

Analyser des traces en solution par ICP: méthodes et environnement de travail



Rémi Losno, Sorbonne Paris Cité

Université Paris Diderot

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

IPGP: Géochimie des eaux

Les normes REACH deviennent de plus en plus contraignantes et l'analyse doit suivre. Pour accompagner les progrès techniques instrumentaux, il devient nécessaire d'assurer la maîtrise de l'environnement de travail accompagnant l'optimisation des instruments et des méthodes analytiques. La sensibilité toujours meilleure implique la plupart du temps de travailler en salle blanche. Il est alors particulièrement nécessaire d'adapter tous les outils (de la salle blanche au flacon en passant par l'eau et les réactifs ultra-purs) à l'objectif analytique fixé.

Limite de détection

- Valeur du signal pour laquelle on est sûr d'avoir de la substance dans l'échantillon.
- Limite inférieure de la quantité mesurable lorsque l'incertitude relative tend vers 100%
- La limite de détection doit être inférieure à la limite à vérifier (suivi de la contamination)

Acteurs intrinsèques de la DL

- Bruit électronique, différence entre pic et fond.
- Bruit chimique (flammes, four)
- Interférences
- Bruit quantique

$$\sigma_I = \sqrt{\frac{I}{\tau}}$$

Evolution DL

1980

XRF

Tube 1,5 kW,
séquentiels
80 ng

ICP-AES

Torches
radiales, PM
50 ppb

ICP-MS

Quadrupôle
ppb-ppt

2013

Dispersif en
énergie,
simultané
5 ng

Torches
axiales,
nébuliseur US
0,1-0.01 ppb

HR
ppq-ppt

Evolution DL

	XRF	ICP-AES	ICP-MS
1980	Tube 1,5 kW, séquentiels 80 ng	Torches radiales, PM 50 ppb	Quadrupôle ppb-ppt
2013	Dispersif en énergie, simultané 5 ng	Torches axiales, nébuliseur US 0,1-0.01 ppb	HR ppq-ppt

Pas de problème pour suivre la norme du point de vue instrumental

Facteur externes à la DL

- Contamination environnementale
 - Air ambiant
 - Flaconnage
 - Stockage
 - opérateurs
- Containation de l'eau et des réactifs

Facteur externes à la DL

- Contamination environnementale
 - Air ambiant
 - Flaconnage
 - Stockage
 - opérateurs
- Contamination de l'eau et des réactifs

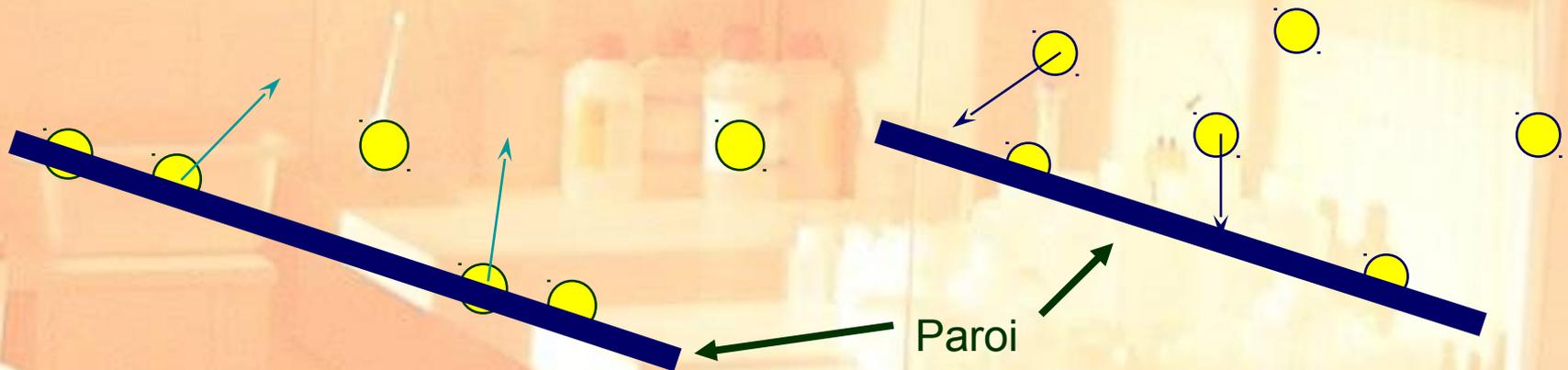
Variabilité de la mesure liée à des facteurs extérieurs à l'instrument de mesure

Évolution de la limite de détection



Perturbation de la DL: les parois

- Variation incontrôlée de la quantité d'analyte:
 - Apport aléatoire d'analyte.
 - Départ aléatoire d'analyte.

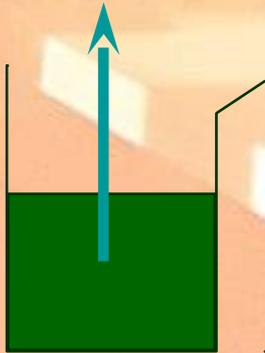


Action sur les échantillons peu concentrés, y compris les blancs

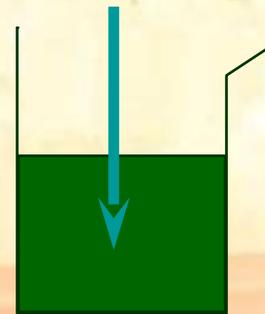
Perturbation de la DL: l'air ambiant

- Echange avec l'air ambiant
 - évaporation de gaz
 - dépôt de particules ou de gaz

