

Dosage des sulfates par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP) dans les matériaux du génie civil

Philippe TOUZÉ
Ingénieur des Travaux publics de l'Etat
Chef de la section Analyse et expertise des matériaux

Michèle DRUON
Technicienne supérieure

Bruno ZITOUN
Technicien supérieur

Valérie MONDON
Expert technique des services techniques
Section Analyse et expertise des matériaux
Service Physico-chimie des matériaux,
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

RÉSUMÉ

La détermination de la teneur en sulfates est un paramètre important dans l'analyse chimique élémentaire des matériaux du génie civil. Cette information nous renseigne sur la composition minéralogique d'un béton, d'un ciment ou d'une roche (teneur en gypse, en pyrite) et éventuellement sur son état de santé (présence de thaumasite, formation d'ettringite secondaire).

Au Laboratoire central des Ponts et Chaussées (LCPC), le dosage des sulfates est effectué suivant la méthode de référence normalisée NF EN 196-2 § 8, qui s'avère très longue à pratiquer : la gravimétrie.

La spectrométrie d'émission atomique à source plasma est un des outils performants qui permettent de doser rapidement une large gamme d'éléments de la classification périodique, dont le soufre. Cette méthode physico-chimique possède de nombreux avantages (faibles effets de matrice, bonne limite de détection) qui font d'elle une méthode parfaitement adaptée au dosage des sulfates. Les écarts absolus et relatifs entre gravimétrie (méthode de référence) et spectrométrie sont d'ailleurs faibles.

Ainsi, la spectrométrie par ICP est un atout pour le service Physico-chimie des matériaux lors des expertises en vue de diagnostics physico-chimiques des bétons d'ouvrages.

MOTS CLÉS : 30 - Dosage (chim.) - Sulfate - Matériau - Ciment - Roche - Béton hydraulique - Gravimétrie (anal.) - Spectrométrie - Appareil - Plâtre - Étalonnage - /ICP.

Introduction

Au cours du diagnostic physico-chimique d'un matériau de génie civil (bétons, ciments, roches), l'évaluation de la teneur en sulfates sous différentes formes (gypse, plâtre, pyrite...) constitue l'une des étapes des investigations menées par le Laboratoire central des Ponts et Chaussées (LCPC).

L'analyse chimique élémentaire se doit donc d'intégrer le dosage des sulfates, dont la méthode de référence est la gravimétrie selon la norme NF EN 196-2 § 8. Bien qu'êtant considérée comme très précise, elle comporte plusieurs inconvénients tels que la durée des essais (environ deux jours) et de nombreuses manipulations. Nos travaux ont donc porté sur le développement d'une méthode d'analyse de laboratoire telle que la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage induitif, appelée généralement ICP (*Inductively coupled plasma*).

Cette méthode permet un dosage des sulfates, simple et rapide à mettre en œuvre, dont la précision est équivalente à celle de la gravimétrie.

Principe de la spectroscopie d'émission atomique à source plasma

Rappels de spectroscopie

Un atome possède un grand nombre de niveaux d'énergie possibles. Sous l'effet d'un apport extérieur d'énergie (rayonnement lumineux, collisions électroniques), il peut subir une excitation.

Un ou plusieurs électrons passent alors d'un niveau d'énergie fondamental (E_1) à un niveau d'énergie supérieur (E_2). L'instabilité de cet état excité est à la base du phénomène d'émission spontanée (fig. 1). Les électrons reviennent spontanément au niveau de plus basse énergie : le niveau fondamental.

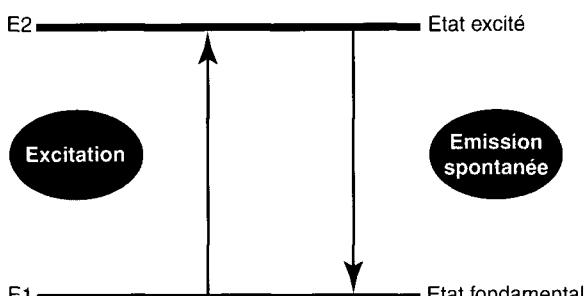


Fig. 1 - Schéma de principe de l'émission atomique.

