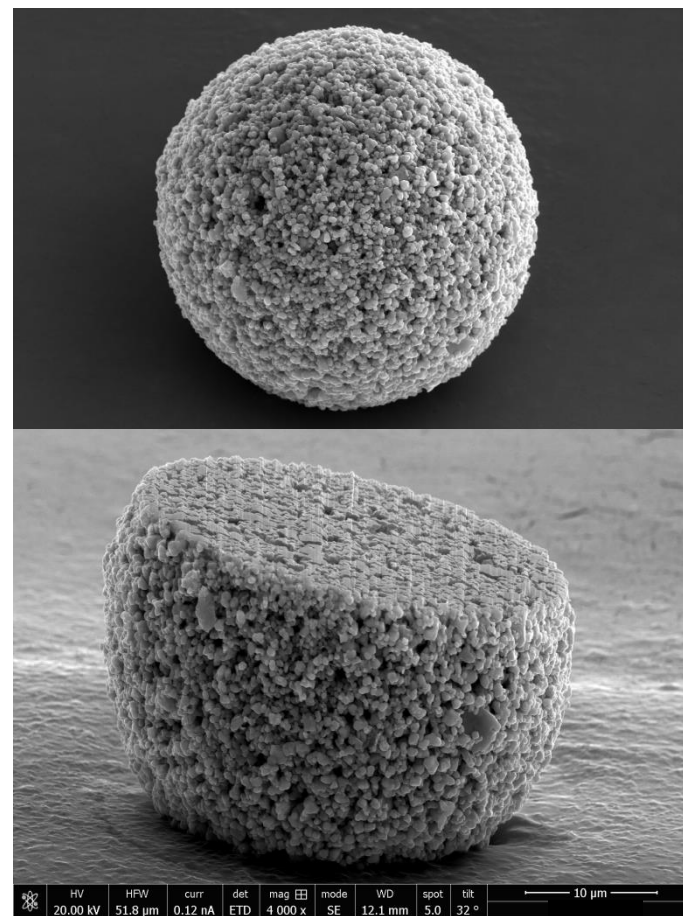
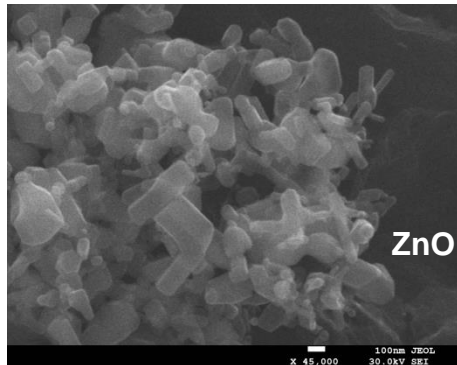
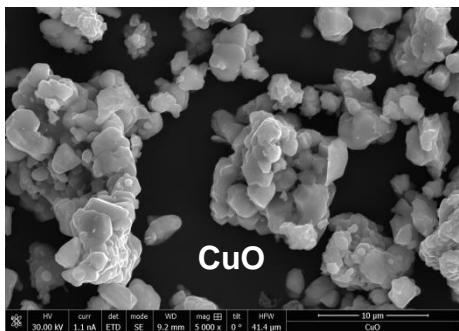
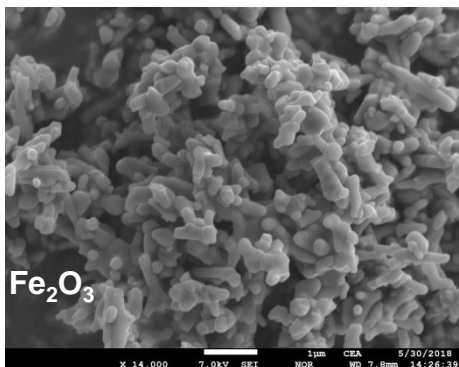




DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



Détection de traces de composés toxiques résiduels dans des poudres céramiques oxydes



Mélange de précurseurs :

Fe₂O₃ / NiO / CuO / ZnO



Poudre céramique :

(FeNiCuZn)₃O₄

Le référentiel est celui du « **Règlement CLP 1272/2008/CE** du parlement européen et du conseil du 16/12/08 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et mélanges ».

Annex I: 3.6.3.1.1. The mixture will be classified as a carcinogen when at least one ingredient has been classified as a Category 1A, Category 1B or Category 2 carcinogen and is present at or above the appropriate generic concentration limit as shown in Table 3.6.2 below for Category 1A, Category 1B and Category 2 respectively.

Table 3.6.2

Generic concentration limits of ingredients of a mixture classified as carcinogen that trigger classification of the mixture

Ingredient classified as:	Generic concentration limits triggering classification of a mixture as:		
	Category 1 carcinogen		Category 2 carcinogen
	Category 1A	Category 1B	
Category 1A carcinogen	≥ 0,1 %	—	—
Category 1B carcinogen	—	≥ 0,1 %	—
Category 2 carcinogen	—	—	≥ 1,0 % [Note 1]

Note

The concentration limits in the table above apply to solids and liquids (w/w units) as well as gases (v/v units).

Note 1

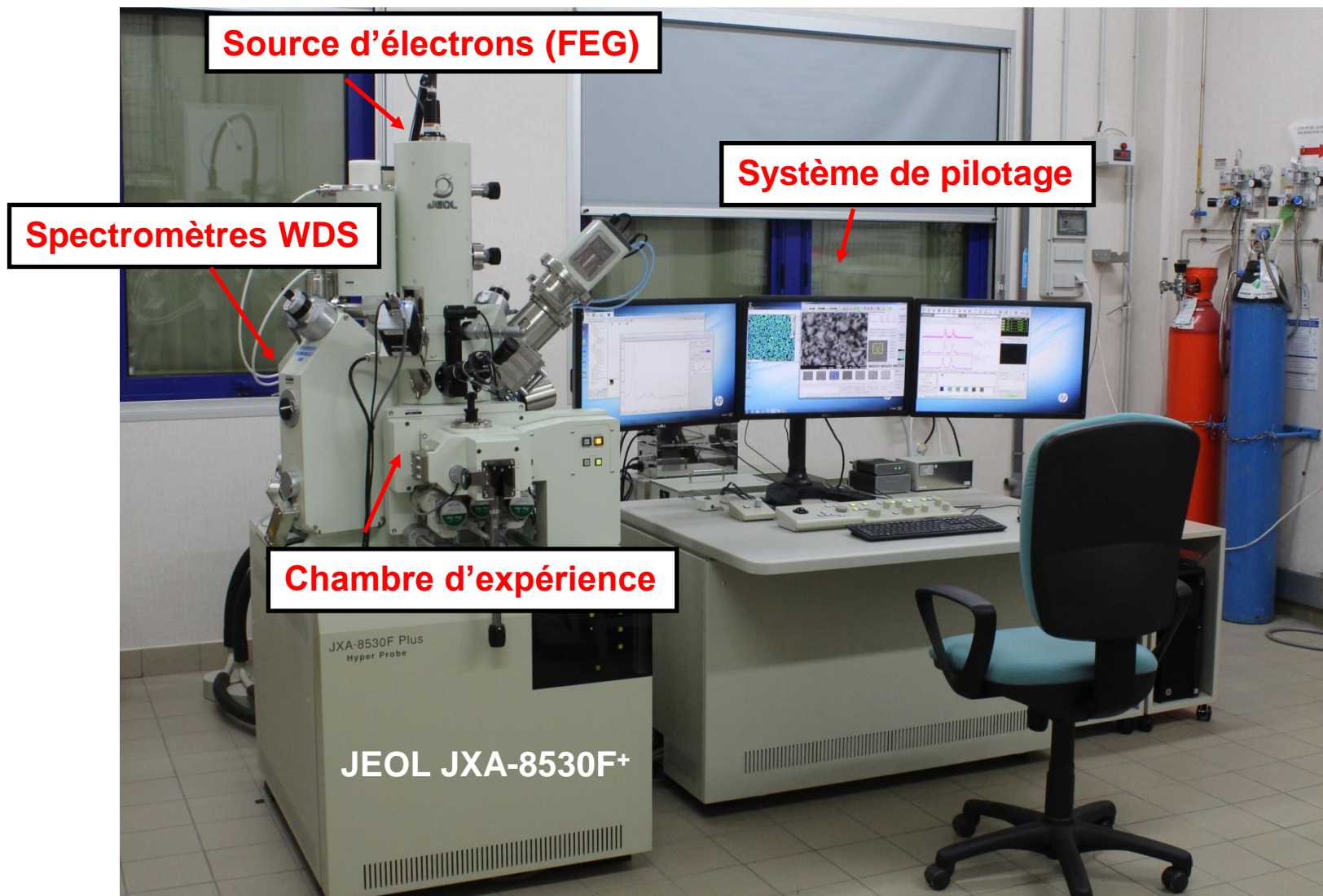
If a Category 2 carcinogen is present in the mixture as an ingredient at a concentration ≥ 0,1% a SDS shall be available for the mixture upon request.

Selon l'annexe VI / Tableau 3.6.2 du règlement CLP 1272/2008/CE, la présence de **NiO** à hauteur de plus de **0,1%_{wt.}** dans un mélange le classe **CMR**.

