Dosage des métaux lourds en traces par spectrométrie de fluorescence X dans les matériaux cimentiers

B. Germaneau, M. Signes-Frehel et F. van der Vlist*

*C.T.G. SpA, Centre Technique Groupe, Italcementi-Ciments Français, Route des Technodes,
78931 Guerville cedex, France*

** PHILIPS, Analyse Rayons X, 22 Avenue Descartes, BP. 45, 94454 Limeil-Brévannes cedex, France*

Résumé : Depuis quelques années, l'industrie cimentière participe aux travaux liés à la protection de l'environnement (lutte antipollution, incinération des déchets industriels, réutilisation de divers matériaux) et recherche des méthodes d'analyse simples et efficaces. Le laboratoire du Centre Technique du Groupe (C.T.G.) Italcementi-Ciments Français a développé un programme d'analyse axé sur la spectrométrie de fluorescence X, technique présente dans toutes les usines du groupe. Les éléments analysés sont les métaux entrant dans la composition des oxydes colorants et les métaux lourds sous forme de traces (teneurs compatibles avec les recommandations européennes) [1].

L'optimisation de cette méthode a été réalisée avec un spectromètre simultané équipé d'un canal mobile et a permis le dosage des éléments suivants :

Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg, Tl et Pb.

Les résultats obtenus avec cette méthode rapide et ne nécessitant pas de préparation particulière dans les opérations de routine, répondent parfaitement à nos préoccupations environnementales avec des seuils de détection analytique compris entre 1 et 10 ppm.

Abstract : For several years, the cement industry has participated in actions for the protection of the environment (prevention of pollution, incineration of wastes, reuse of materials) and searches for easy and effective analytical methods. The laboratory of the technical center Italcementi-Ciments Français group (C.T.G.) has developed an analytical program based on X-Ray fluorescence spectrometry, a technique used in cement factories. The analytical elements analysed are the metals which form part of the composition of colouring oxydes and heavy metals as traces (concentrations compatible with the European recommendations).

The optimisation of this method is realised with a simultaneous spectrometer equipped with a mobile channel and has permitted the amount of the following elements :

Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg, Tl et Pb.

The results achieved with this fast method, requiring no special preparation routine, correspond perfectly to our environmental preoccupations with analytical detection limits between 1 and 10 ppm.

1. INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, l'industrie cimentière apporte des solutions efficaces à l'amélioration de l'environnement : incinération croissante des déchets liquides et solides lors du processus de cuisson dans le four, incorporation de sous-produits industriels comme matières premières et comme matières d'ajouts dans les ciments, stabilisation de déchets ultimes pour le stockage à base de liant hydraulique...

Ceci nous impose de rechercher des méthodes analytiques simples et efficaces pour le dosage des éléments lourds et oxydes colorants pouvant être incompatibles avec la qualité du ciment. Les techniques utilisées dans ce domaine sont la spectrométrie d'Absorption Atomique ou l'ICP au Centre Technique Groupe.

Mais ces méthodes particulièrement adaptées à l'analyse de traces exigent un temps de réponse analytique très long, une mise en solution délicate et sont difficilement transférables en unité de production. Ainsi, il est important de se doter d'un moyen d'investigation analytique capable de répondre précisément et rapidement aux exigences environnementales. Notre choix s'est porté pour des raisons économiques sur la spectrométrie de fluorescence X, utilisée en routine dans l'industrie cimentière.

Cette méthode non destructive fournit une analyse rapide avec une préparation simple de l'échantillon. Un programme a été développé pour analyser 14 éléments traces présents dans les matrices cimentières (crus, poussières):

Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg, Tl et Pb.

2. DESCRIPTION DU SPECTROMETRE

L'optimisation du dosage des éléments lourds en fluorescence X est réalisée avec un appareil de type séquentiel permettant une grande flexibilité analytique. Mais la nécessité d'effectuer des contrôles fréquents en production impose l'utilisation d'un spectromètre de type simultané. Le développement de cette étude a été conduit avec un spectromètre Philips PW 1606 de type simultané équipé d'un canal mobile. Les caractéristiques essentielles de ce spectromètre sont les suivantes :

- tube à anode Rhodium à fenêtre frontale
- générateur haute tension $P_{max} = 3 \text{ kW}$ (60 KV, 50 MA)
- 11 canaux fixes équipés de détecteurs à flux gazeux pour le dosage des majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, K, Na) et mineurs (P, Ti, Mn).
- 1 canal mobile équipé d'un cristal LiF 200 et d'un détecteur à scintillation.