La différence d'énergie entre E_2 et E_1 , appelée énergie de transition, est alors libérée sous forme d'un rayonnement électromagnétique caractérisé par sa longueur d'onde λ .

Énergie de transition et longueur d'onde sont reliées par la loi de Planck :

$$E = E_2 - E_1 = h \cdot \gamma = (h \cdot c) / \lambda$$

où :

- E : correspond à l'énergie de transition,
- λ : la longueur d'onde du rayonnement,
- h : la constante de Planck,
- c : la vitesse de la lumière,
- γ : la fréquence du photon émis.

Une transition, accompagnée d'une désexcitation spontanée, donne donc naissance à l'émission d'une raie spectrale de longueur d'onde λ . Chaque atome émet ainsi un ensemble de raies spectrales à des longueurs d'ondes caractéristiques qui sont parfaitement connues et répertoriées dans des banques de données. De plus, l'intensité des raies est proportionnelle à la quantité d'éléments à doser.

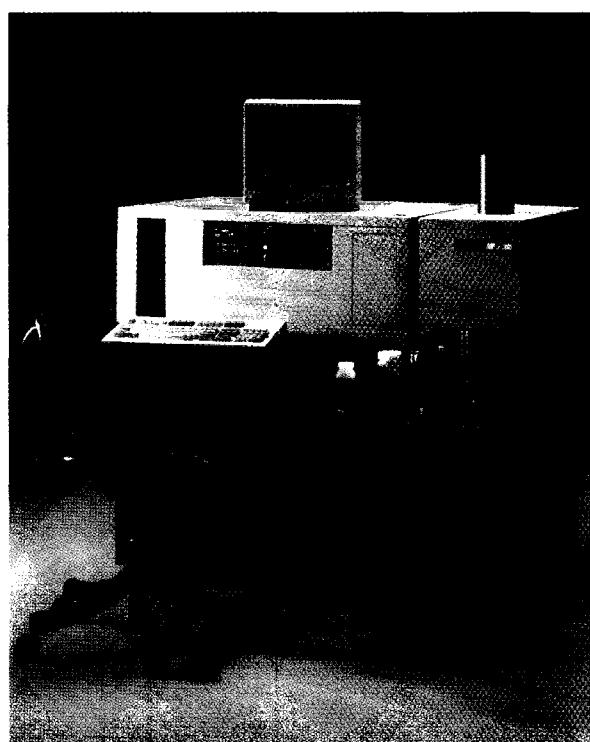


Fig. 2 - Spectromètre ICP JY24.

Les phénomènes d'émission, définis précédemment pour un atome, sont également valables pour un atome ionisé. On pourra donc être en présence de raies atomiques, appelées raies de type I, ou bien de raies de type II pour les atomes ionisés une fois et de raies de type III pour ceux ionisés deux fois.

Le principe de l'émission atomique est actuellement utilisé pour le dosage de nombreux éléments de la classification périodique. On accède aussi bien à des informations d'ordre **qualitatif**, basées sur la reconnaissance du spectre, qu'à des résultats de nature **quantitative**, par mesure de l'intensité des raies émises [1].

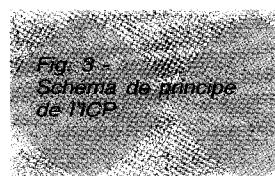
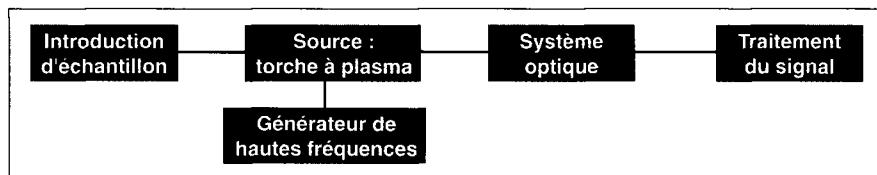
Principe de la torche à plasma

Le schéma de principe de l'appareillage de l'ICP est similaire à celui de tout spectromètre d'émission atomique. La principale différence se situe au niveau de la source d'excitation. Les sources classiques (flamme, four...) sont ici remplacées par un plasma d'argon entretenu, par l'interaction d'un champ haute fréquence (HF) et d'argon ionisé.