But : détecter la présence de traces de NiO résiduel à hauteur de 0,1% massique

⇒ Développement d'une méthode spécifique basée sur la microanalyse X

MICROSONDE DE CASTAING



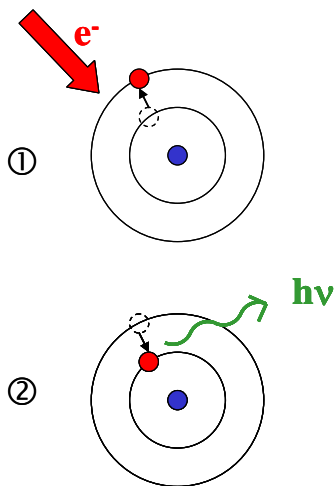
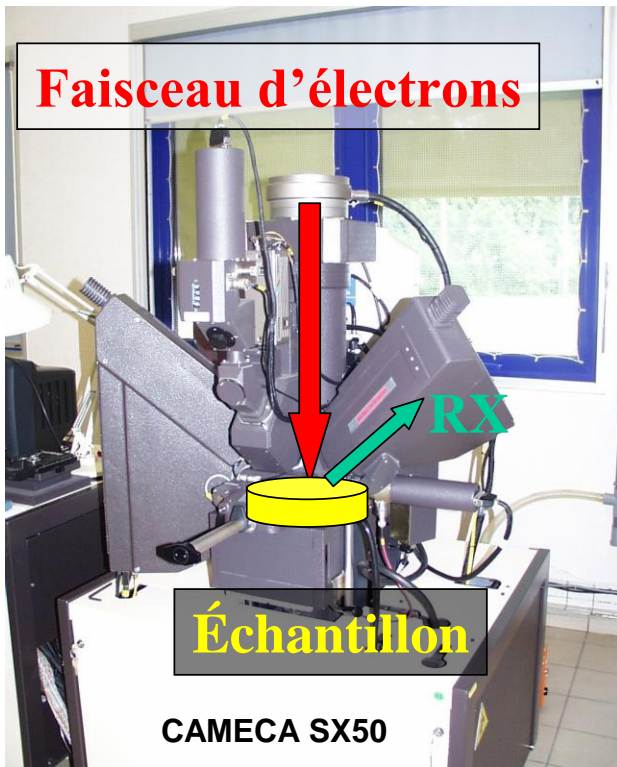


Tableau périodique des éléments

Hydrogène H 1 1,00794																	Helium He 2 4,002602									
Lithium Li 3 6,941	Béryllium Be 4 9,012182											Bore B 5 10,811	Carbone C 6 12,0107	Nitrogène N 7 14,00644	Oxygène O 8 15,9994	Fluorine F 9 18,9984032	Neon Ne 10 20,1797									
Sodium Na 11 22,98976928	Magnésium Mg 12 24,304094											Aluminium Al 13 26,9815386	Silicium Si 14 28,0855836	Phosphore P 15 30,973762	Soufre S 16 32,065	Chlore Cl 17 35,4527	Argon Ar 18 39,948									
Potassium K 19 39,0983	Calcium Ca 20 40,078	Scandium Sc 21 44,955912	Titane Ti 22 47,88	Vanadium V 23 50,9415	Chromium Cr 24 51,9961	Manganèse Mn 25 54,938044	Fer Fe 26 55,845	Cobalt Co 27 58,933195	Nickel Ni 28 58,6934	Cuivre Cu 29 63,546	Zinc Zn 30 65,38	Gallium Ga 31 69,723	Germanium Ge 32 72,61	Arsenic As 33 74,921595	Sélénium Se 34 78,96	Bromine Br 35 79,904	Krypton Kr 36 83,80									
Rubidium Rb 37 85,4678	Strontium Sr 38 87,62	Yttrium Y 39 88,90585	Zirconium Zr 40 91,224	Niobium Nb 41 92,90638	Molibdène Mo 42 95,94	Technetium Tc 43 98,90625	Ruthénium Ru 44 101,07	Rhodium Rh 45 102,90550	Palladium Pd 46 106,42	Argent Ag 47 107,8682	Cadmium Cd 48 112,411	Indium In 49 114,818	Étain Sn 50 118,710	Antimoine Sb 51 121,757	Tellure Te 52 127,60	Iode I 53 126,90447	Xénon Xe 54 131,29									
Césium Cs 55 132,90545	Baryum Ba 56 137,327	Lanthane La 57 138,9055	Hafnium Hf 72 178,49	Tantale Ta 73 180,9479	Tungstène W 74 183,85	Réhenium Re 75 186,207	Osmium Os 76 190,2	Iridium Ir 77 192,22	Platine Pt 78 195,08	Or Au 79 196,96654	Mercury Hg 80 200,59	Thallium Tl 81 204,3833	Plomb Pb 82 207,2	Bismuth Bi 83 208,98039	Polonium Po 84 (209)	Astatoine At 85 (210)	Radon Rn 86 (222)									
Francium Fr 87 (223)	Radium Ra 88 (226)	Actinium Ac 89 (227)	Unk 101 (261)	Unp 102 (262)	Unl 103 (263)	Uns 104 (264)	Uns 105 (265)	Uns 106 (266)	Uns 107 (267)	Uns 108 (268)	Uns 109 (269)	Uns 110 (270)	Uns 111 (271)	Uns 112 (272)	Uns 113 (273)	Uns 114 (274)	Uns 115 (275)									
Cerium Ce 58 140,127	Praseodyme Pr 59 140,90766	Néodyme Nd 60 144,242	Samarium Sm 62 150,36	Europium Eu 63 151,964	Gadolinium Gd 64 157,25	Terbium Tb 65 158,92535	Dysprosium Dy 66 162,500108	Hoïmium Ho 67 164,93032	Erbium Er 68 167,259	Thulium Tm 69 168,9304	Ytterbium Yb 70 173,045	Lutetium Lu 71 174,967	Thorium Th 90 232,0377	Protactinium Pa 91 231,036888	Uranium U 92 238,02891	Néptunium Np 93 237,048173	Plutonium Pu 94 244	Americium Am 95 243	Curium Cm 96 247	Berkélium Bk 97 247	Californium Cf 98 251	Einsteinium Es 99 252	Fermium Fm 100 257	Moscovium Md 101 288	Nobelium No 102 259	Lavrencium Lr 103 260

Code couleur des éléments
Noir = solide
Bleu = liquide
Rouge = gaz
Vert = préparation de synthèse

Élément **Iron** Nom
Poids atomique **Fe 26** Numéro atomique
55,847

① **Excitation** des atomes par les $e^- \Rightarrow$ ② **Désexcitation** \Rightarrow Rayons X

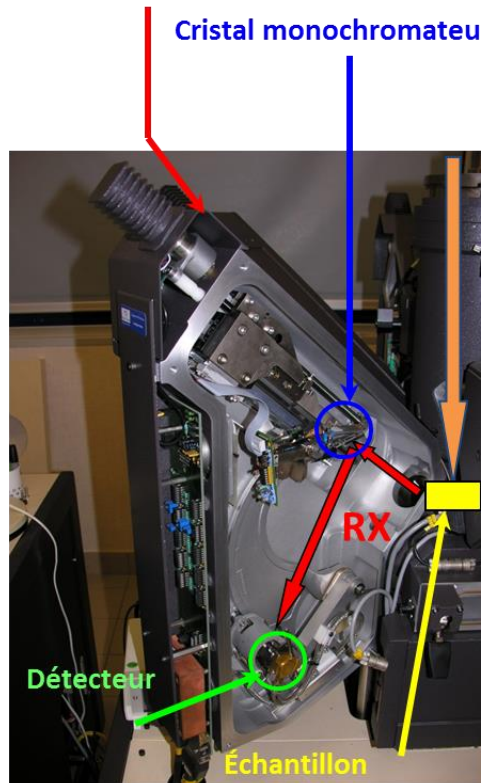
Énergie $E \leftrightarrow$ Longueur d'onde λ : $E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow$ **Spectrométrie**

Qui ? Où ? Combien ?

\Rightarrow Composition chimique élémentaire, répartition à l'échelle locale

Unité caractéristique de la technique : le **micromètre** (1 millionième de mètre)

Spectromètre WDS



CAMECA SX50

$$\text{Loi de Bragg : } n\lambda = 2d \bullet \sin\theta$$

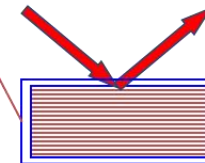
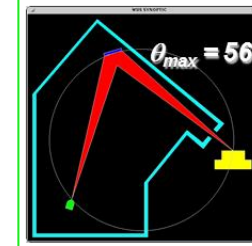
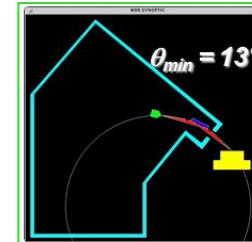
Contraintes :

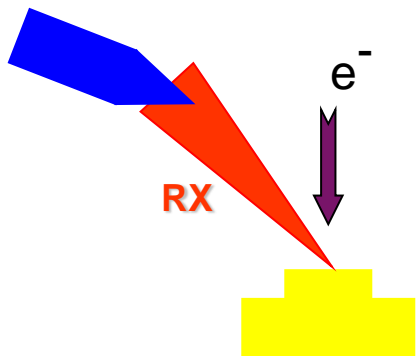
- ✓ Balayage mécanique spectromètre :

$$13^\circ < \theta < 56^\circ \text{ c'est-à-dire } 0,23 < \sin\theta < 0,83$$

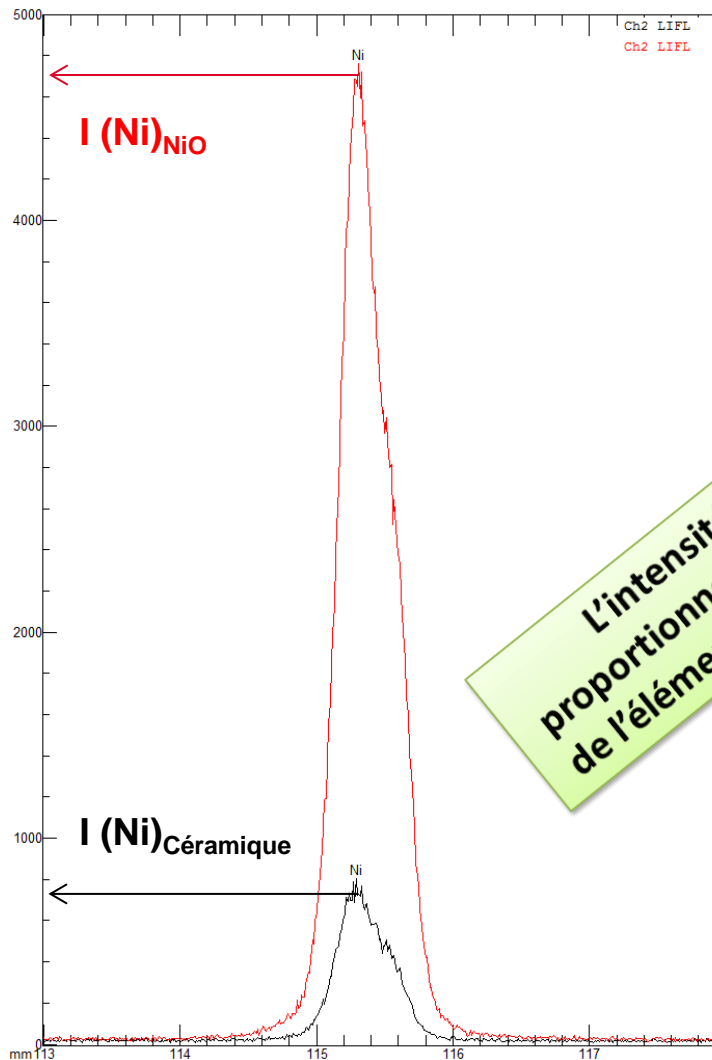
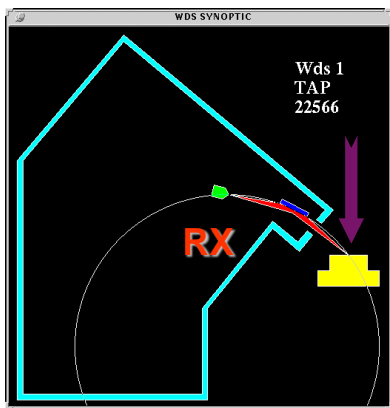
- ✓ Nature cristaux : $2d$ fixes

