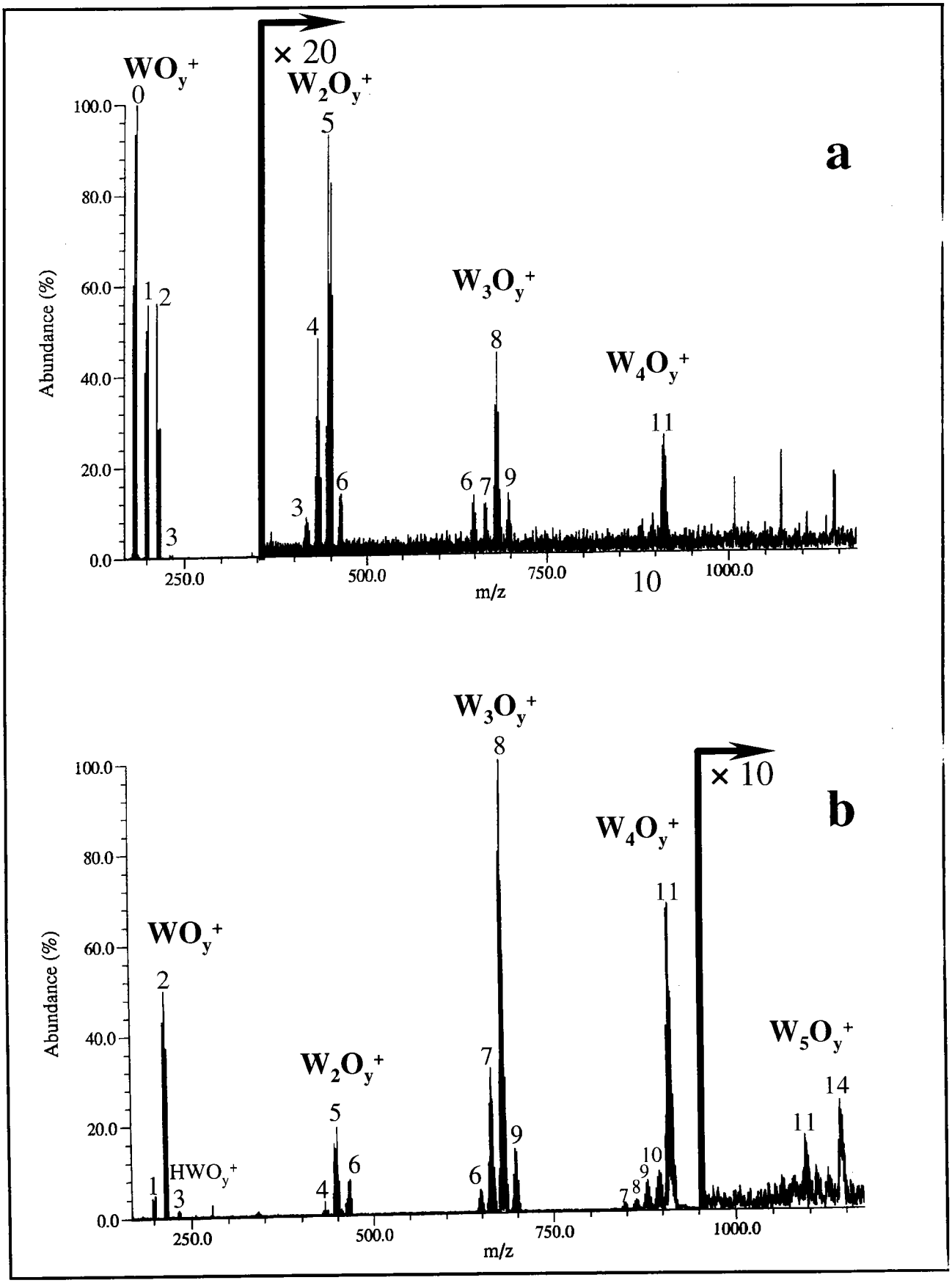
Annexe C-16 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des oxydes de vanadium trivalent (a) et pentavalent (b) à des irradiances respectivement égales à 8.10^7 et $1{,}3.10^7$ W/cm^2.