Evaporation



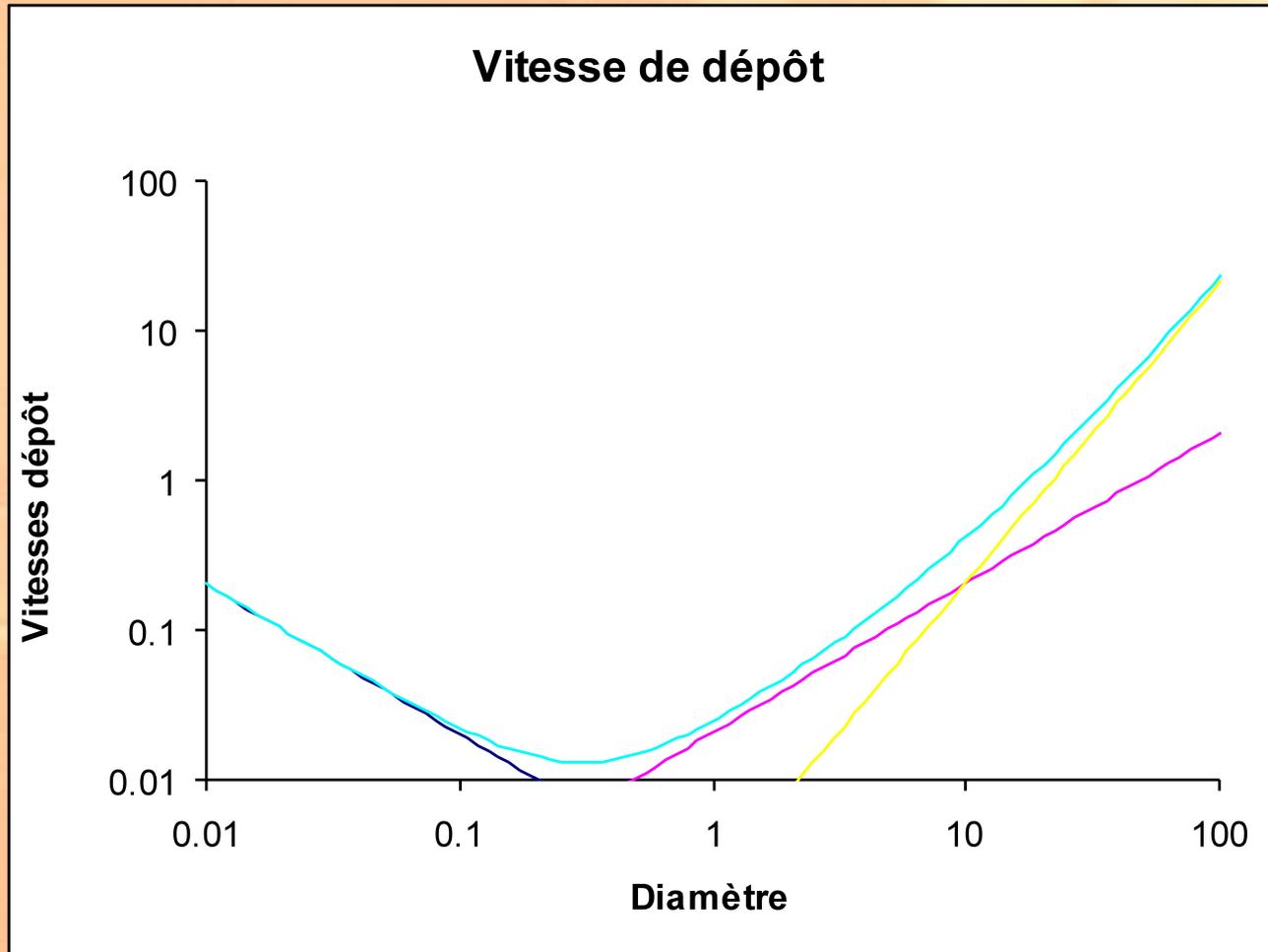
Piégeage



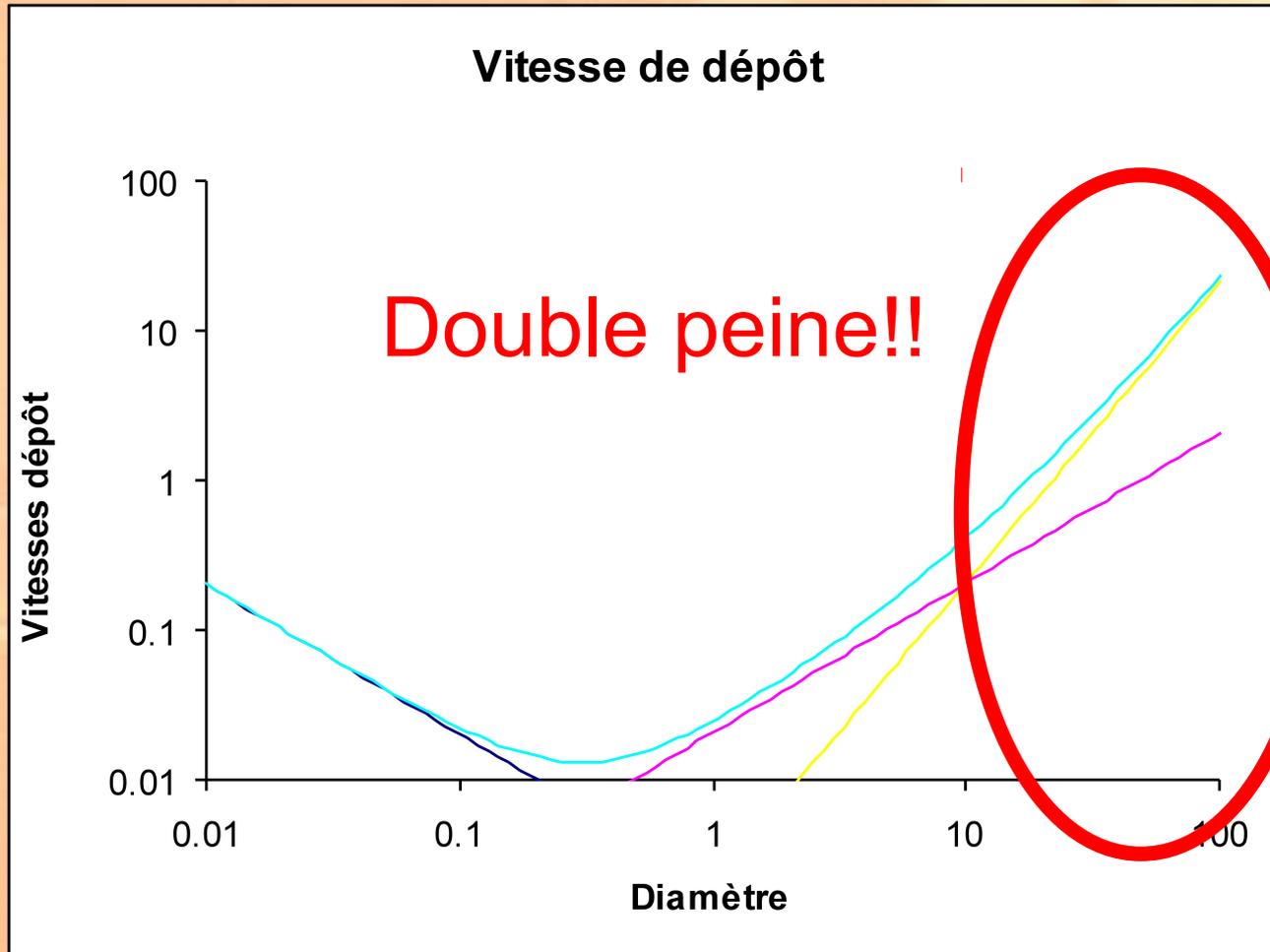
La contamination par les particules

- Dépôt
 - sédimentation
 - diffusion
 - diffusion turbulente
- Métaux et métalloïdes.
- Nettoyage de l'air ambiant: salles blanches.