La spectrométrie par ICP (fig. 2) constitue une source d'énergie développée depuis déjà dix ans, performante et parfaitement adaptée aux exigences d'une bonne méthode d'analyse.

Appareillage

Un ensemble de spectrométrie par ICP est composé globalement de cinq éléments (fig. 3).



Le système d'introduction de l'échantillon

Les échantillons introduits dans le plasma doivent être sous forme liquide, ce qui nécessite préalablement une mise en solution partielle ou totale. Le système d'introduction est réglé pour transformer la solution en un fin brouillard. Le diamètre des particules ne doit pas excéder une dizaine de micromètres. Les grosses gouttes sont évacuées par un système de drainage.

Le dispositif est constitué d'une chambre de nébulisation (fig. 4) équipée d'un nébuliseur concentrique de type Meinhard ou à flux croisés. L'alimentation en continu de la solution se fait au moyen d'une pompe péristaltique. Le nébulisat est alors entraîné par un courant laminaire d'argon jusqu'à l'entrée de la buse d'injection de la torche à plasma.

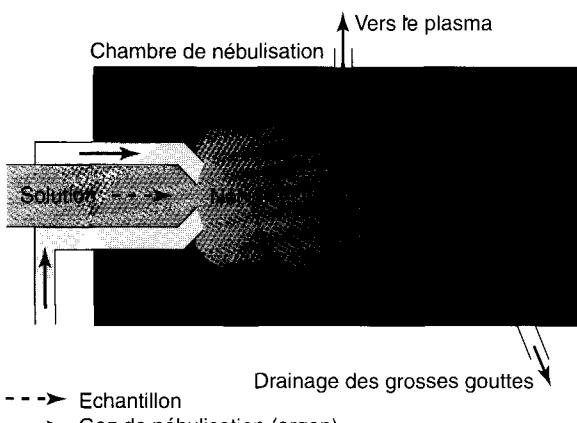


Fig. 4 - La chambre de nébulisation.

La torche à plasma

L'énergie nécessaire à l'excitation des atomes est fournie par le plasma d'argon (fig. 5). Sa génèse a lieu au sein de la torche composée de plusieurs tubes concentriques de quartz. Elle est alimentée par deux flux d'argon (gaz plasmagène et gaz de gainage) dont le débit est réglable.

Le plasma est initié par une étincelle produite entre une électrode de graphite, qui descend dans les tubes de quartz, et les spires d'une bobine d'induction. Des ionisations en cascade se succèdent alors pour donner naissance à un plasma, un gaz plus ou moins ionisé électriquement neutre. Il

se distingue par sa température beaucoup plus élevée (environ 7 000 °K) que celle d'une flamme classique (2 000 °K). La température élevée du plasma permet alors une meilleure dissociation chimique des éléments contenus dans la solution.

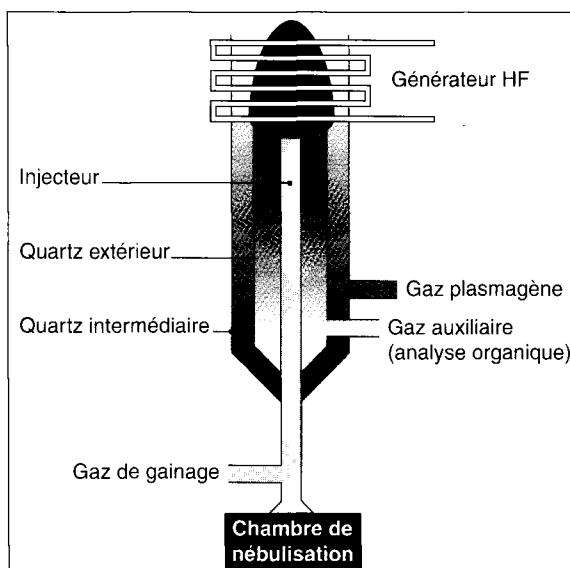


Fig. 5 - La torche à plasma.