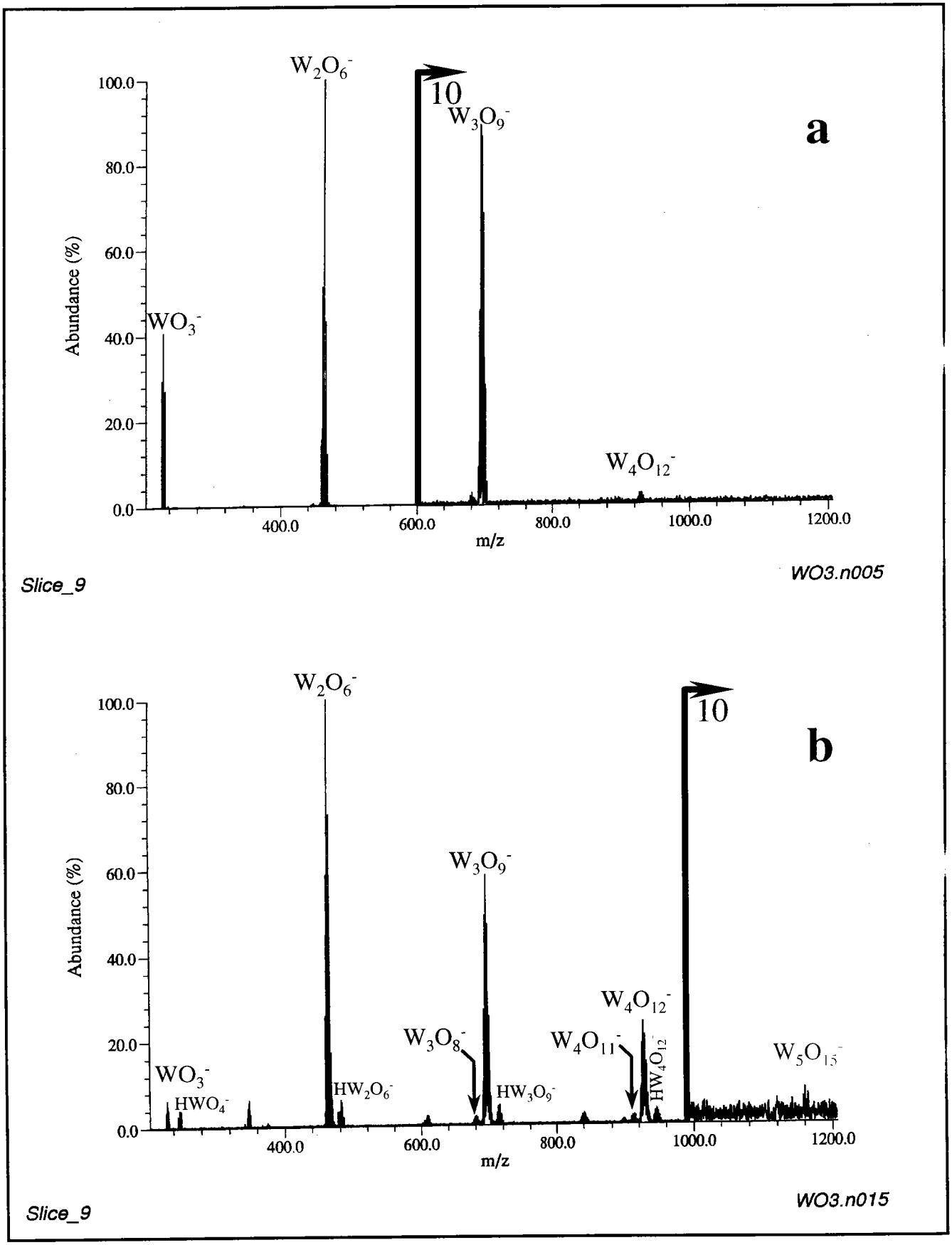
Annexe C-17 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions positifs de l'oxyde hexavalent de molybdène à une irradiance de 10^9 W/cm^2.



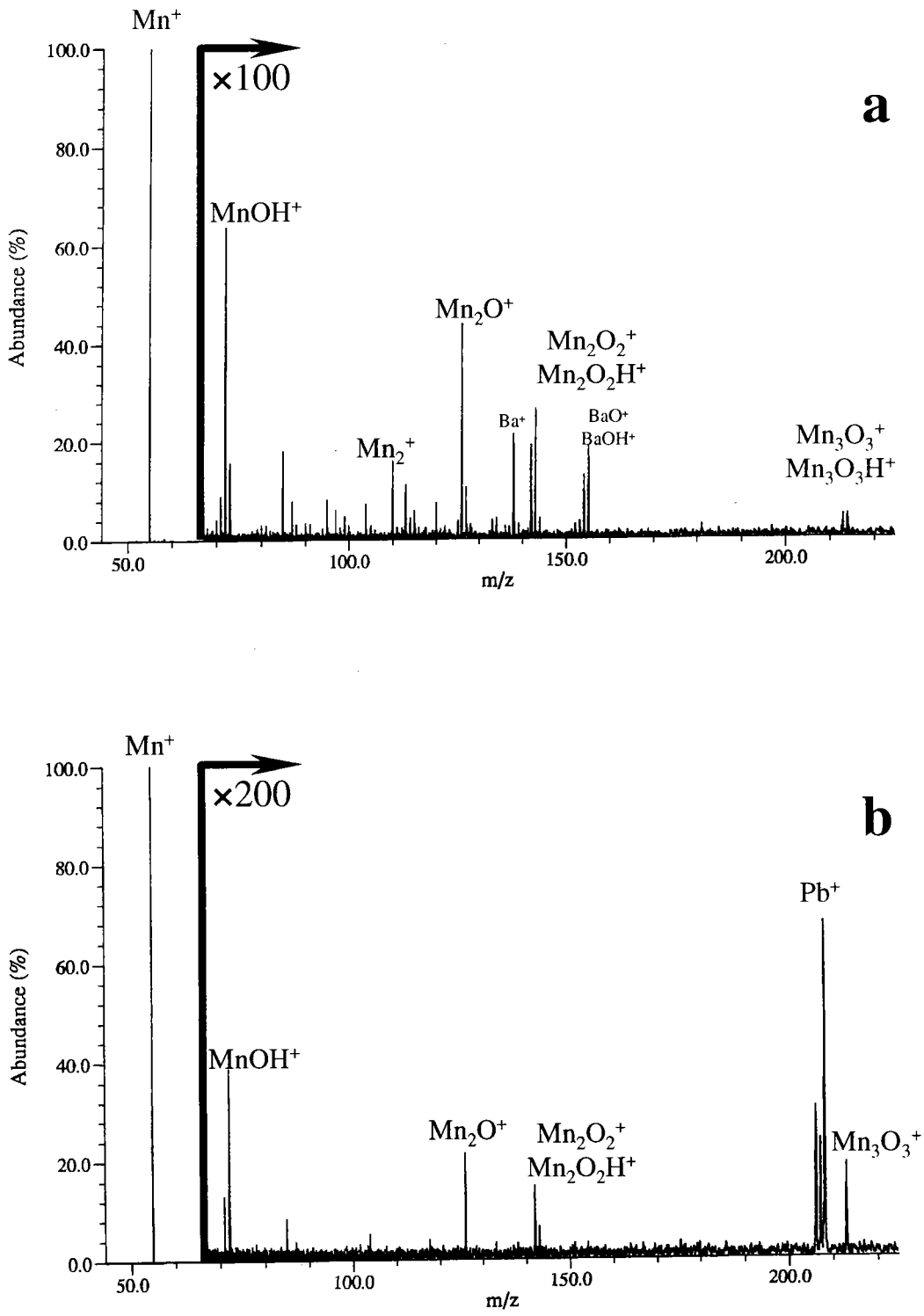
Annexe C-18 : Empreinte spectrale FTICRMS en