Cristal	Nature	2d (Å)	Cristal	Nature	2d (Å)
PC3	Mo/B ₄ C	200	TAP	C ₈ H ₅ O ₄ TI	25,745
PC2	Ni/C	95	PET	C ₅ H ₁₂ O ₄	8,75
PC1	W/Si	60	LiF	LiF (200)	4,0267





$$\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

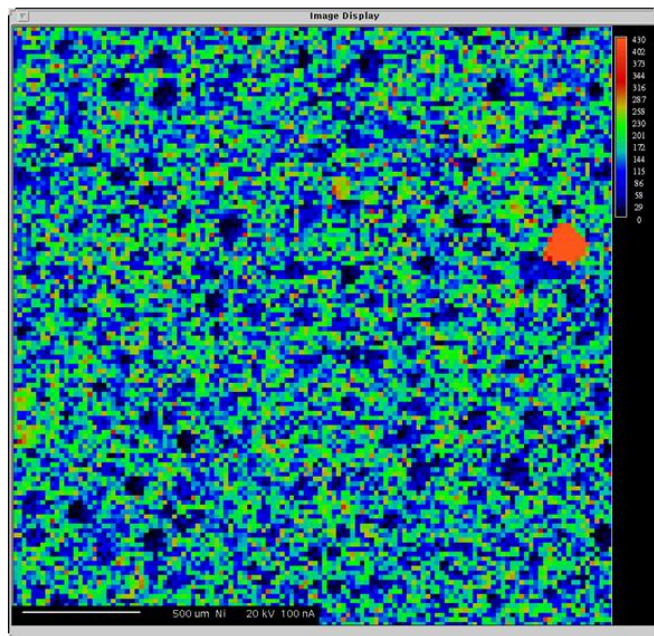


Spectre WDS

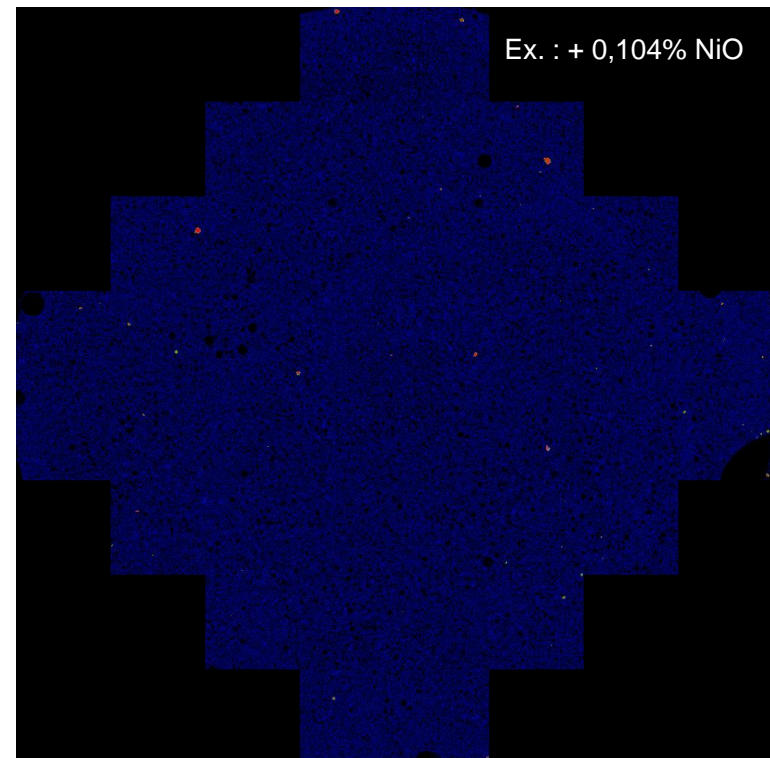
L'intensité du signal est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la zone analysée

La recherche du NiO est basée sur la mise en évidence de zones de fortes intensités en Ni en balayant la surface de l'échantillon (cartographie X)

Cartographie X (Ni)

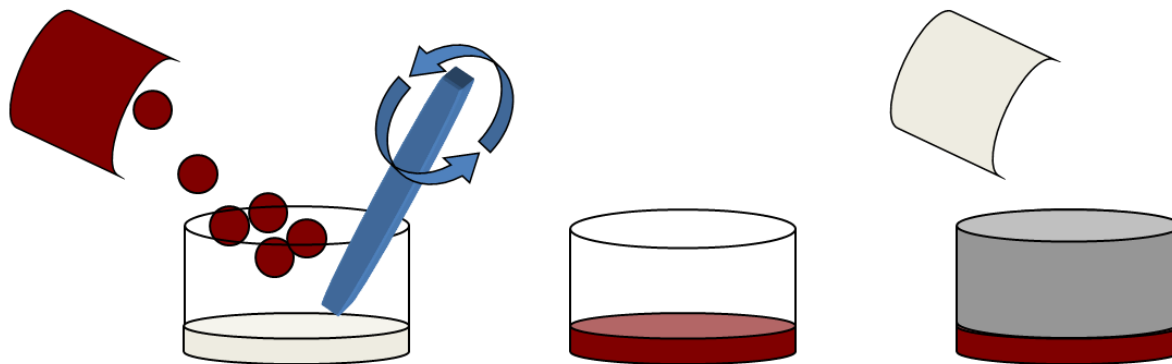


Validation sur témoins fabriqués avec différentes teneurs en NiO ajoutés

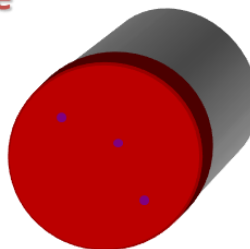


- ☞ La méthode permet d'identifier la nature chimique locale des constituants
- ☞ Elle ne permet pas de remonter directement à un taux volumique de NiO
- ☞ Mais, si du NiO est présent à hauteur de 0,1%_{wt.}, il sera détecté

Enrobage de la poudre en 2 temps



Polissage

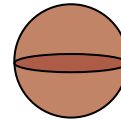


DÉTECTER « 0,1% » : EST CE ENVISAGEABLE ???

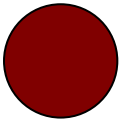
Taille de particule élémentaire (MEB)
NiO et Céramique ~ \varnothing 1 μm
+ agglomérats...

Masses volumiques
NiO = 6,7 g/cm³
Fe₃O₄ = 5,2 g/cm³

Volume : $(4/3) \cdot \pi \cdot (r)^3 = 0,52 \mu\text{m}^3$

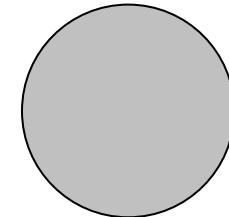


Surface maximum
 $\pi \cdot (r)^2 = 0,78 \mu\text{m}^2$

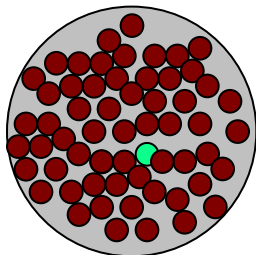


Masse d'une particule (ρV)
NiO = 3,5 pg / Céramique = 2,7 pg

Diamètre interne du godet d'enrobage = 20 mm
Surface observable pour l'analyse $\pi \cdot (r)^2 = 314 \text{ mm}^2$



Nombre de particules pour le remplir : $314 \text{ mm}^2 / 0,78 \mu\text{m}^2 : \sim 400 \cdot 10^6$ individus
soit ~ **1 mg de céramique** [*seulement...!!!*]