Le générateur haute fréquence

Le générateur a pour fonction de fournir l'énergie nécessaire à l'obtention et au maintien du plasma. Il initie l'ionisation de l'argon par création d'un arc électrique entre une spire de l'inducteur et une tige en carbone placée à l'intérieur de la torche.

Il est composé de trois éléments :

- une alimentation de puissance nominale 1,5 kW délivrant une tension continue,
- un oscillateur qui transforme la tension continue en un courant de fréquence 40,68 MHz,
- un boîtier d'adaptation transférant l'énergie au plasma.

Les électrons libres, créés lors de l'initiation, sont accélérés dans le champ haute fréquence, ce qui fournit l'énergie nécessaire à l'ionisation d'autres atomes d'argon jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire défini par une certaine densité d'électrons, d'ions d'argon et d'atomes d'argon et qui s'auto-entretient.

Le dispositif optique

Après excitation et ionisation, les atomes émettent une lumière polychromatique qui sera analysée par un spectromètre, chargé de sélectionner les raies spectrales caractéristiques de chacun des éléments présents. Notre appareil Jobin Yvon (JY 24), de type séquentiel, est équipé d'un monochromateur de 640 mm de focale et d'un réseau de diffraction holographique de 2 400 traits/mm. Ce dispositif (fig. 6), complété par un jeu de fentes variables, assure un bon pouvoir séparateur.

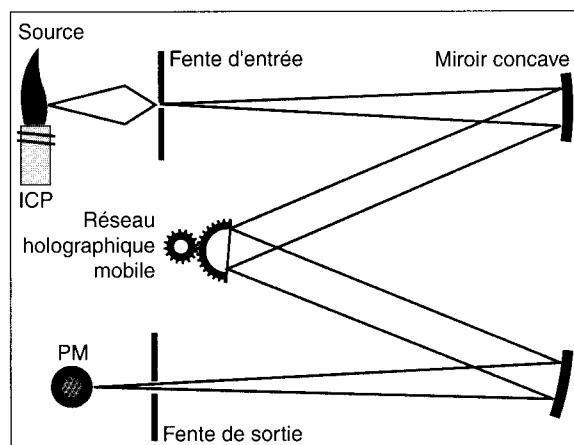


Fig. 6 - Dispositif optique.

La mesure de l'intensité des raies se fait par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur (PM) qui convertit la lumière monochromatique, comprise entre 175 et 800 nm, en signal électrique.

Informatique associée au spectromètre

Considéré comme un outil d'exploitation des résultats et de réglage des paramètres, le logiciel pilote entièrement l'acquisition et le traitement des données.

Les paramètres de mesures (largeur des fentes, temps d'intégration, tension optimale du générateur HF) sont directement gérés par l'ordinateur. De plus, le logiciel prend en charge le calcul des régressions linéaires, des concentrations, des écarts statistiques.

Principe de la mesure physique

La spectrométrie d'émission atomique est une méthode d'analyse comparative. Elle requiert au préalable un étalonnage effectué à partir de plusieurs solutions de concentrations connues en éléments à doser [2].

En sélectionnant une longueur d'onde non interférée par d'autres éléments, l'intensité lumineuse émise est mesurée pour chaque concentration. On obtient ainsi une droite d'étalonnage reliant intensité et concentration.

Intérêts et limites de la technique

La bonne linéarité de la réponse du spectromètre à plasma constitue l'un des principaux intérêts de la méthode. Sur une très large gamme de concentrations, on obtient une relation $I = f(C)$ de la forme :

$$I = aC + b \quad (\text{où } a \text{ et } b \text{ sont des constantes}).$$

Lorsque les concentrations en élément (C) deviennent trop grandes, la relation de proportionnalité n'est plus respectée. On assiste à un phénomène de saturation de l'intensité lumineuse (I).

Au cœur du plasma, la température très élevée permet l'activation et donc le dosage de la majorité des éléments de la table périodique. Cependant, il s'avère impossible de doser les halogènes dont les énergies d'activation sont trop élevées ainsi que l'oxygène, l'azote, l'argon présents dans l'environnement du plasma. Le dosage des alcalins est plus complexe car la source d'excitation est trop chaude pour ces éléments facilement ionisables.