ions négatifs de l'oxyde hexavalent de molybdène à une irradiance de 10^9 W/cm^2.



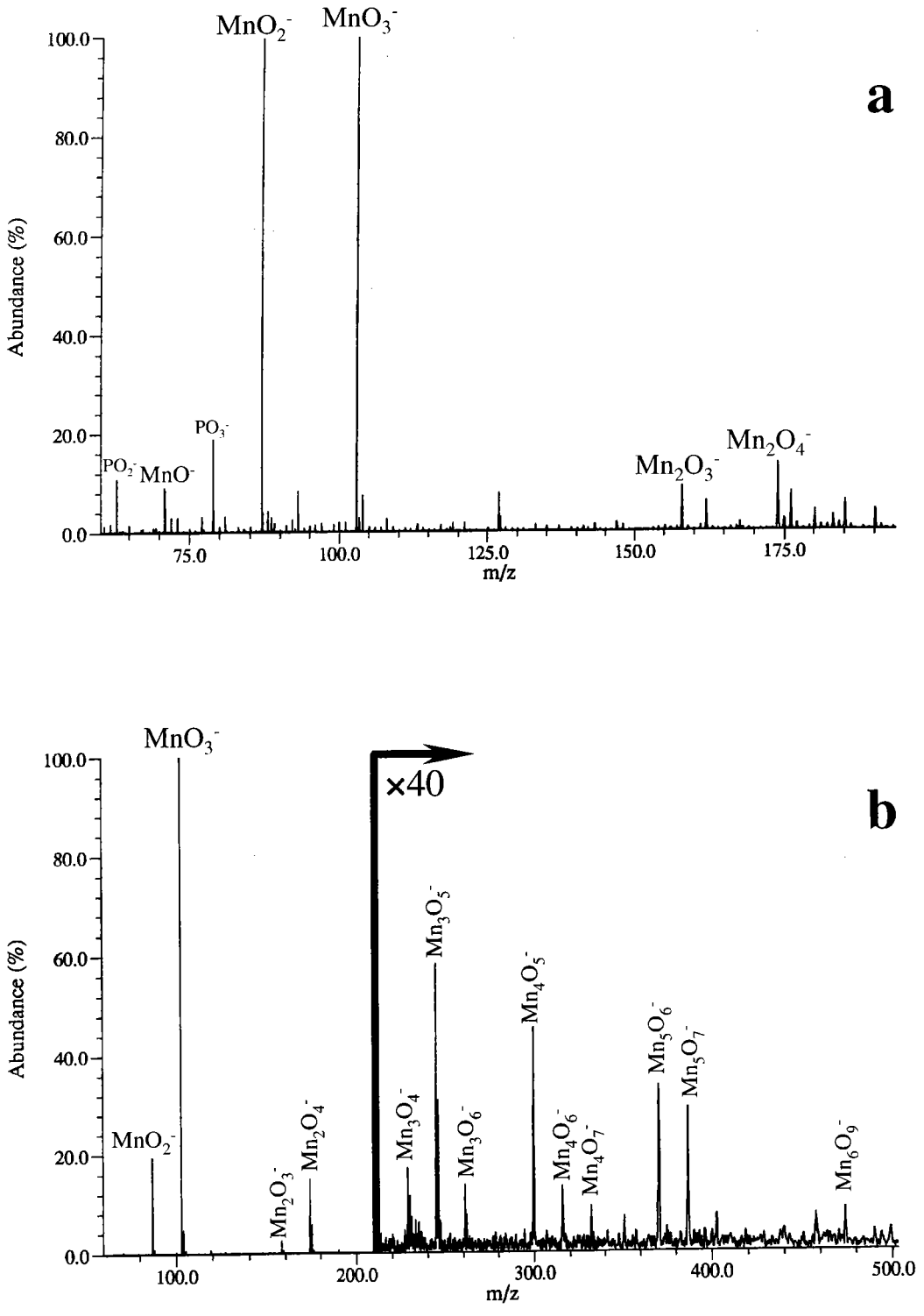
Annexe C-19 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs de l'oxyde hexavalent de vanadium à des irradiances de 10^9 (a) et de 4,7 10^7 W/cm^2.