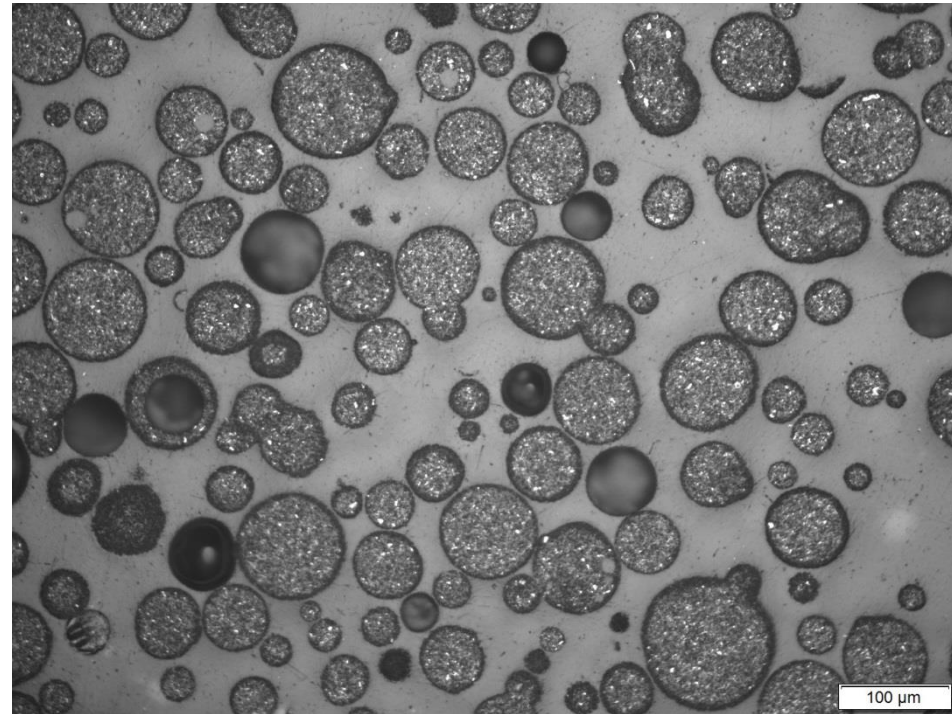
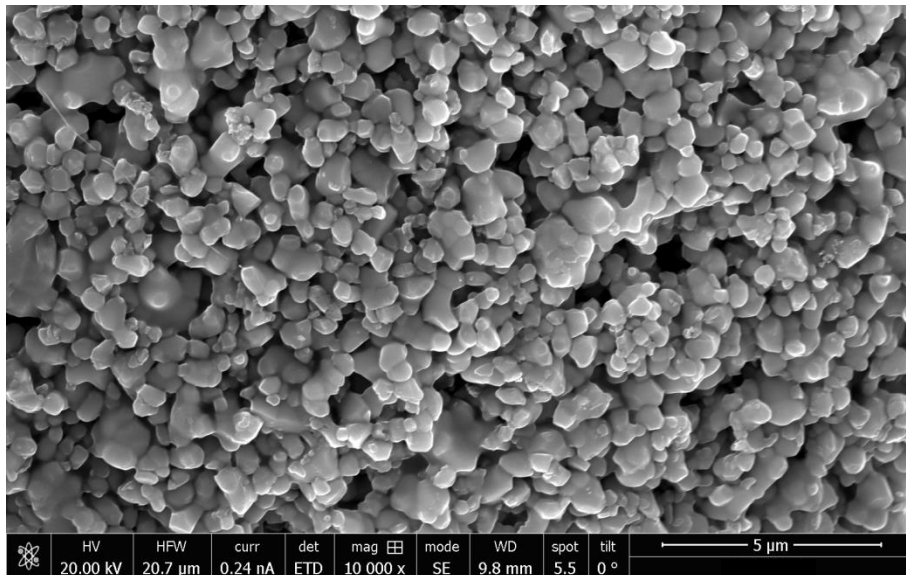
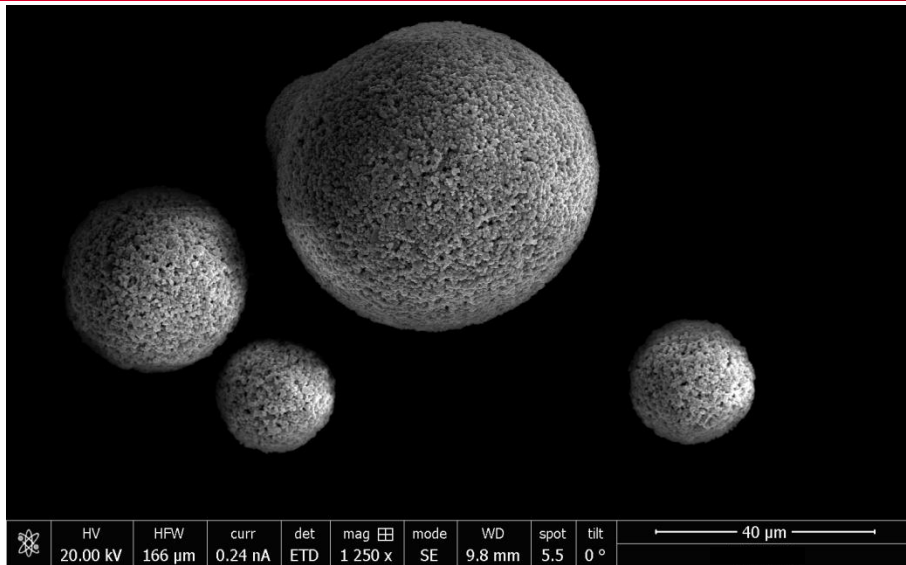


0,1% **NiO** : **1 μg** soit ~ 300000 grains (tout de même !!)

Cela semble réalisable...

(2007)

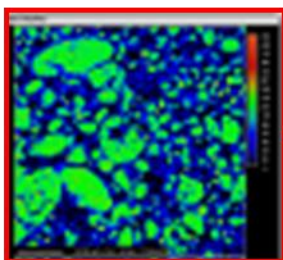
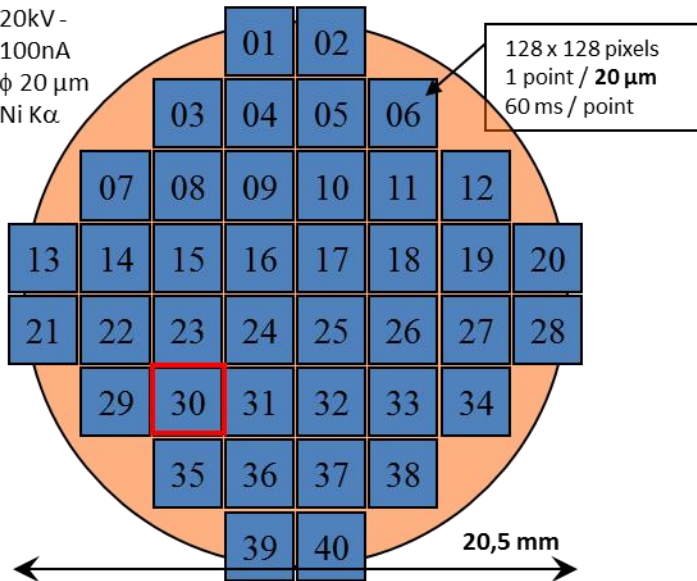




Micrographie Optique sur poudre enrobée et polie
 =
 Préparation pour analyse par microsonde de Castaing