Le dépôt des particules



Le dépôt des particules



Génération des particules: modèle de Whitby

0,001 μm

Condensation
Conversion Gaz Particule
Nucléation
Aggrégation

Origine Chimique

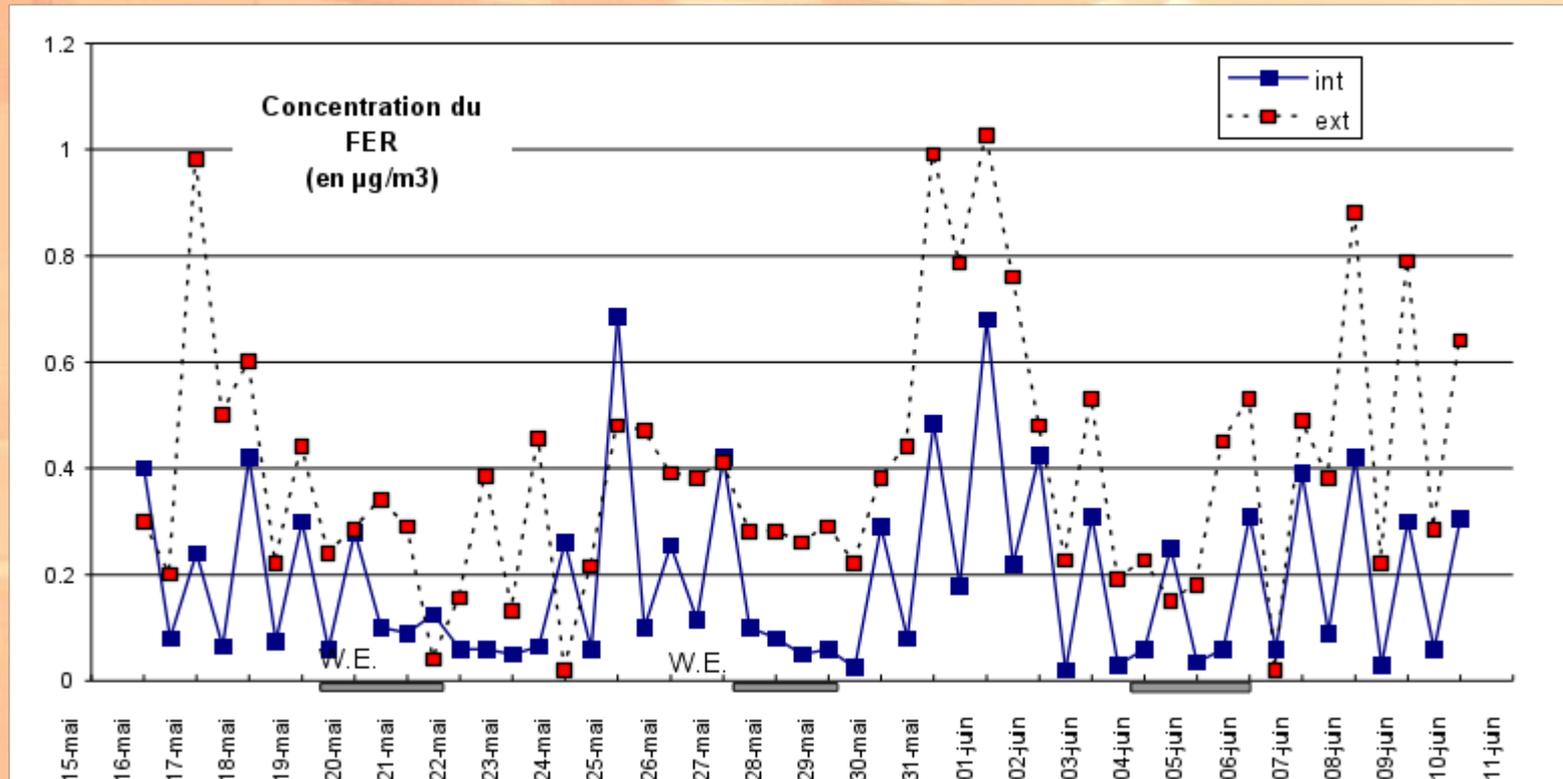
1 μm

Erosion
Abrasion
Broyage
Concassage

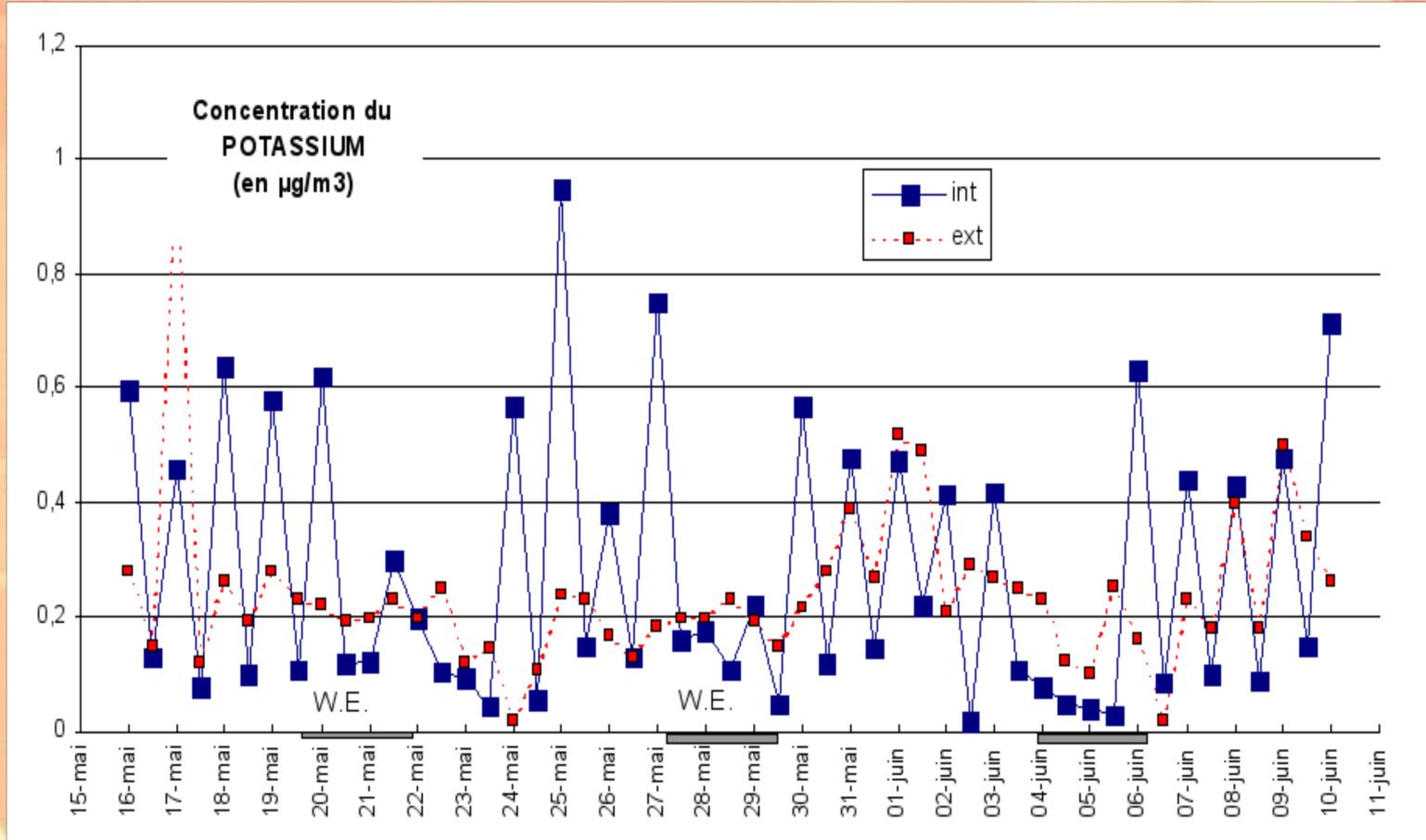
Origine Physique

1 mm

Evolution des concentrations



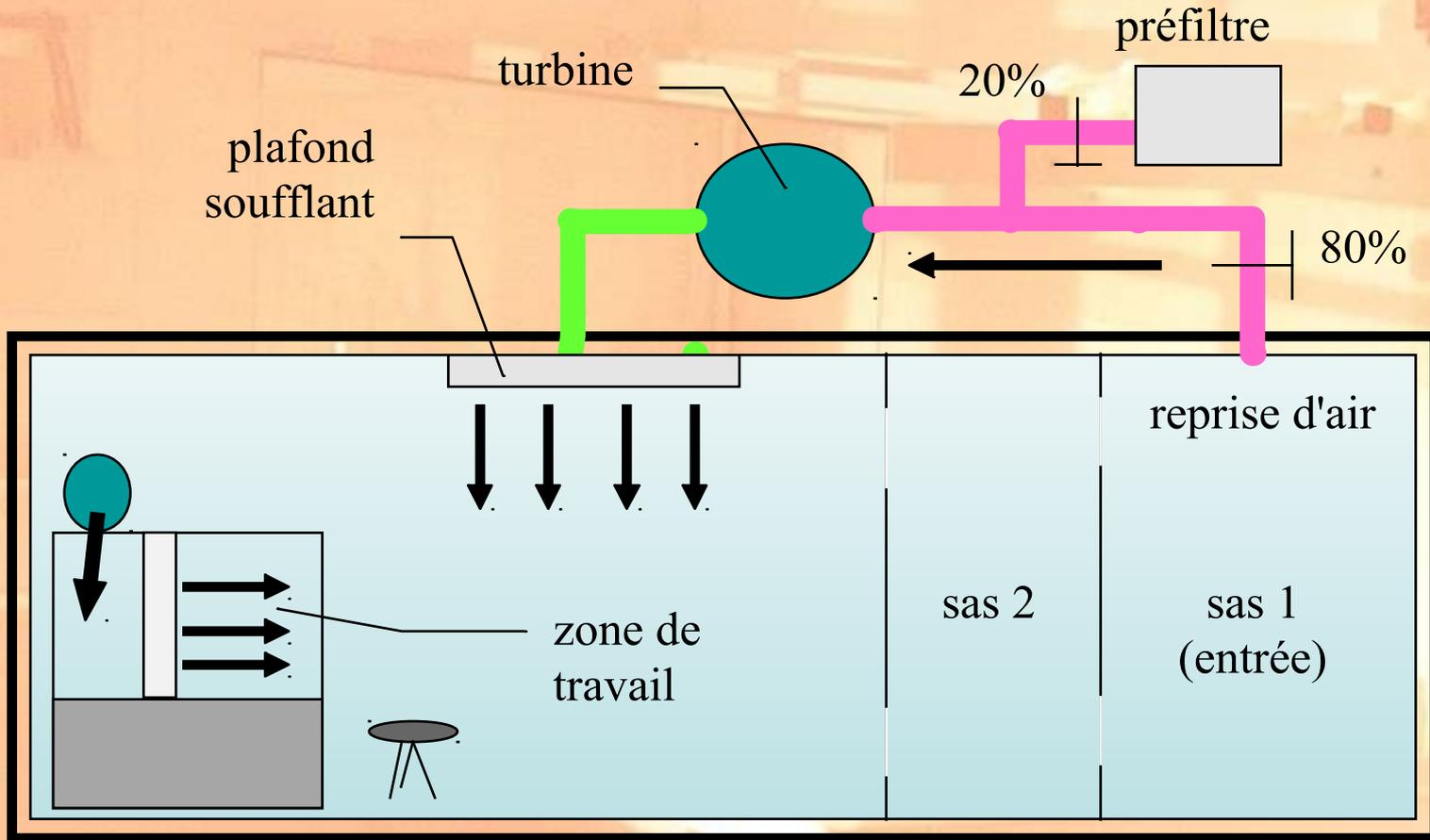
Evolution des concentrations



Fiabilité de la mesure

- L'air ambiant est une source de variabilité de la mesure
- La production locale de particules contaminante peut rendre la mesure hasardeuse
- La maîtrise de l'air ambiant réduit la variabilité et augmente la fiabilité de la mesure

Principe de fonctionnement d'une salle blanche



Hotte à flux
laminaire

Efficacité d'une salle blanche

Moy ng/m³	Ext	Int	SB	Rapport
Si	120-3100	40-3000	1.5	0.1%
Al	30-1000	20-1000	0.7	0.1%
Ca	80-6000	100-13800	1.5	0.03%
K	100-1000	40-950	0.7	0.1%
S	60-3000	280-6800	0.5	0.02%
Fe	50-1000	30-680	0.3	0.06%
Pb	10-800	5-170	0.7	0.3%
Zn	20-1300	5-200	0.1	0.02%
Cl	30-6000	1-820	2.8	0.2%