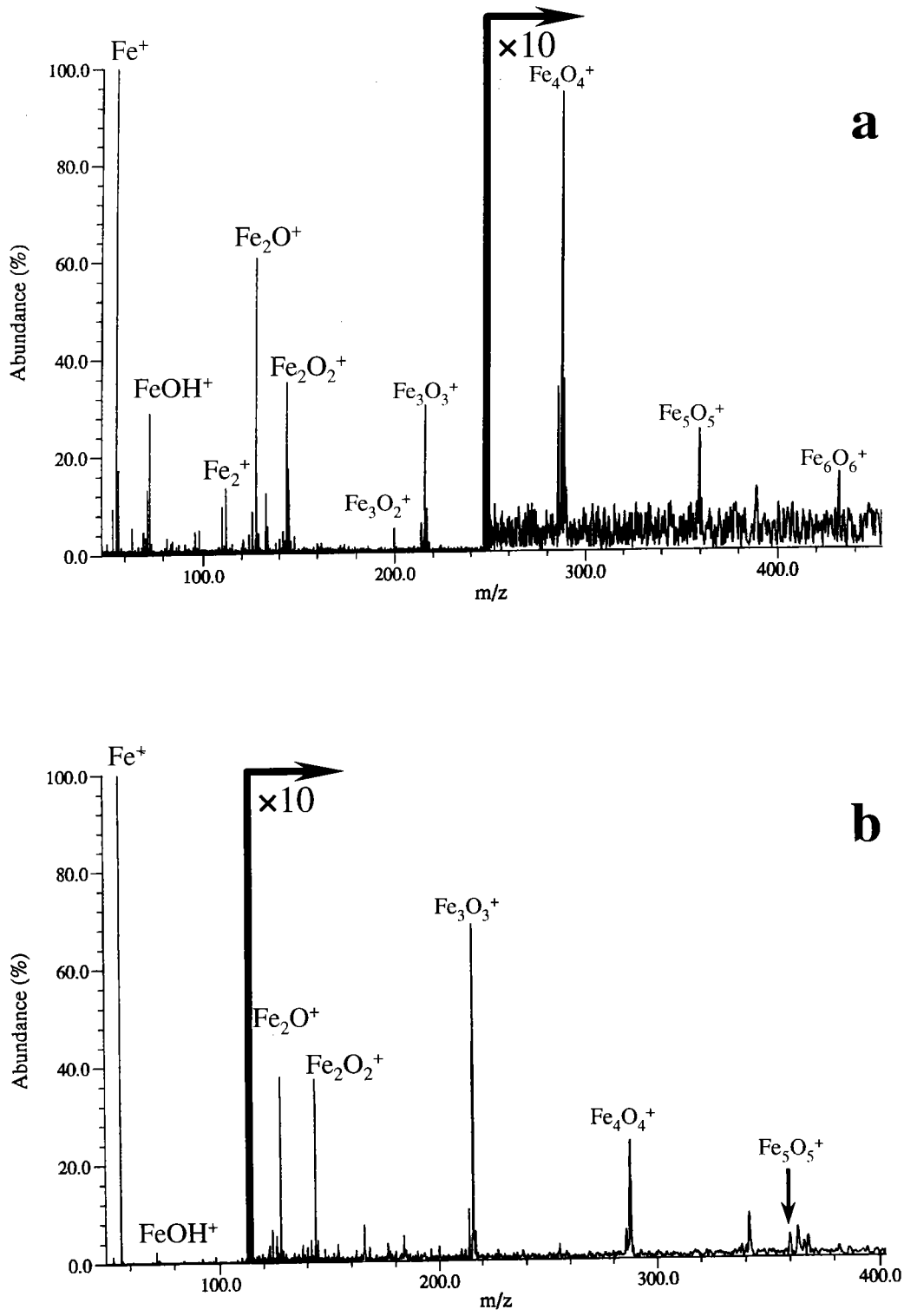
Annexe C-20 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs de l'oxyde hexavalent de vanadium à des irradiances de 10^9 (a) et de 4,7 10^7 W/cm^2.