L'ANALYSE PAR CARTOGRAPHIES X ÉLÉMENTAIRES

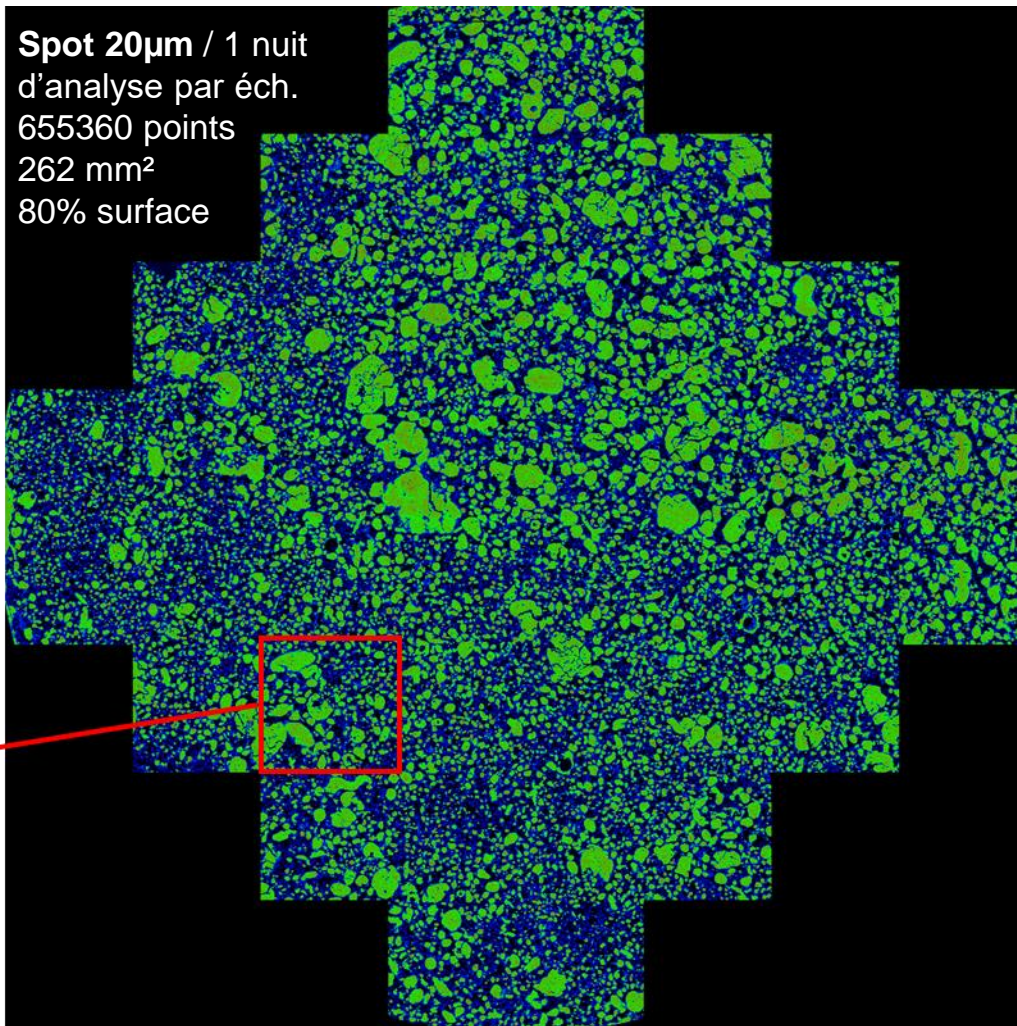
e⁻ Beam :
20kV -
100nA
φ 20 μm
Ni Kα



40 fois

Zone
n°30

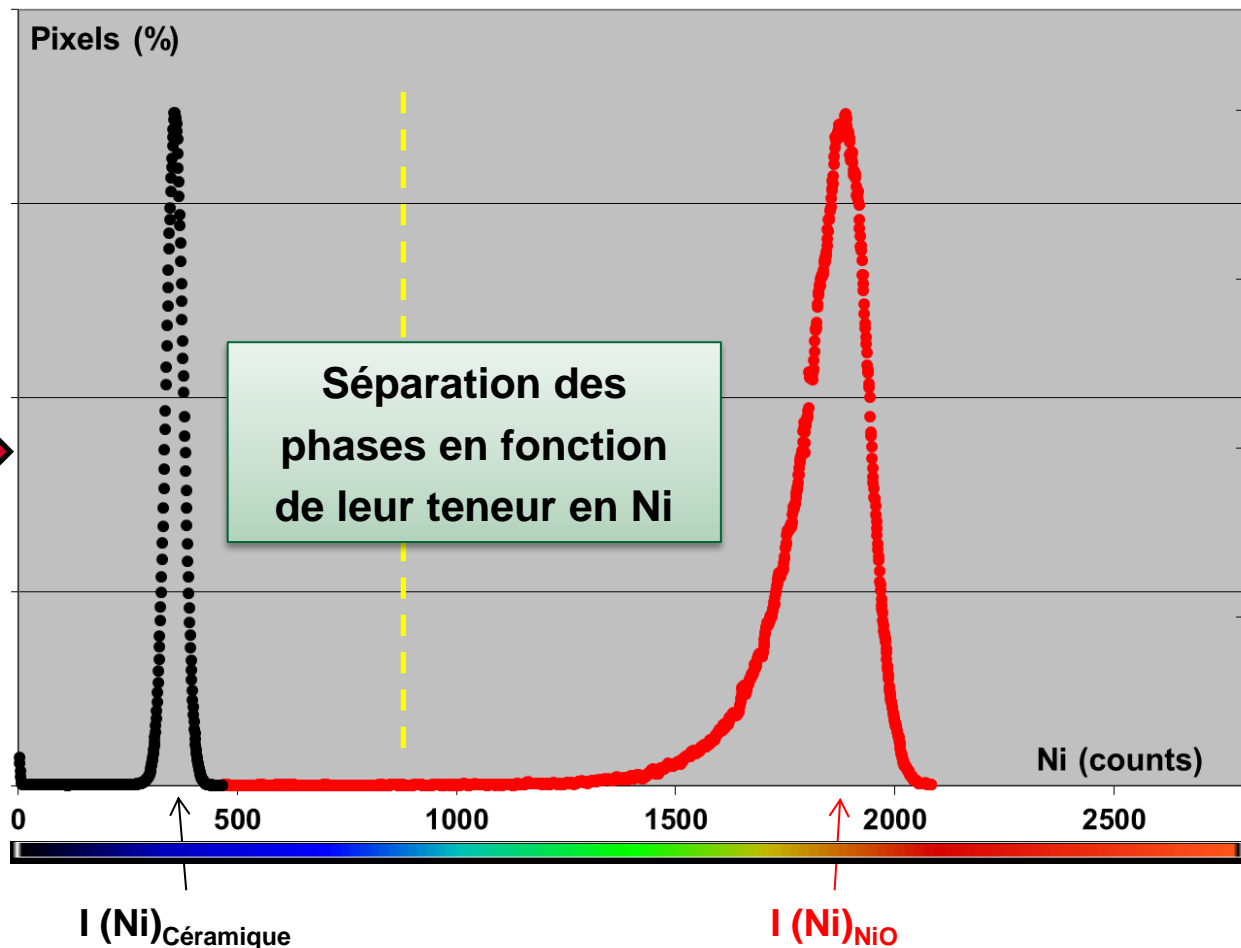
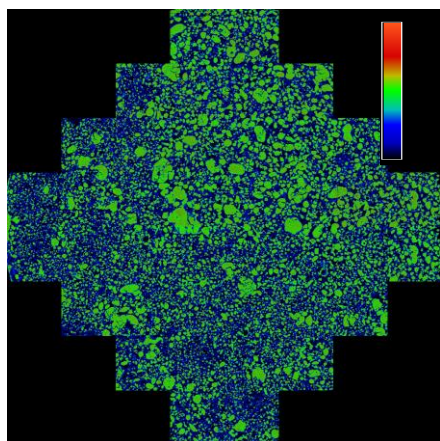
Spot 20μm / 1 nuit
d'analyse par éch.
655360 points
262 mm²
80% surface



Mise au point au laboratoire d'un traitement informatique
des cartographies X par Microsonde de Castaing (ImageJ®)

LE TRAITEMENT À PARTIR DE L'HISTOGRAMME DE RÉPARTITION DES INTENSITÉS EN NICKEL (VIA EXCEL®)

Il s'agit de représenter les variations d'intensités locales de la cartographie X du Nickel sous forme d'un **histogramme de répartition** « *Nb pixels = f(intensité Ni)* »



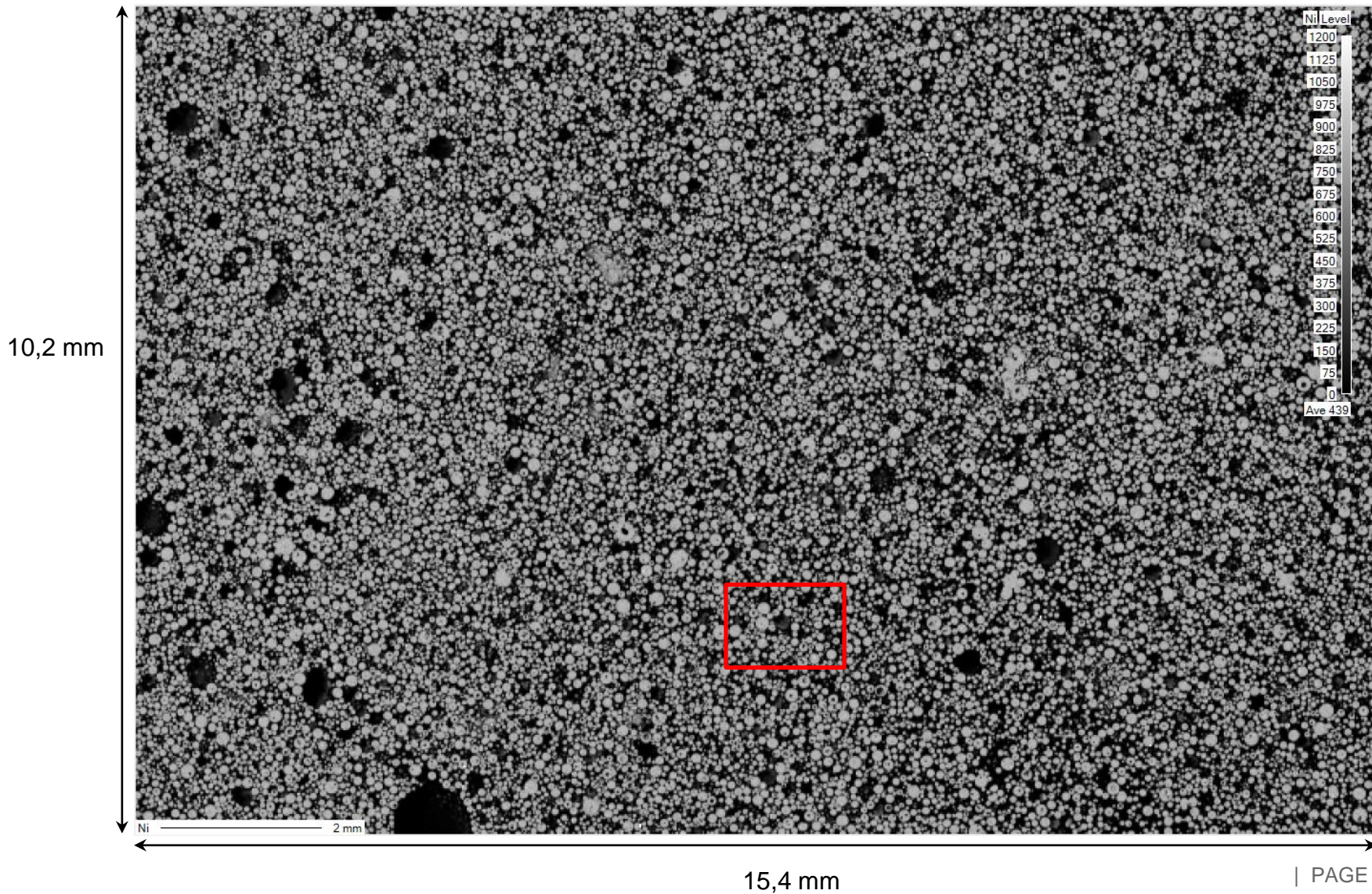
La technique permet de repérer des zones de fortes concentration en Nickel.

Toute zone riche en Ni n'est pas forcément associée à une phase NiO.

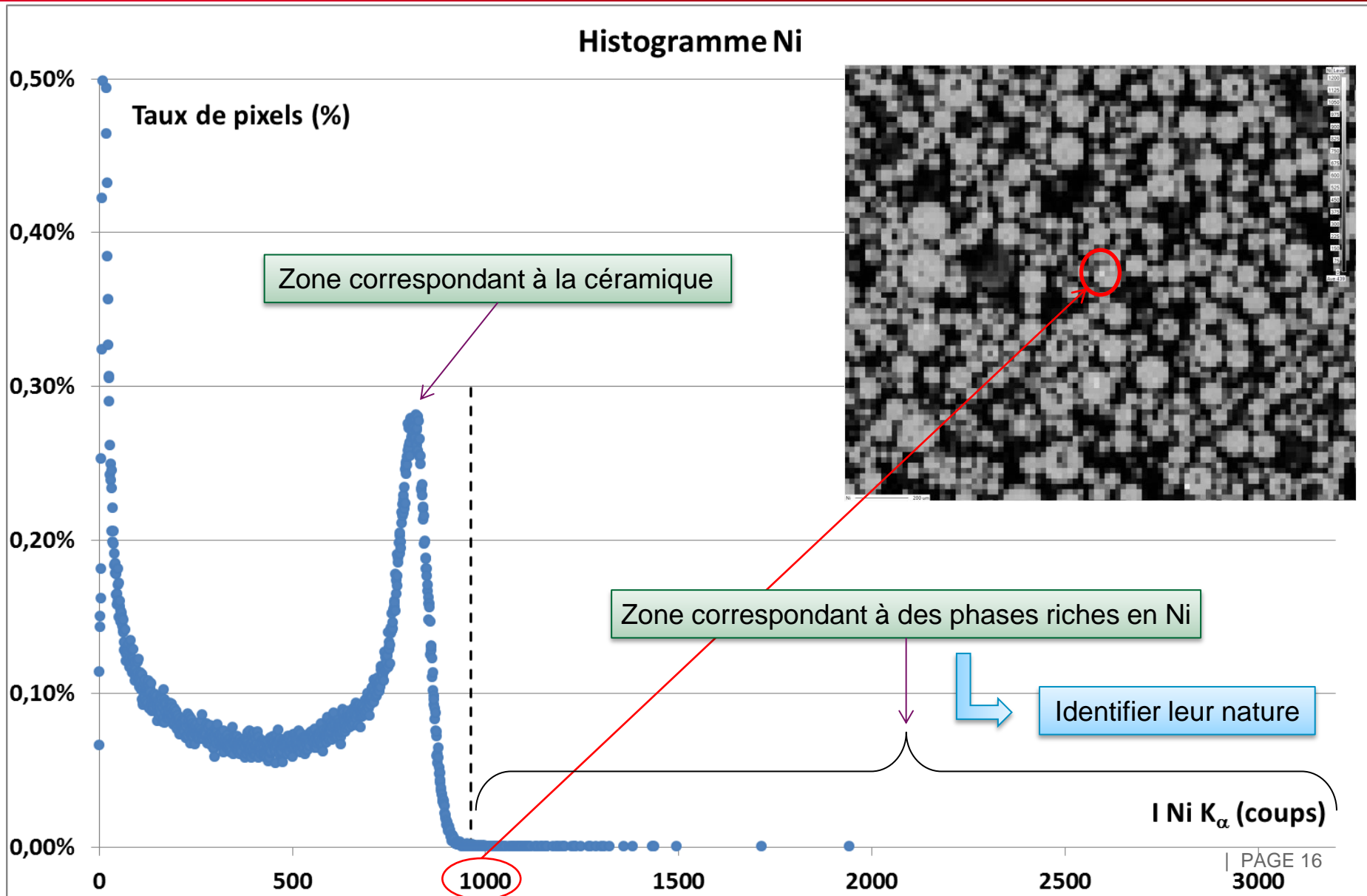
Elle peut correspondre à une phase de nature autre que NiO, mais néanmoins plus riche en Ni que la céramique.