Grâce à la température élevée du plasma, toutes les formes moléculaires à l'exception de OH, NH et NO sont détruites. La nature chimique de la solution n'intervient pas et les effets de matrice sont faibles. Par contre, les caractéristiques physiques d'une solution sont à prendre en considération au niveau de la nébulisation. Il est donc indispensable d'effectuer un étalonnage le plus proche possible de la matrice de l'échantillon à doser pour conserver entre autres une même viscosité et une même tension superficielle.

L'émission par plasma est une technique rapide qui répond aux critères d'exigences pour une bonne méthode analytique :

- bonnes limites de détection,
- bonne reproductibilité,
- grande dynamique de concentration,
- faible niveau d'interférences,
- faible quantité d'échantillons nécessaires,
- simplicité de la mise en œuvre.

Application au dosage des sulfates

Action des sulfates sur les matériaux de génie civil

Les milieux sulfatiques sont parmi les plus agressifs vis-à-vis des ciments et des bétons [3]. En effet, ils sont la cause de nombreuses dégradations sur les ouvrages. Dans ces conditions, il

est important de déterminer la teneur en sulfates avant de diagnostiquer l'état de santé d'un béton. De nombreuses études ont montré que l'attaque des sulfates est principalement due au phénomène d'expansion de l'*ettringite* secondaire ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) lors de sa cristallisation. Gonflements, fissurations (fig. 7) et éclatements du béton sont très souvent le résultat de l'expansion de l'*ettringite*. Les sulfates représentent donc un risque majeur d'agression chimique des matériaux de génie civil.

Au LCPC, le dosage se fait généralement par gravimétrie. La méthode de dosage par ICP peut avantageusement la remplacer, de part sa rapidité de mesure, sa simplicité de mise en œuvre et le faible volume de solution pour analyse.

De la solution au plasma

Une solution contenant des sulfates subit toute une suite de transformations chimiques et physiques avant d'atteindre le plasma (fig. 8). Elle est initialement aspirée par la pompe péristaltique pour atteindre la chambre de nébulisation. À ce niveau, le nébuliseur transforme la solution en un fin brouillard qui est entraîné par le gaz de gainage (argon au niveau de la base du plasma). La chaleur évapore instantanément les molécules d'eau de l'aérosol : c'est la désolvatation complète du produit. Une fois dans le plasma, l'échantillon subit des réactions en chaîne. En absence de solvant, les ions se recombinent à des électrons pour passer à l'état d'atome. Mais les chocs entre les électrons libres du plasma et les électrons des couches externes des atomes portent ces derniers sur des niveaux excités. Ceux-ci reviennent spontanément à leur état fondamental en émettant un rayonnement électromagnétique.

Réglages spécifiques au dosage des sulfates

Des études préliminaires sur le réglage des paramètres intrinsèques à l'ICP ont été entreprises afin d'optimiser la méthode d'analyse des sulfates.

Réglage du générateur d'azote

Comme les raies d'émission du soufre se situent dans l'UV lointain (180 nm), il est indispensable de purger le monochromateur sous un balayage permanent d'azote, car l'oxygène de l'air absorbe tous les rayonnements électromagnétiques en-dessous de 200 nm.

Le réglage optimum du générateur d'azote PEAK NG2000A a été obtenu pour un débit de un litre par minute et une pression de 0,2 MPa. En pratique, il doit fonctionner non seulement pendant toute la durée des analyses, mais aussi quelques heures au préalable (environ 4 heures) pour stabiliser l'alimentation.



Fig. 7 - Gonflement sur autoroute suite à une réaction sulfatique.