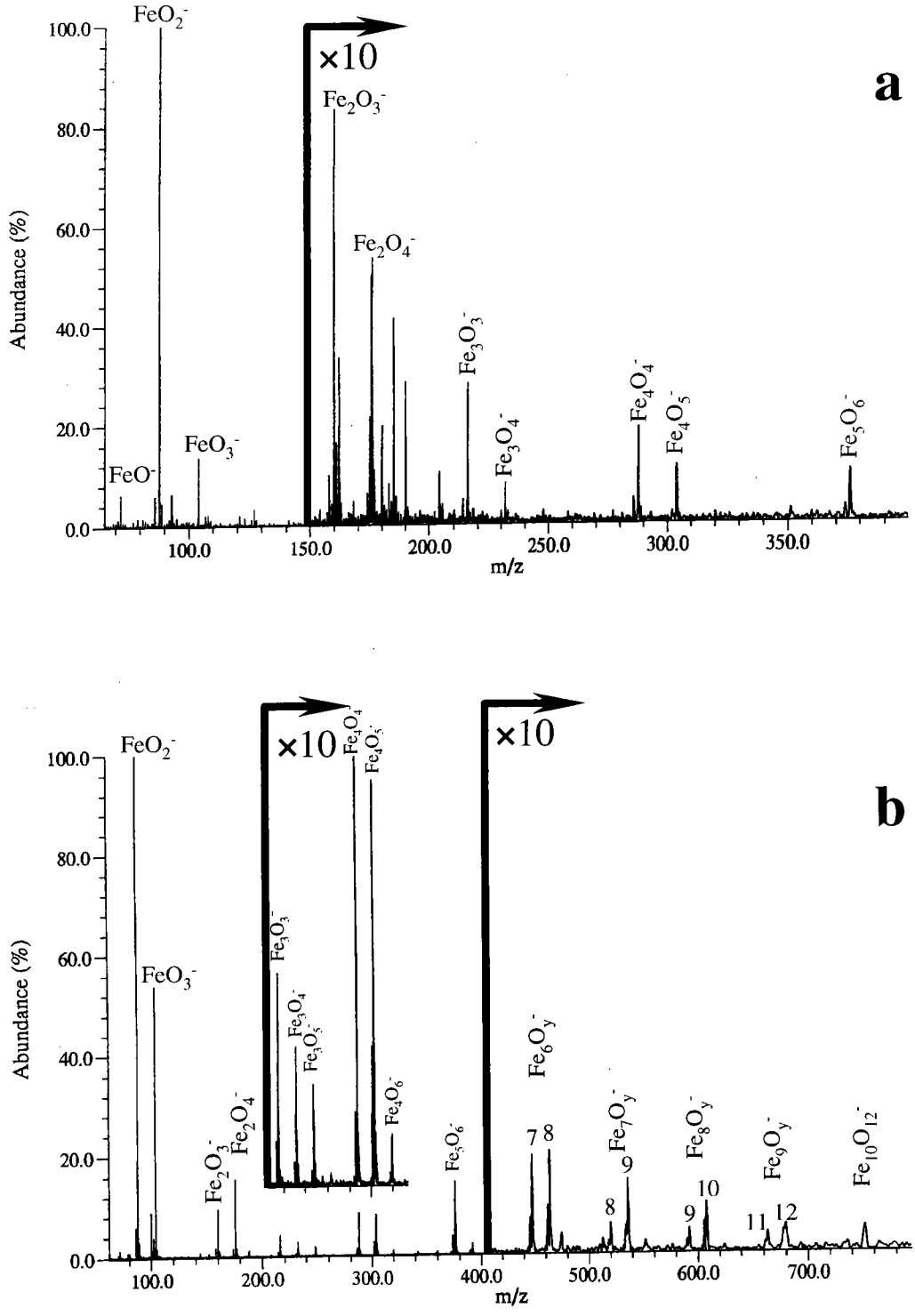
Annexe C-21 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des oxydes de manganèse bivalent (a) et tétravalent (b) à des irradiances respectivement égales à 9.10^7 et 9.10^7 W/cm^2.