Une fois les zones de fortes intensités en Ni repérées, une analyse qualitative locale post-histogramme, à plus forte résolution spatiale, est alors nécessaire : le but est de vérifier s'il y a une association Ni-O seule ou présence d'éléments annexes

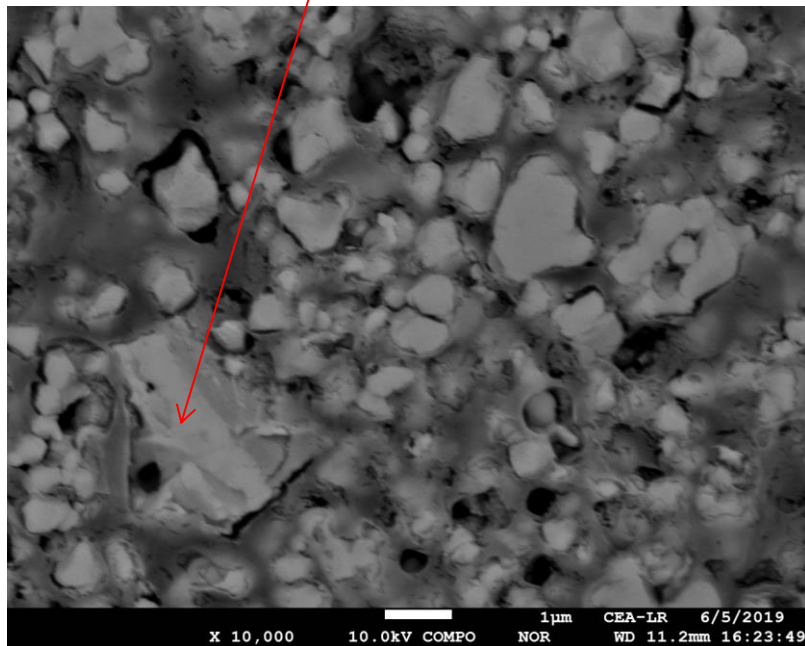
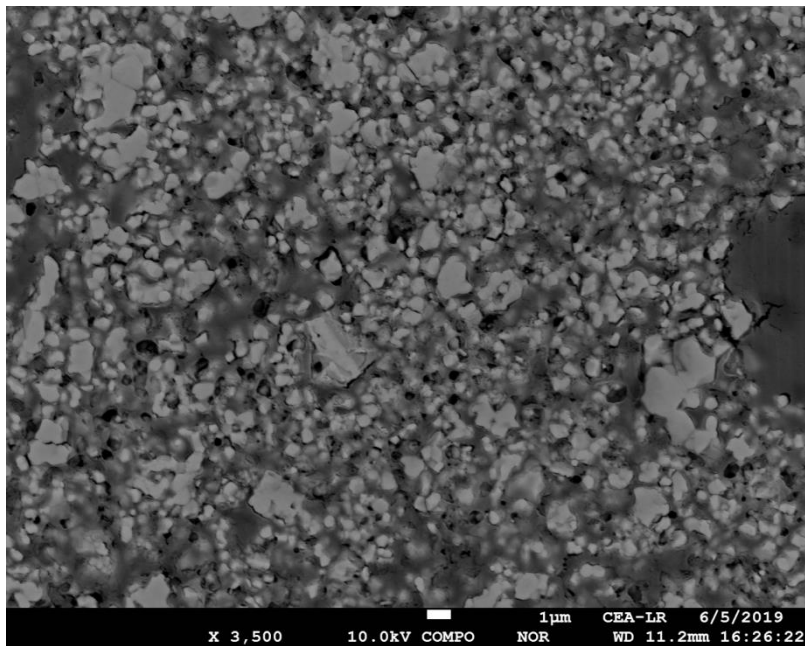
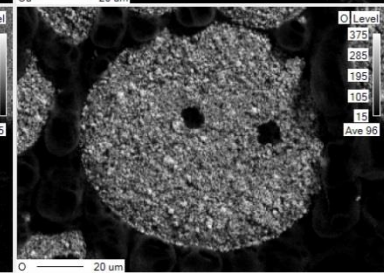
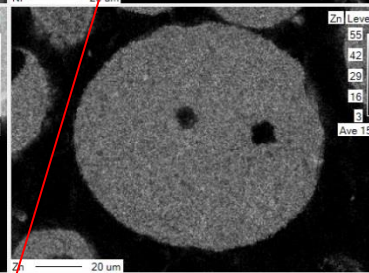
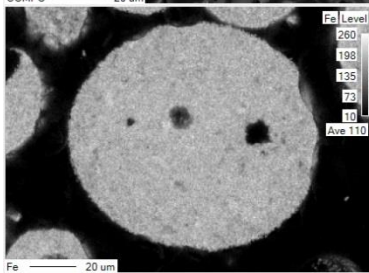
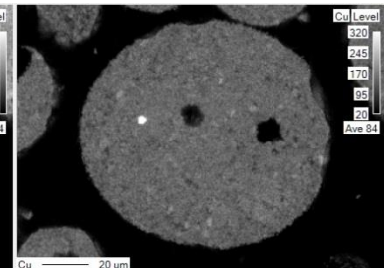
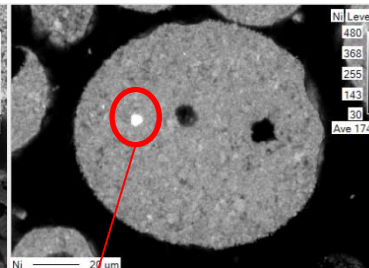
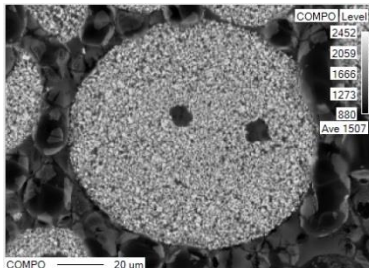
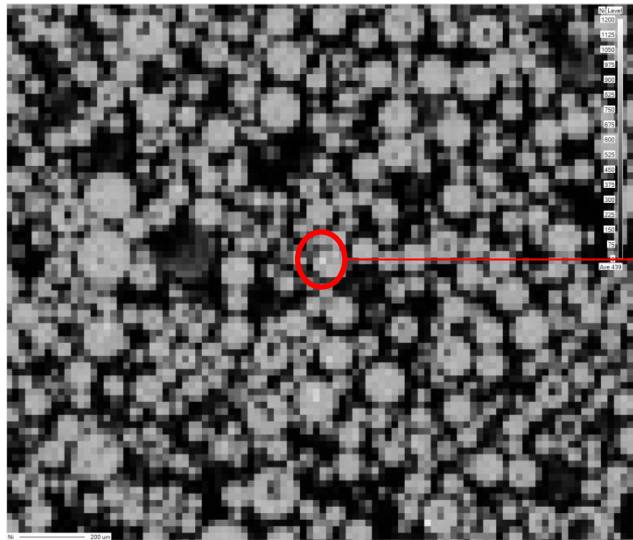
APPLICATION : 1 CARTOGRAPHIE 768 X 512 X 20μM