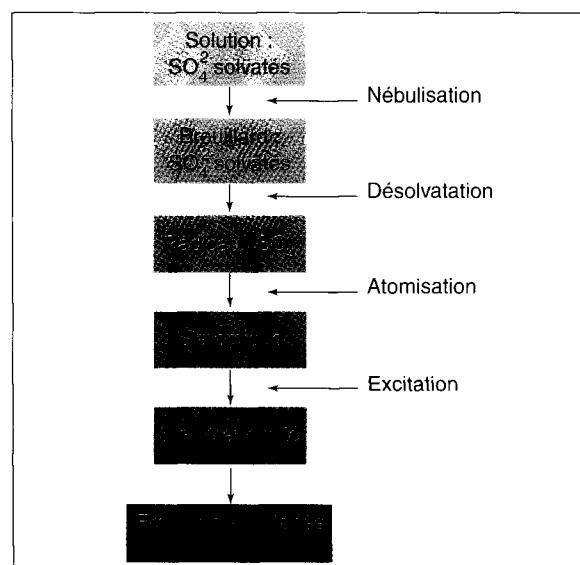


Fig. 8 - Les étapes de transformation de la solution à analyser.

Choix de la longueur d'onde

Les caractéristiques des trois longueurs d'onde utilisées pour la détection du soufre sont :

Longueur d'onde (nm)	Limite de détection	Éléments interférants
180,676	60,0 ppb	Ca
181,978	60,0 ppb	néant
182,568	300,0 ppb	néant

Le choix d'une longueur d'onde pour une analyse suit les deux critères suivants :

- limiter au maximum les interférences spectrales avec d'autres éléments,
- posséder une limite de détection la plus faible possible.

Dans ces conditions, le meilleur compromis analytique est obtenu pour $\lambda = 181,978 \text{ nm}$.

Réglage des gaz

Comme les solubilisations des matériaux sont effectuées en milieu aqueux, les réglages des gaz du JY 24 appliqués aux sulfates ne varient pas de ceux des autres éléments (silice, calcium...).

- Débit de la pompe péristaltique : 1 ml/min
- Gaz de nébulisation : 0,35 l/min
- Gaz de gainage : 0,35 l/min
- Gaz plasmagène : 12 l/min
- Pression des gaz : 0,6 MPa

Optimisation des paramètres de mesure

Elle a fait l'objet d'une étude de reproductibilité et de répétabilité sur des solutions diversement chargées en sulfates. Les écarts absous et relatifs minimaux ont été observés pour un certain réglage de l'appareil.

- Mode de traitement des spectres : mode Gaussien (2)
- Nombre de point de calcul du pic : 5
- Incrément entre deux acquisitions : 0,0027 nm
- Temps d'intégration : 0,5 s
- Nombre de points de mesure de l'intensité : 13
- Largeur des fenêtres : 0,0326 nm
- Correction de fond : selon le profil de raie
- Largeur des fentes : 20 - 50 nm
- HT des photomultiplicateurs : 595 V - 803 V

La précision relative des résultats est généralement de l'ordre de 1 %.

Courbes d'étalonnages

Comme les teneurs en sulfates des matériaux varient entre 0,5 % et 50 %, nous avons établi deux courbes d'étalonnages (meth1 et meth2) qui satisfont à nos exigences.

Elles sont préparées à partir de solutions étalons du commerce, exprimées en élément soufre (S).

meth1	– 0 ppm	meth2	– 0 ppm
	– 167 ppm		– 16,7 ppm
	– 334 ppm		– 33,4 ppm

Résultats sur quelques matériaux du génie civil

Les bétons, les ciments et les plâtres représentent un large éventail en ions sulfates qui couvrent une gamme variant de 0,5 % à 50 % en SO₃. Après une mise en solution des échantillons par une attaque acide sur ces matériaux du génie civil, les résultats des dosages par ICP (tableau I) sont comparés à ceux obtenus par la méthode de référence selon la norme NF EN 196-2 § 8.

TABLEAU I
Résultats des dosages en sulfates

Gravimétrie	Spectrométrie d'émission atomique ICP			Comparaison entre les deux méthodes	
	SO ₃ %	SO ₃ %	Nombre de mesures	Écart type	Écart brut
Ciment CPA HPR	3,38	3,37	12	0,01	0,01
Ciment CPA-CEM I	3,36	3,35	12	0,02	0,01
Béton n° 1	0,70	0,64	12	0,01	0,06
Béton n° 2	0,30	0,24	12	0,01	0,06
Béton n° 3	0,58	0,56	3	0,02	0,02
Plâtre	48,10	48,63	12	0,12	0,53
Pyrite	45,40*	44,90	5	1,85	1,01

* Essai selon la norme NF P 18-582.