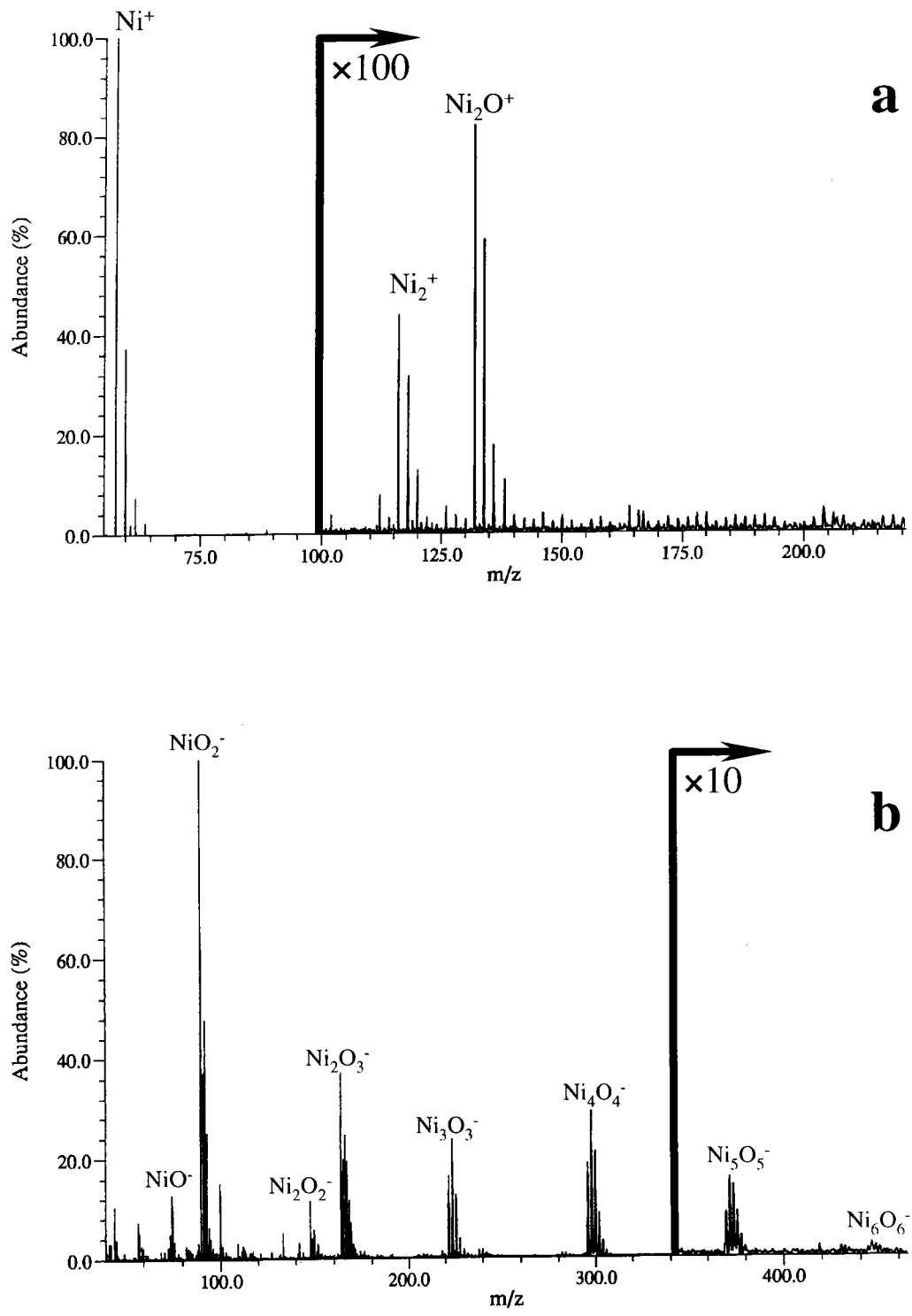
Annexe C-22 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des oxydes de manganèse bivalent (a) et tétravalent (b) à des irradiances respectivement égales à 9.10^9 et 9.10^9 W/cm^2.



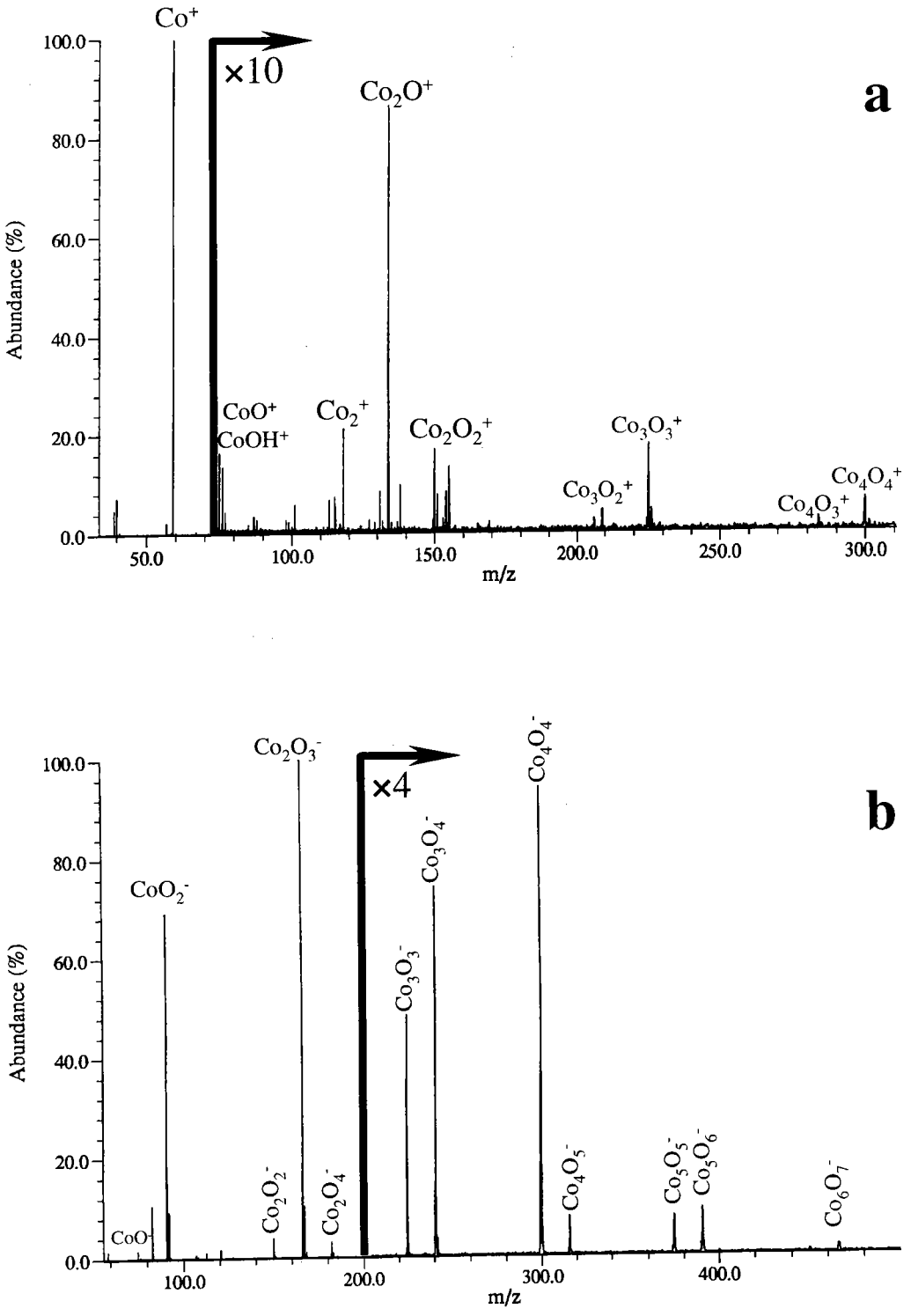
Annexe C-23 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs des oxydes de fer