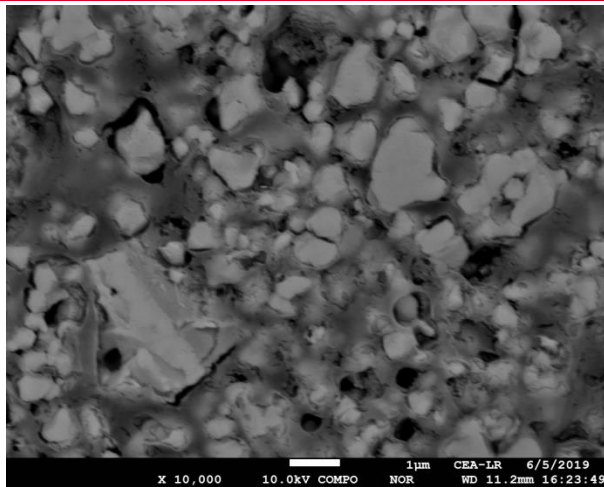


CONVERSION CARTOGRAPHIE – HISTOGRAMME NI

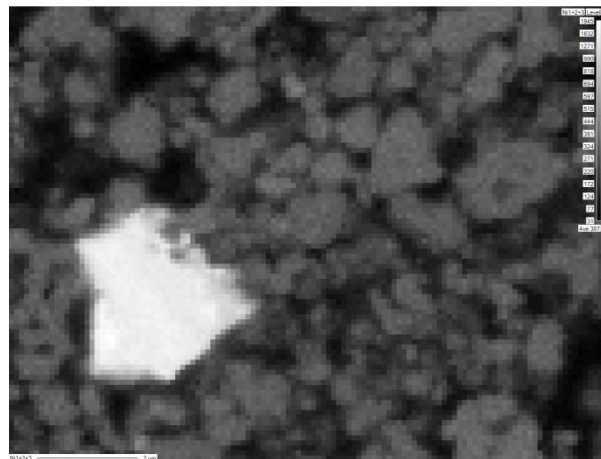


cea ANALYSE LOCALE FINE

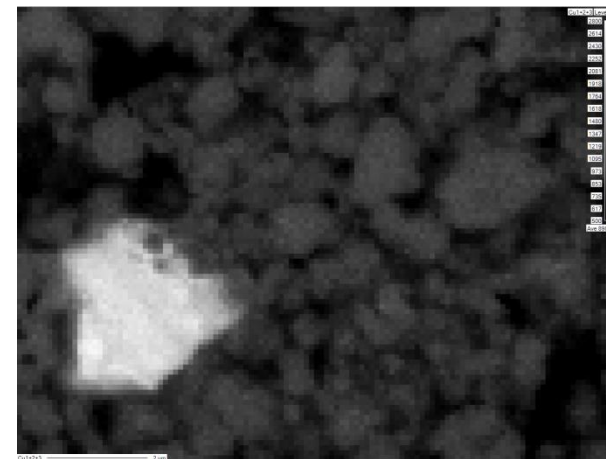




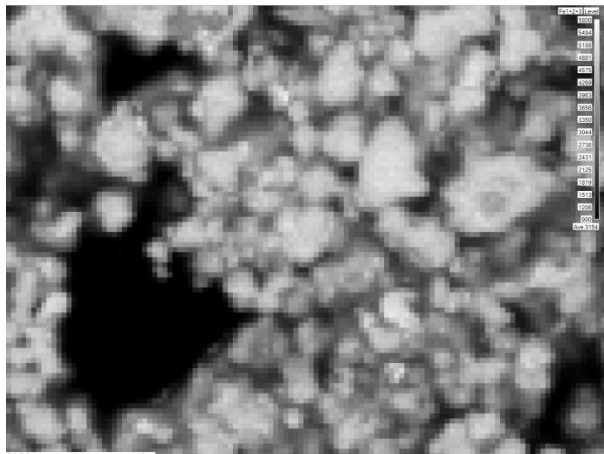
2 μm



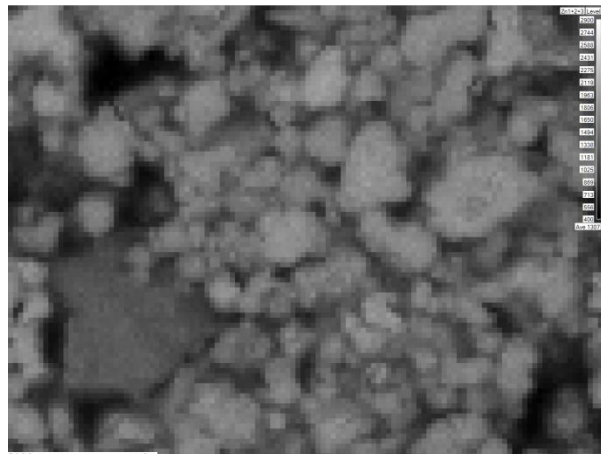
Nickel



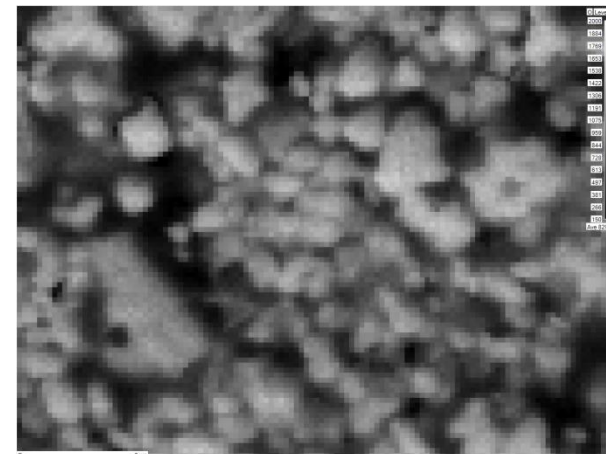
Cuivre



Fer



Zinc



Oxygène

L'analyse des zones de fortes intensités en Ni montre qu'il ne s'agit pas d'une association NiO seule, mais que le Cu et le Zn y sont également présents.

Objectif:

Détecter des traces de NiO résiduel (à hauteur de 0,1%_{wt.}) dans un poudre céramique de type (FeNiCuZn)₃O₄

Développement d'une méthode spécifique basée sur la microanalyse X (microsonde de Castaing) :

Phase n°1 : acquisition d'une cartographie X (Ni K_α) sur une plage de 150 mm² (φ_e - 20μm)

Phase n°2 : conversion cartographie en histogramme d'intensité Ni K_α (taux de pixels > seuil)

Phase n°3 : repérage des zones de fortes intensité en Ni

Phase n°4 : analyse locale à forte résolution des zones identifiées en phase 3

Ccl : Pas de Ni-O seul mais Ni-Cu-Zn-O

Limite de détection :

1 pixel sur 1x(768x512) [ou 40x(128x128)], soit ~ 0,0002% de la surface analysée

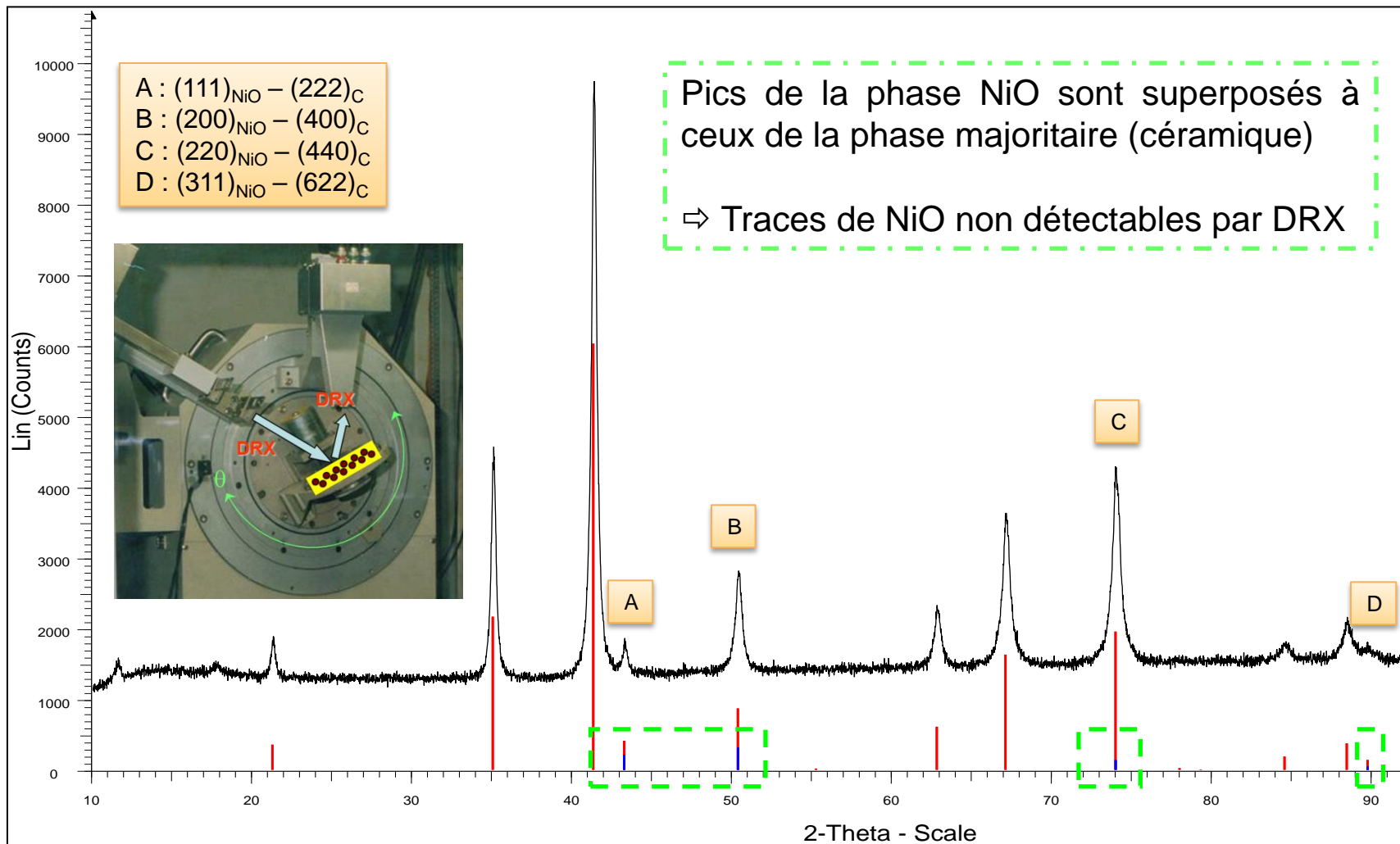
1 particule de 2 μm de diamètre à partir d'un champ d'analyse de 15 x 10 mm²

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 XX XX XX XX | F. +33 (0)1 XX XX XX XX