Na	200-4200	140-2500	0.7	0.04%

Sous hotte, au moins 100 fois encore plus bas

Stabilité des concentrations dans l'air

Normes Salle Blanches

Classe: 1, 10, 100, 1000 ...

obsolète mais toujours en usage

ISO 14644-1:

Classe	>0,1 μm	>0,2 μm	>0,3 μm	>0,5 μm	>1 μm	>5 μm
ISO 2	100	24	10	4	0	0
ISO 3	1 000	237	102	35	8	0
ISO 4	10 000	2 370	1 020	352	83	0
ISO 5	100 000	23 700	10 200	3 520	832	29
ISO 6	1 000 000	237 000	102 000	35 200	8 320	293
ISO 7	"	"	"	352 000	83 200	2 930

Normes Salle Blanches

Classe: 1, 10, 100, 1000 ...

obsolète mais toujours en usage

ISO 14644-1:

Classe	>0,1 μm	>0,2 μm	>0,3 μm	>0,5 μm	>1 μm	>5 μm
ISO 2	100	24	10	4	0	0
ISO 3	1 000	237	102	35	8	0
ISO 4	10 000	2 370	1 020	352	83	0
ISO 5	100 000	23 700	10 200	3 520	832	29
ISO 6	1 000 000	237 000	102 000	35 200	8 320	293
ISO 7	"	"	"	352 000	83 200	2 930

La contamination par le flaconnage

- C'est directement l'objet du colloque!!
- Matériau adapté
 - Pour le minéral: plastiques ou quartz
 - Pour l'organique, verre.
- Nécessité de garantir la propreté du contenant, certificat ou lavage.