bivalent (a) et trivalent (b) à des irradiances respectivement égales à $4{,}7.10^{7}$ et $1{,}6.10^{8}$ W/cm^2.



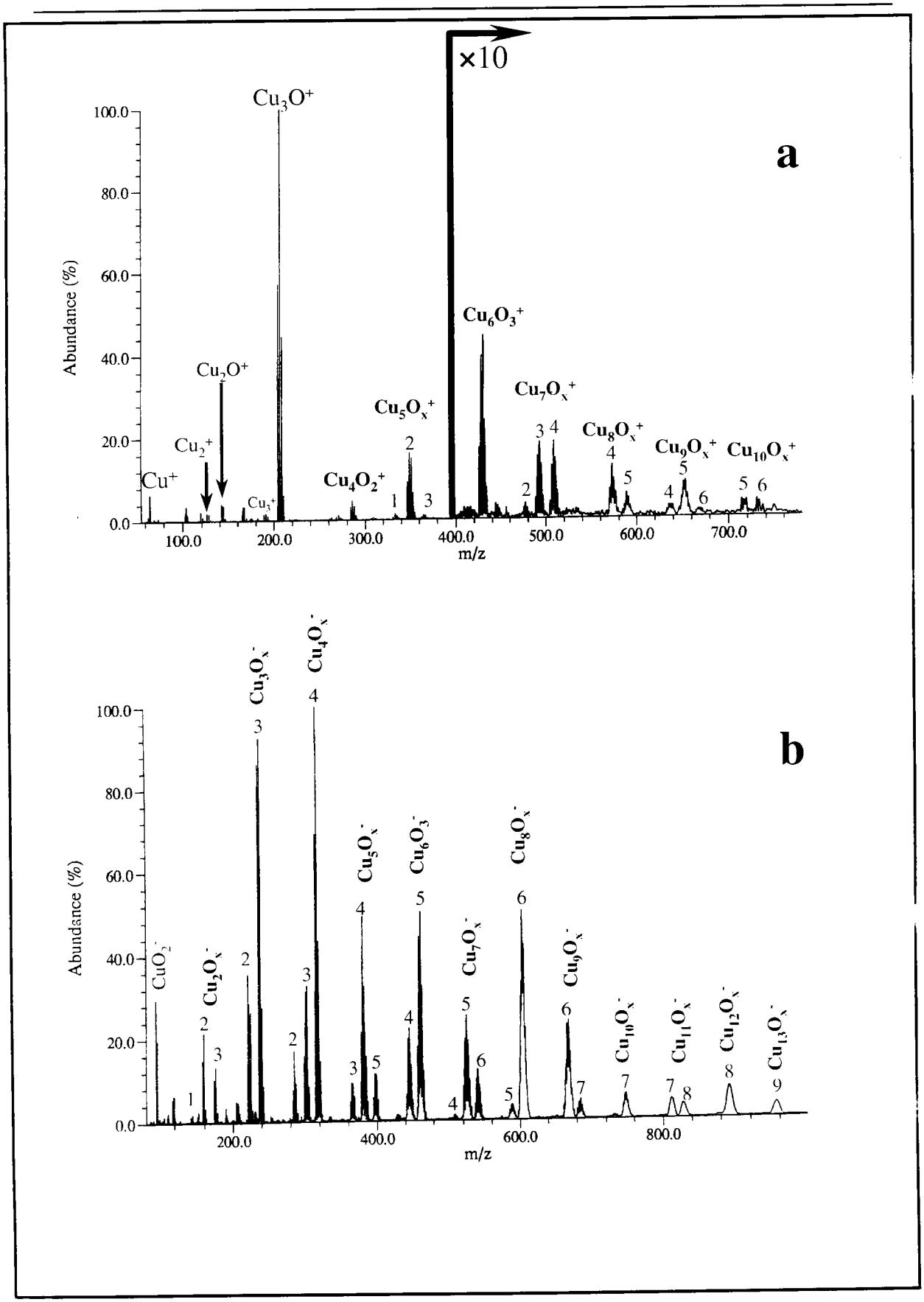
Annexe C-24 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions négatifs des oxydes de fer bivalent (a) et trivalent (b) à des irradiances respectivement égales à $5,7.10^8$ et $1,6.10^8$ W/cm^2.