La configuration de l'appareil nous apporte des contraintes expérimentales, mises en évidence sur le spectre de l'acide borique pur (fig. 1) :

- pour le canal mobile : un cristal unique limitant la séparation des raies
- interférence des raies L de l'or dues au diaphragme du spectromètre (shielding plate) sur les raies $K\alpha$ Se, $L\alpha$ Hg et $L\beta$ Pb
- un collimateur unique et pas de filtre ; le montage ne permet pas d'utiliser des filtres pour diminuer les interférences telles que les raies $K\beta$ du Rh et $K\alpha$ du Cd.

Figure 1 : Spectre d'acide borique pur

3. CHOIX DE LA MATRICE ET PREPARATION DES ETALONS

3.1 Choix de la matrice

Dans la plupart des travaux réalisés, le choix se porte généralement sur l'utilisation des matrices synthétiques ne contenant que des éléments ultra purs [2]. Pour que le modèle soit proche de la réalité, nous nous sommes fixés pour but de travailler sur une matrice de cru industriel (mélange de calcaire et d'argile). Ce cru est alors utilisé comme poudre mère dans les techniques d'obtention des pastilles étalons et a subi les étapes suivantes :

- analyse des oxydes colorants et métaux lourds par I.C.P. (valeurs minimales de la gamme d'étalonnage)
- séchage à l'étuve à 60° C et échantillonnage selon la norme NF P18-533
- Broyage en mortier d'agate et tamisage jusqu'à refus nul 40 µm.

L'analyse des éléments traces dans différentes matrices minérales a été abordée par de nombreux auteurs [3]. Les travaux successifs ont permis de montrer que la correction des effets de matrice pour des teneurs inférieures à 100 ppm n'est pas nécessaire. En revanche, le contrôle de la granulométrie est prépondérant pour obtenir un échantillon homogène où les effets minéralogiques sont minimisés. La granulométrie retenue est en accord avec les résultats des calculs d'optimisation des diamètres de grains qu'il ne faut pas dépasser pour que l'échantillon polyphasé soit équivalent à un solide homogène de même composition globale [4].

3.2 Préparation des étalons

Afin de minimiser d'une part, d'éventuels écarts à la préparation et d'augmenter d'autre part, le nombre de points sur les courbes, nous avons retenu le principe d'une pastille par élément, avec une distribution aléatoire afin d'éviter toute corrélation entre les éléments.

Les 14 étalons ont été préparés à partir de la poudre mère dans laquelle les éléments à doser, ont été ajoutés sous forme liquide (normadose). L'homogénéisation du mélange est réalisée au moyen d'un mélangeur à double action de type "Turbula", puis la phase liquide est extraite sous vide à basse température à l'aide d'un extracteur de phase "Rotovapor". La poudre obtenue est ensuite étuvée. La gamme d'étalonnage est rassemblée dans le tableau 1.

Les valeurs mini correspondent aux teneurs de la poudre mère et les valeurs maxi sont celles obtenues par ajout à cette poudre.

ppm	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Hg	Tl	Pb
mini	940	43	32	230	5	15	5	39	2	0	0	0	5	9
maxi	1000	500	500	1000	300	500	500	500	50	50	100	50	100	500

Tableau 1 : Gamme d'étalonnage

3.3 Confection des pastilles

Afin d'augmenter la cohésion des grains de matière dans la pastille, un liant organique à base de résine et de cellulose est introduit pendant le broyage. Le mélange obtenu est homogénéisé par passages successifs au tamis de 160 μm . Le pastillage avec une pression de 17 tonnes pendant 10 secondes conduit à une pastille robuste, stable dans le temps et d'épaisseur suffisante pour être considérée comme infinie.

4. ETALONNAGE

Le programme d'optimisation des mesures pour la détermination quantitative des éléments est effectué en choisissant judicieusement les valeurs des pics et fond (Fig. 2). Les mesures de fond sont réalisées au plus près possible des pics pour éviter les interférences ; nous avons utilisé les raies $K\alpha$ pour la plupart des éléments exceptés pour Hg et Tl, les raies $L\alpha$ et pour Pb la raie $L\beta$ (canal mobile).

Figure 2 : Evaluation des pics et des fonds

L'étalonnage s'effectue à l'aide de 15 pastilles étalons (pastille poudre mère comprise). Un passeur d'échantillon permet leur accession dans le spectromètre. Il faut noter que le porte échantillon est muni d'une bague de maintien en graphite pur, soigneusement usinée et dégazée. L'accroissement de la surface exposée du faisceau de rayons X permet une augmentation de la sensibilité de détection.