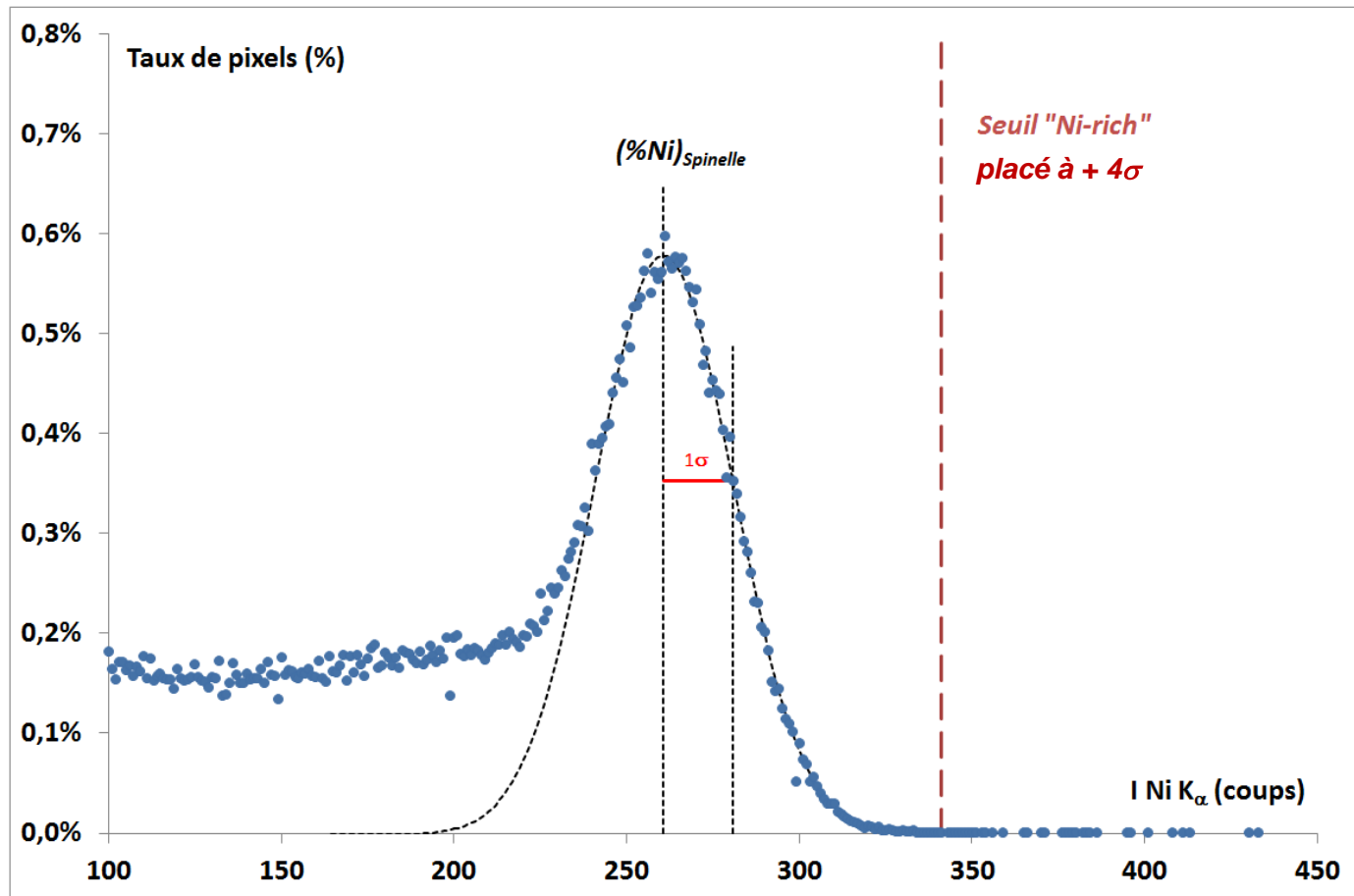
Direction
Département
Service

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

Evaluation par DRX : échec

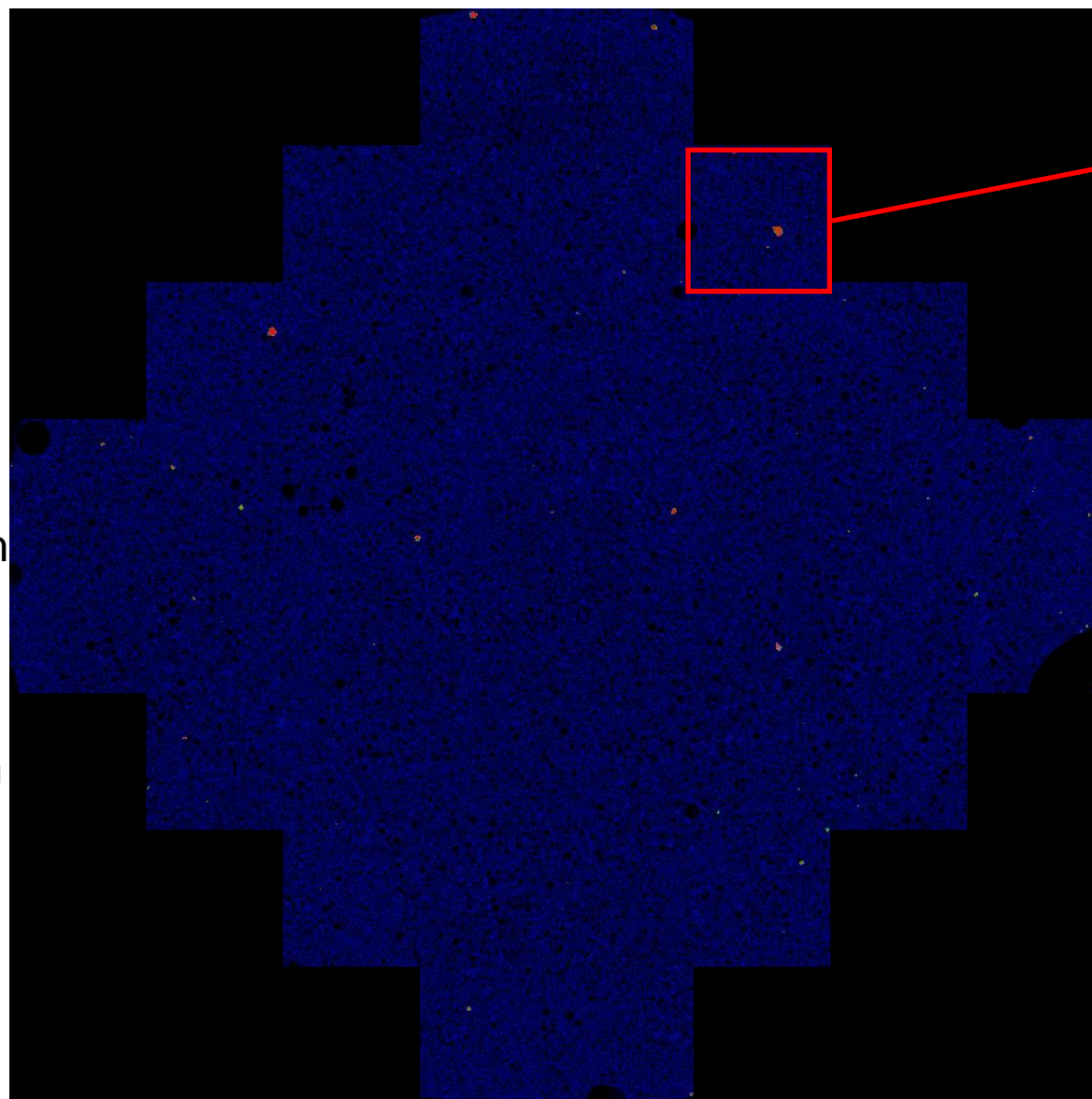


CALCUL DE LA POSITION DU SEUIL DE SEPARATION



Echantillon n°1 : 1,25 mg de NiO pour 1,2018 g de poudre de référence (soit +0,104% NiO)

Echantillon n°2 : 2,15 mg de NiO pour 2,2024 g de poudre de référence (soit +0,098% NiO)



Zone n°06

40 x
128x128x20µm
φ 20µm

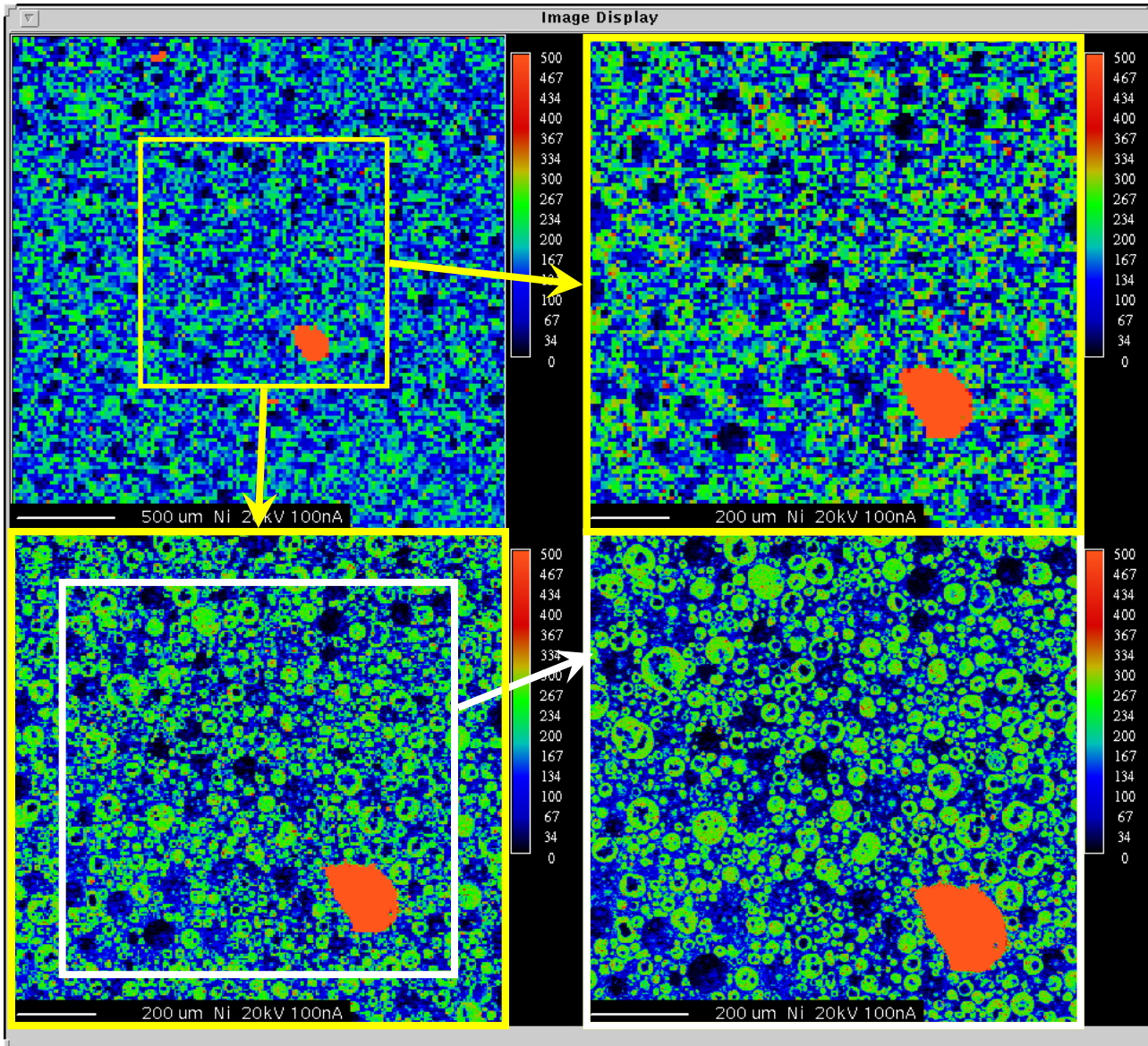
20 mm x 20 mm
φ 20µm

Effet Taille de faisceau et résolution de déplacement

Sur « échantillon n°1 « + 0,104% NiO » / détail zone n°06

$\phi 20 \mu\text{m}$
 $\Delta(x,y) = 20\mu\text{m}$

128x128
25 min. / image
40 im = 17h/éch.
(1 nuit)



$\phi 10 \mu\text{m}$
 $\Delta(x,y) = 10\mu\text{m}$

128x128
160 im =
25 min. / image
68h/éch.
(1 week end)

$\phi 5 \mu\text{m}$
 $\Delta(x,y) = 5\mu\text{m}$

256x256
65 min. / image
60 im = 272h/éch.
(11 jours)

$\phi 2 \mu\text{m}$
 $\Delta(x,y) = 2\mu\text{m}$

512x512
5 h. / image
250 im. = 1360h/éch.
(56 jours)