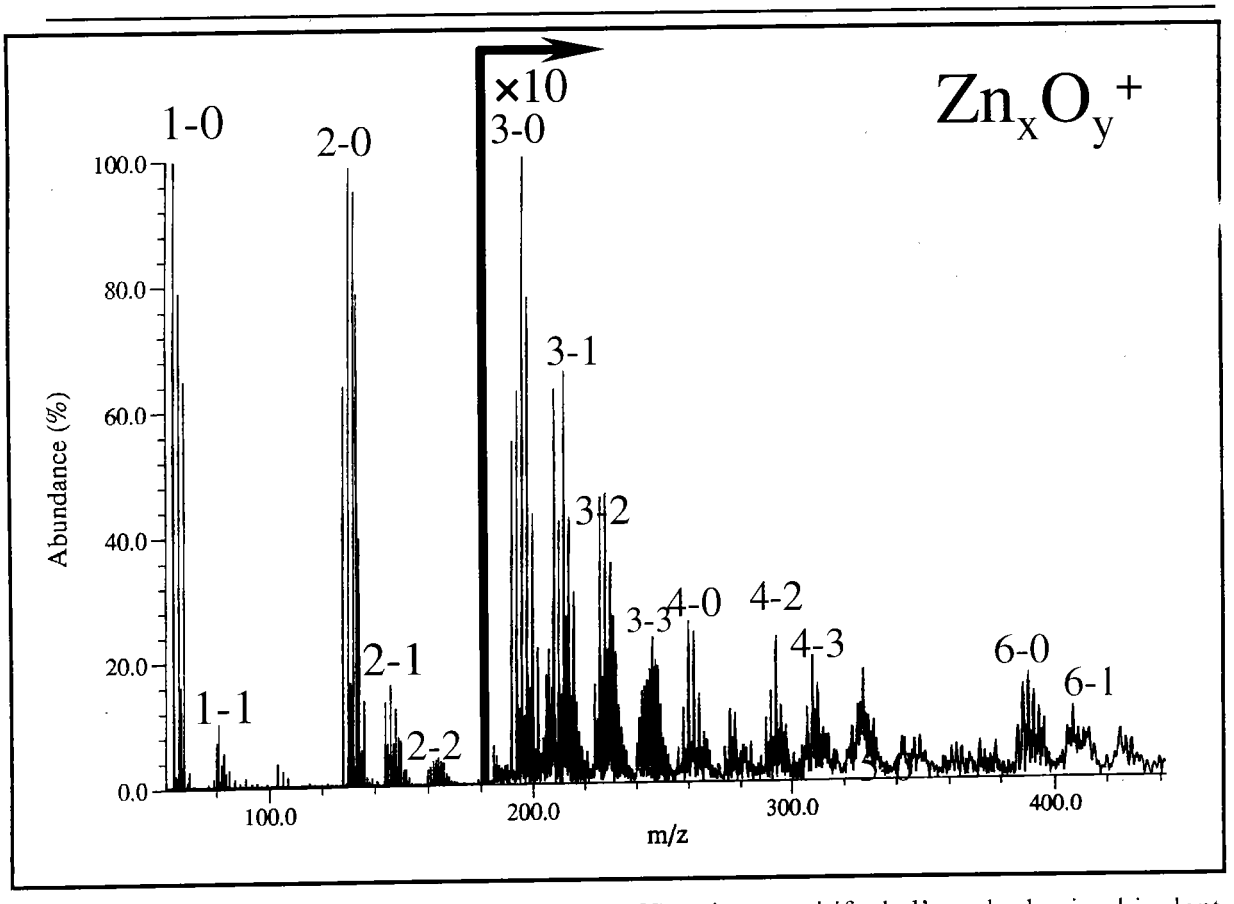
Annexe C-25 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de l'oxyde de nickel bivalent à des irradiances respectivement égales à $3{,}1.10^{7}$ et $2{,}5.10^{8}$ W/cm^2.



Annexe C-26 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 à des irradiances respectivement égales à 9.10^7 et 2.10^9 W/cm^2.



Annexe C-27 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs (a) et négatifs (b) de l'oxyde de cuivre bivalent à des irradiances respectivement égales à $6.3.10^7$ et 2.10^9 W/cm^2.



Annexe C-28 : Empreintes spectrales FTICRMS en ions positifs de l'oxyde de zinc bivalent à une irradiance de $1{,}4.10^8$ W/cm^2.