Les résultats de l'étalonnage obtenus sont consignés dans le tableau 2 suivant :

	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Hg	Tl	Pb
RMS	7.94	6.34	6.67	7.00	1.64	3.93	9.37	2.78	1.56	0.90	1.57	2.63	2.35	6.25

R.M.S : Root Mean Square

Tableau 2 : Résultat de l'étalonnage

A titre d'exemple, les droites d'étalonnage des éléments Se, Pb, Cd et Hg sont représentées par les figures 3, 4, 5 et 6.

Figure 3 : Droite d'étalonnage du Sélénium

Figure 4 : Droite d'étalonnage du Plomb

Dans le cas du Cadmium une correction importante du bruit de fond est rendu nécessaire par la présence de la raie $K\beta$ du rhodium.

Figure 5 : Droite d'étalonnage du Cadmium

La droite de régression du Mercure n'est pas satisfaisante (Fig. 6). Des mesures ultérieures avec les mêmes étalons, réalisées sur un spectromètre séquentiel PW 2400 ont permis de montrer que la préparation des étalons n'était pas en cause. En effet, l'utilisation d'un filtre d'aluminium améliore sensiblement les résultats (Fig. 7).

Les conditions de mesures sont limitées avec la configuration du spectromètre simultané (Cf. Chap II).

Figure 6: Droite d'étalonnage du Mercure

Figure 7 : Droite d'étalonnage du Mercure sur PW 2400

Compte tenu de nos contraintes expérimentales, les sensibilités obtenues sont très acceptables, de même que les limites de détection analytique (tableau 3). Ces valeurs représentent la limite de détection analytique expérimentale du spectromètre.

	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Hg	Tl	Pb
Temps de comptage (S)	510	100	80	510	100	80	80	80	100	100	100	160	160	100
L.L.D. (ppm)	5.9	6.8	1.6	4.8	2.8	2.2	2.7	1.8	4.0	1.5	4.0	4.0	2.2	3.5

Tableau 3 : Limites de détection

5. RESULTATS

Les résultats ont été validés avec des échantillons industriels d'origines diverses et exprimés sous la forme d'une comparaison avec l'ICP (Fig 8 à 9). Les poussières de four sont apparentées à des crus cimentiers partiellement décarbonatés.

Figure 8 : Résultats Pb sur crus industriels

Figure 9 : Résultats Pb sur poussières industrielles

Figure 10 : Résultats Tl sur poussières industrielles

Il faut souligner que dans les corrélations ci-dessus, les résultats obtenus par ICP ne sont pas des références absolues mais sont eux aussi entachés d'une marge d'erreurs. Les écarts observés pour certains éléments ne sont donc pas a priori plus imputables à la fluorescence X qu'aux méthodes choisies comme référence. L'analyse de standards aurait permis de lever toutes ces incertitudes de mesure, mais il n'existe pas de standards cimentiers pour les crus et poussières, applicables au dosage des traces de métaux lourds.

6. CONCLUSION

L'obtention rapide des résultats par fluorescence X, avec une précision de l'ordre de 5% et une répétabilité pour laquelle le coefficient de variation est inférieur à 0.5%, ne pénalise en aucun cas les mesures de routine. De plus, cette technique contribue à l'amélioration de la connaissance des matériaux.

Le spectromètre simultané, outil analytique de base des unités de production, a priori peu adapté à ce type de dosage, fournit une réponse satisfaisante aux préoccupations environnementales de l'industrie cimentière.

REFERENCES

- [1] Arrêté du 18 Décembre 1992 - Stockage de certains déchets industriels
Arrêté du 3 Mai 1993 - Prévention de la pollution dans les cimenteries.
- [2] A. DELATTRE : Dosage de traces par spectrométrie FX, Ciments d'Obourg,
Rapport n° 274 - Septembre 1987.
- [3] M. QUINTIN et Al : Analyse de 47 échantillons géochimiques de référence par
fluorescence X et par absorption atomique.
Geostandard Newsletter vol 2, n° 2 Octobre 1978.
- [4] M. QUINTIN et Al : Effets de matrices comparés dans l'analyse de silicates par
spectrométrie d'émission, d'absorption atomique et de fluorescence X.
Analysis vol. 2, n° 7 - 1973.