L'eau et les réactifs

- Systèmes de production d'eau ultrapure
 - Installation
 - Entretien et vérification
 - Formation du personnel
- Réactifs ultrapurs
 - Achat
 - Conservation (certificat périmé à l'ouverture de la bouteille hors salle blanche)
 - Formation du personnel

Spécifications



Specification

1.00062.2500 Acetic acid 96% for analysis EMSURE®

Exemple: acide acétique
"pour analyse"

Cd (Cadmium)

≤ 0.050

ppm



Specification

1.00066.0250 Acetic acid (glacial) 100% Suprapur®

Acide acétique "Suprapur"

Cd (Cadmium)

≤ 0.5

ppb

Spécifications



Specification

1.00062.2500 Acetic acid 96% for analysis EMSURE®

Exemple: acide acétique
"pour analyse"

Cd (Cadmium)

≤ 0.050

ppm

4% => 2 ppb !



Specification

1.00066.0250 Acetic acid (glacial) 100% Suprapur®

Acide acétique "Suprapur"

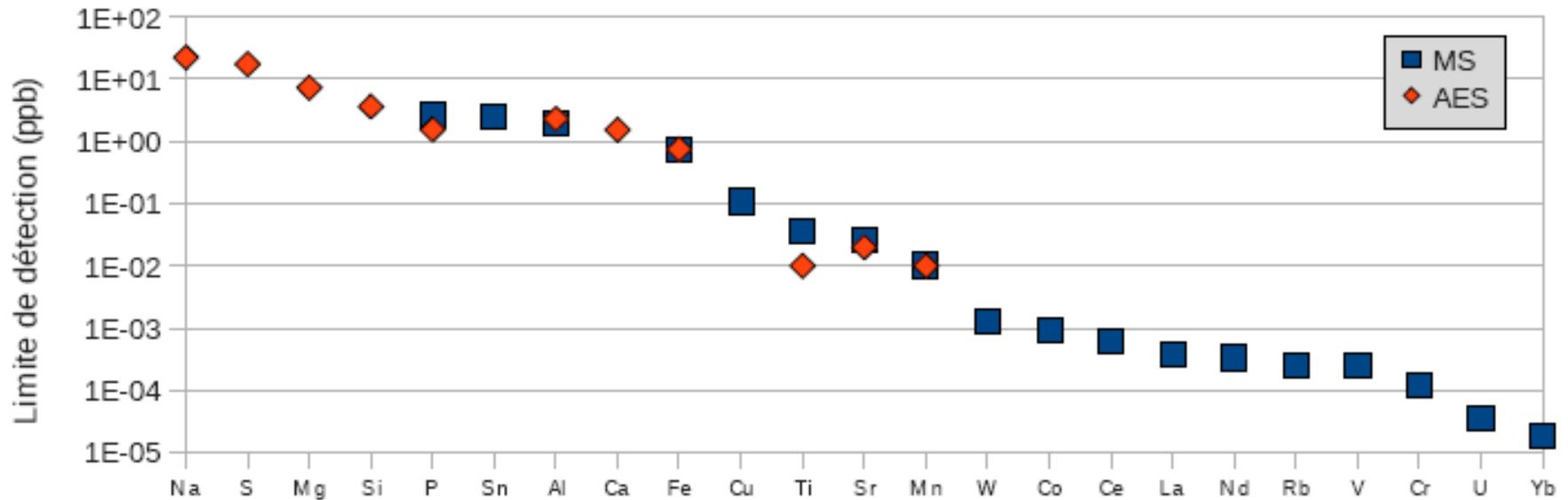
Cd (Cadmium)

≤ 0.5

ppb

Exemple de DL

Limites de détection de terrain



1 an de stockage, transport sur le terrain (Kerguelen),
exposition à l'air du pays.

Positionnement des différentes techniques

Remerciements pour leurs documents: Perkin-Elmer,
Thermo, Spectro

Quelle technique pour quel problème

- Sensibilité
- Cadence
- Coût
 - Expertise de l'opérateur
 - Fonctionnement (fluides et consommables)
 - Émissions environnementales (déchets, effluents)

Coût par échantillon et par élément

L'ICP-AES

- Source: torche à plasma
- Détecteur: Spectromètre optique



L'ICP-AES

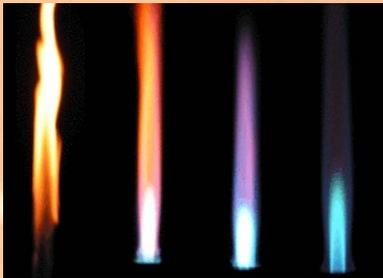
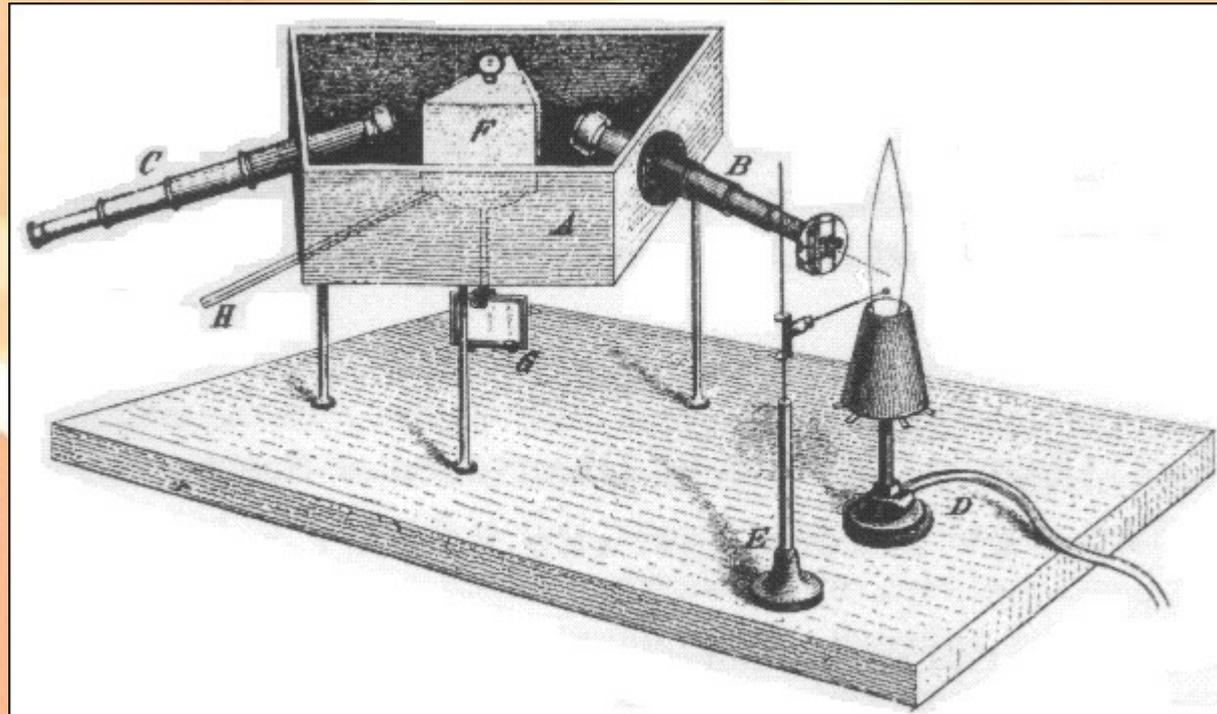