Les résultats obtenus dans cette étude sont très satisfaisants vis-à-vis de nos exigences analytiques et tendent à prouver que le dosage des sulfates par méthode ICP est parfaitement adapté aux ciments, bétons, plâtres et roches.

Une détermination simplifiée et précise des sulfates dans les ciments permet une estimation rapide de la teneur en gypse par calcul selon la formule ci-dessous :

$$\% \text{ CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \% \text{ SO}_3 \times (172/80).$$

Au niveau des bétons, la faible proportion en sulfates engendre systématiquement des écarts légèrement plus importants entre les deux méthodes. En effet, comme un béton sain est dosé généralement à 20 % de ciment, il ne peut pas contenir plus de 0,8 % de sulfates à l'exception d'un apport extérieur. Cependant l'écart observé ne nuit pas à l'exploitation du résultat en

vue d'un diagnostic sur un désordre lié à une réaction sulfatique, car l'estimation en SO₃ reste du même ordre de grandeur.

Enfin, les estimations en sulfates pour le plâtre et la pyrite sont parfaitement respectées. Cependant, comme le soufre est l'élément majeur dans ces deux produits, il est aussi plus sensible à l'incertitude de la mesure.

Conclusion

La spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP) est une méthode physico-chimique d'analyse applicable au dosage des sulfates. La détermination de la teneur en sulfates permet de connaître la proportion de gypse contenu

dans un ciment, de plâtre dans les granulats recyclés et éventuellement de prévoir la formation d'ettringite secondaire lors d'une attaque sulfatique.

Le développement actuel du plasma a permis d'atteindre certains critères qui font de l'ICP une bonne méthode d'analyse spectroscopique :

- une bonne reproductibilité,
- une bonne linéarité dans la gamme d'étalonnage,
- une bonne limite de quantification,
- un faible effet d'interférences,
- une rapidité de mise en œuvre.

La spectrométrie par ICP est donc un outil polyvalent et performant pour un laboratoire d'analyse. Elle apporte de nombreux éléments de réponses aux contrôles qualités des produits, aux recherches sur les matériaux et aux expertises sur ouvrages.

Remerciements

Nous tenons à remercier Mlle C. Poirot (Elève ingénieur à l'Institut Galilée) et Mlle S. Lacoste (Elève ingénieur à ENS Chimie Mulhouse) pour leurs contributions dans cette étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] TRACY C., MERMET M. (1984), *Les applications analytiques des plasmas HF*, Centre d'actualisation scientifique et technique, INSA Lyon.
- [2] TOUZE P., DRUON M., LEGRAND G. (1994), *La spectrométrie d'émission atomique par plasma appliquée à l'étude élémentaire des matériaux*, Journée des sciences de l'ingénieur du réseau des LPC, pp. I 289 - I 295.
- [3] DIVET L. (1996), Activité sulfatique dans les bétons consécutive à l'oxydation des pyrites contenues dans les granulats - Synthèse bibliographique, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*. **201**, janvier-février, pp. 45-63.

ABSTRACT

Determination of sulphate content in civil engineering materials by atomic emission spectrometry with a plasma source (Inductively Coupled Plasma - ICP)

PA. TOUZE - M. DRUON - B. ZITOUN - V. MONDON

Sulphur content is an important parameter in the fundamental chemical analysis of a civil engineering material, providing information about the chemical composition of concrete, cement or rock (gypsum or pyrites content) and possibly also about its state of health (presence of ettringite or secondary ettringite).

The LCPC determines sulphate content with the reference gravimetric method described in French Standard NF EN 196-2/S.8, which is extremely time-consuming.

Plasma source atomic emission spectrometry is an effective technique from physical chemistry, which is able to determine rapidly the amounts of a large number of elements including sulphur. This physical chemical method has many qualities (low level of matrix effects, good detection threshold), which make it extremely suitable for determining sulphate content. In addition, the difference in the results between gravimetric measurement and spectrometry is small, in both absolute and relative terms.

Thus ICP spectrometry is a powerful tool for the materials department in the context of diagnostic appraisals of the physical chemistry of structural concrete.