Kirchoff and Bunsen

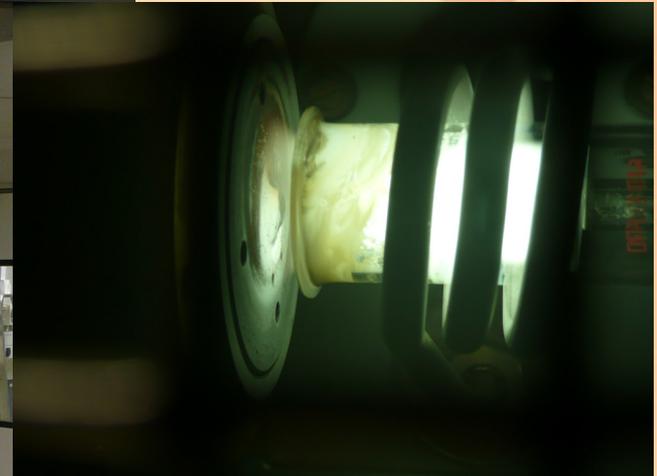
Emission atomique:

Annalen der Physik und der Chemie (Poggendorff), Vol. 110 (1860), pp. 161-189 (dated Heidelberg, 1860)

<http://www.chemteam.info/Chem-History/Kirchoff-Bunsen-1860.html>



L'ICP-AES



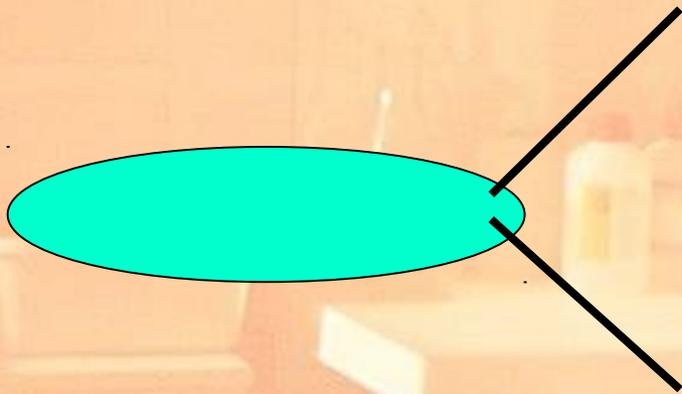
L'ICP-MS

- Source: torche à plasma
- Détecteur: Spectromètre de masse

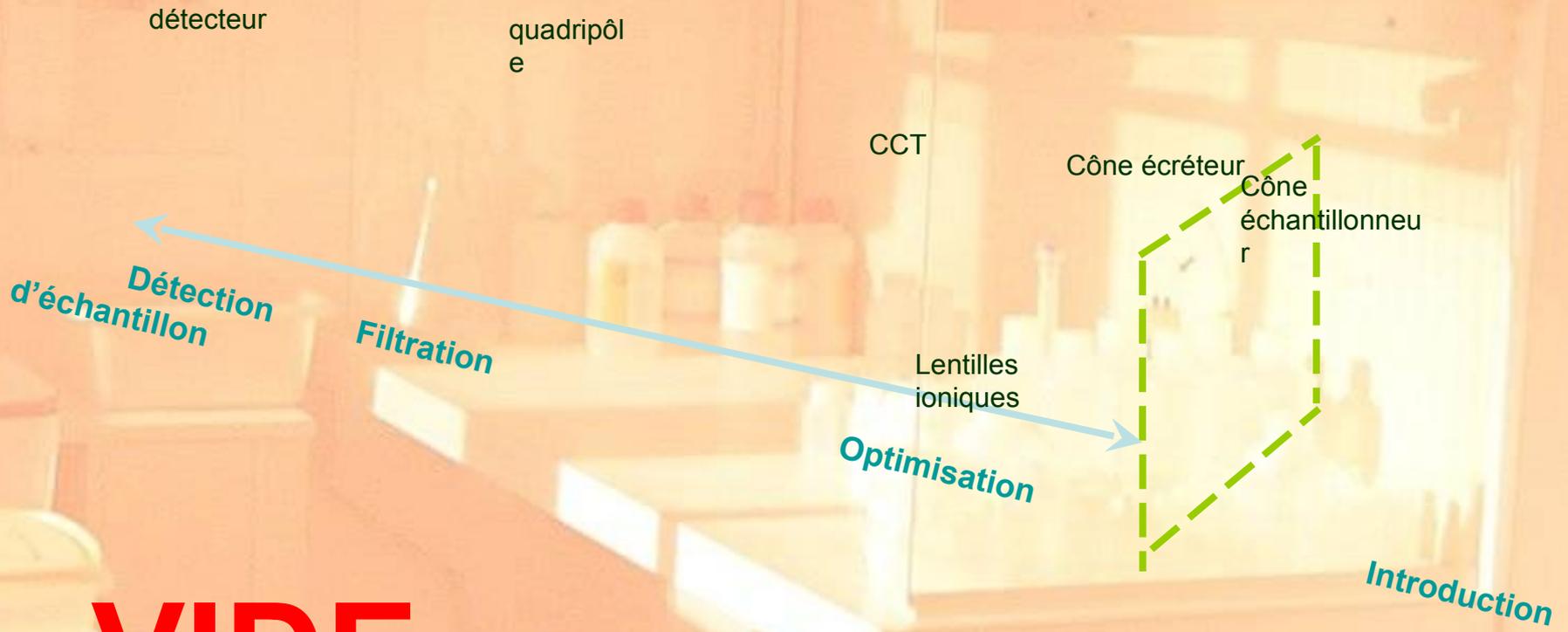


Détection de masse

- Extraction de la matière

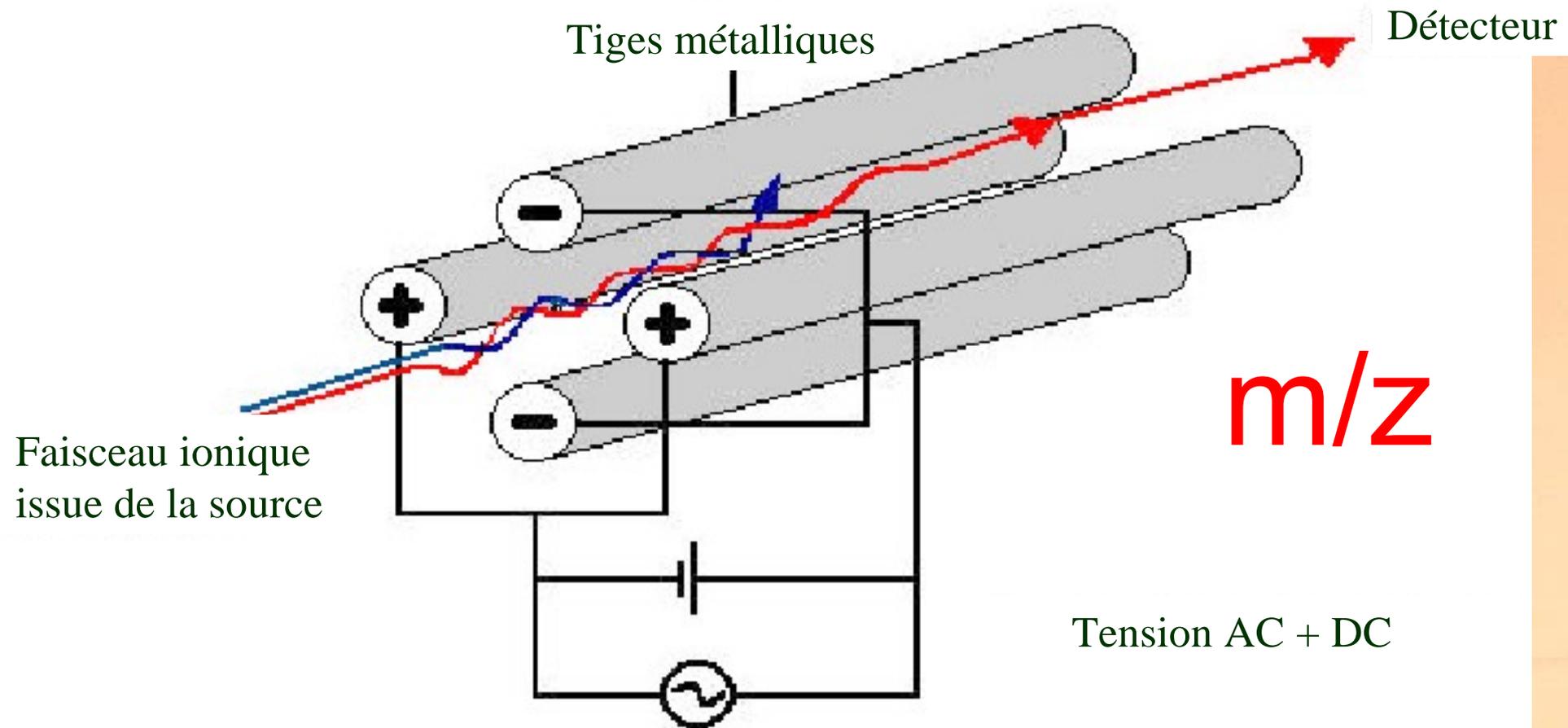


Traitement du plasma

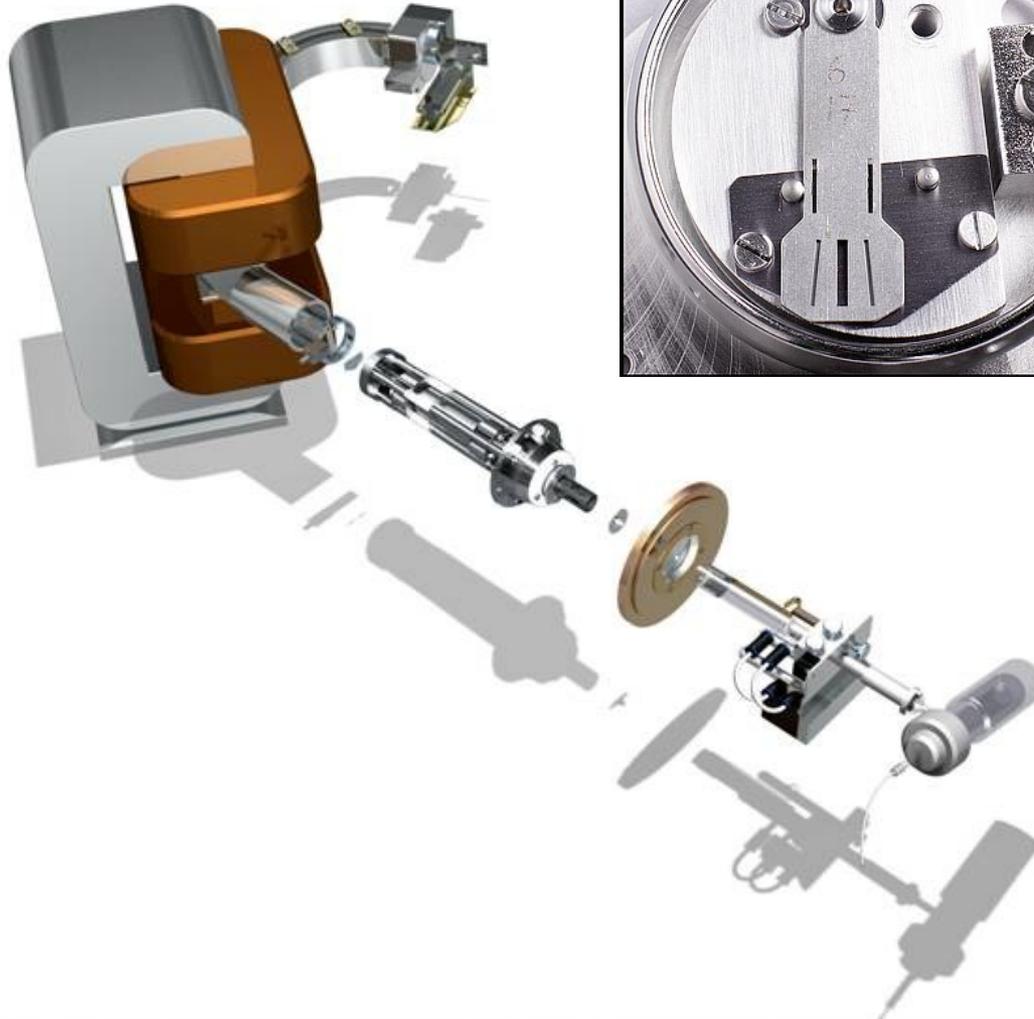


VIDE

Sélecteur de masse quadrupolaire: Q-ICP-MS



HR-ICP MS



HR
6 μm



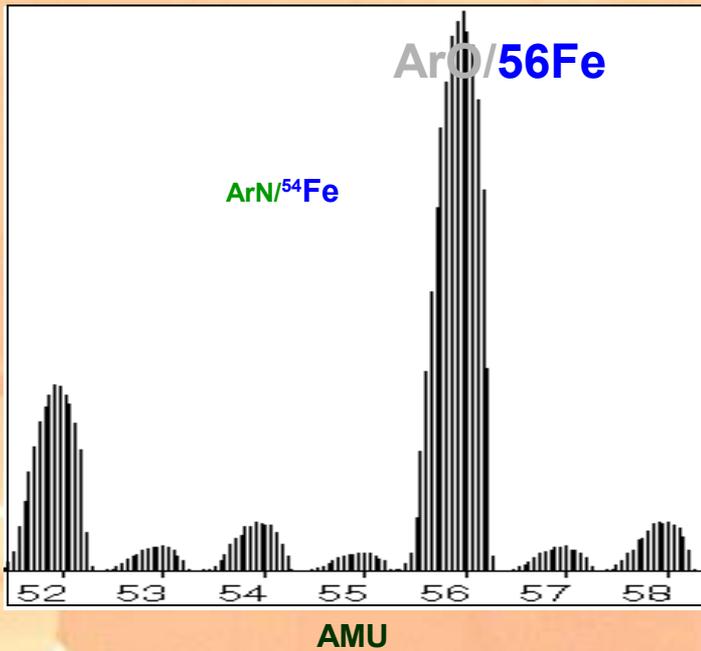
MR
16 μm

LR

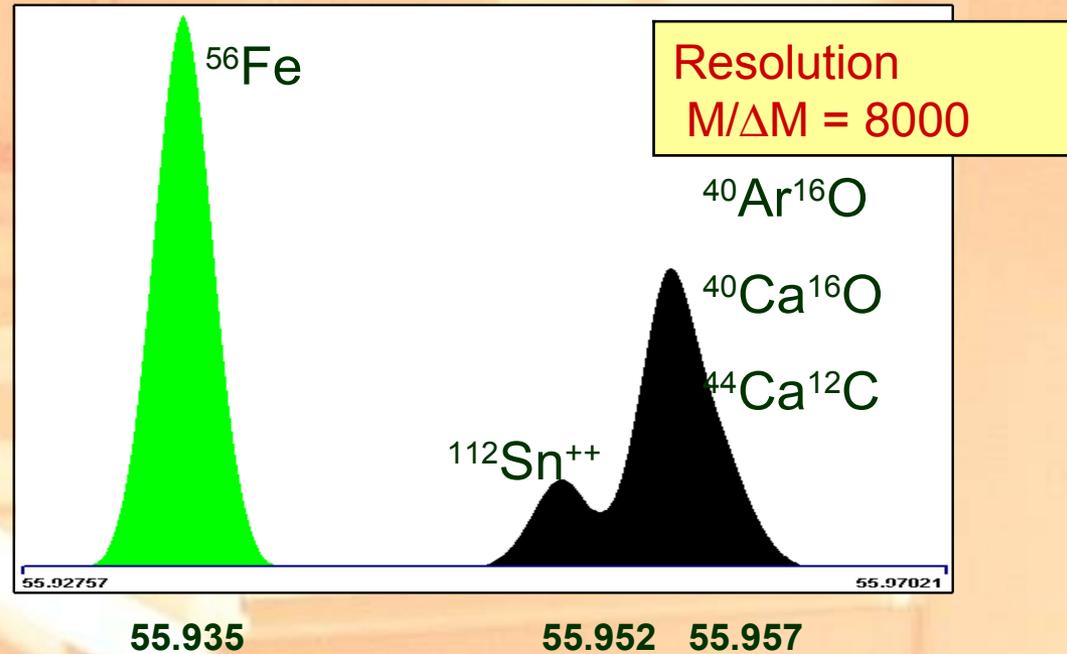
R =
> 300
> 4000
> 10000

HR

Quadripôle ICP-MS



Haute Résolution ICP-MS



Comparaison classique

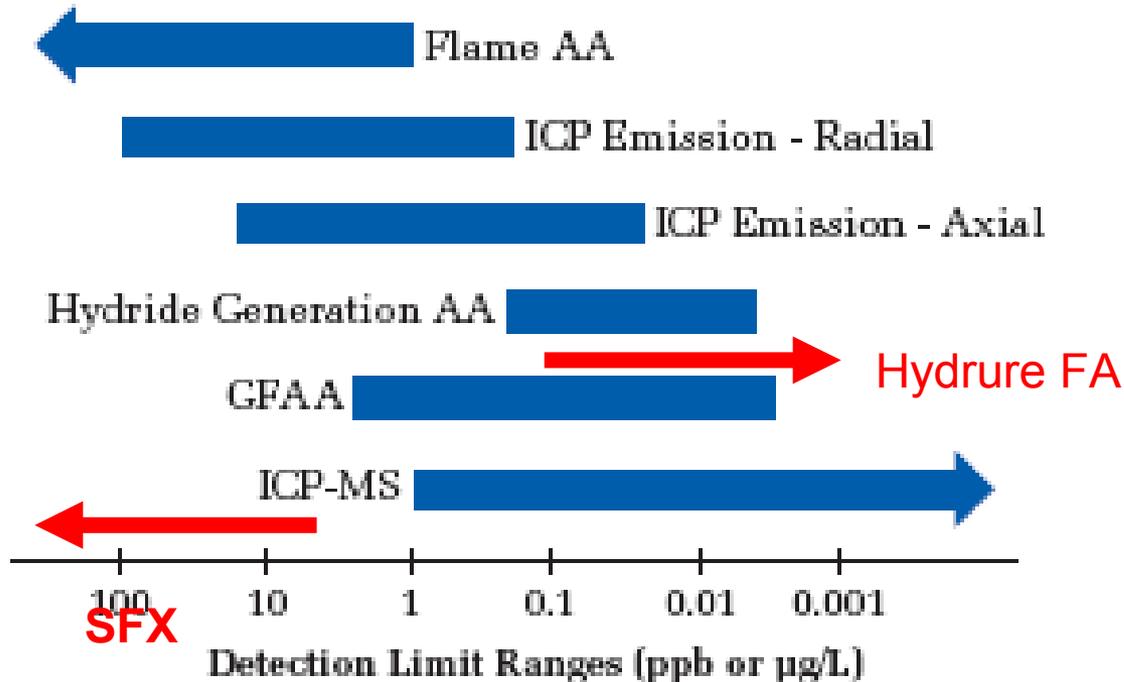


Figure 7. Typical detection limit ranges for the major atomic spectroscopy techniques.

La droite des coûts, des bénéfices et des performances

Performance Analytique? Financière?

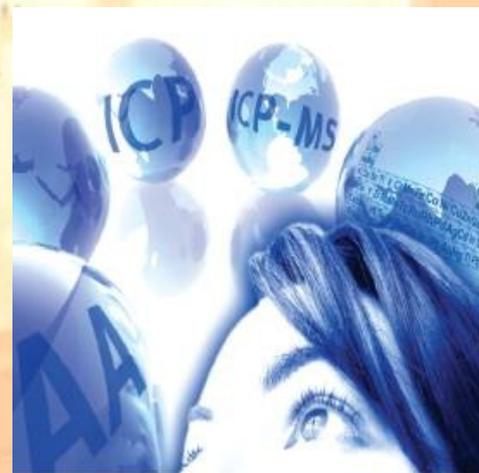
Analyse
monoélémentaire

Analyses
Multiélémentaires

ICE 3000 Series AA

iCAP 6000 Series ICP

X-Series 2 ICP-MS



Investissement

Adapté de Thermo

Quelles performances

- Rythme d'analyse
- Limite de détection
- Coût
 - Investissement
 - Utilisation
 - Personnel (qualification et formation)

Quelles conséquences ont l'évolution des normes REACH

- Adaptation des instruments d'analyse vers les traces
- Adaptation des méthodes d'analyse vers les traces
- Formation du personnel aux traces, élévation de la qualification des opérateurs
- Evolution des laboratoires vers les traces.

Coûts induits

- Investissement
 - Instruments de mesure
 - Laboratoires
 - Formation
- Fonctionnement
 - Eau et réactifs
 - Procédures de décontamination
 - Temps d'analyse. Par exemple, le rinçage est d'autant plus long que la concentration est faible.

Conclusion

- L'évolution des normes REACH va engendrer une révolution dans les laboratoires d'analyse
- L'adaptation fera évoluer la chimie analytique mais sera coûteuse et longue à mettre en place
- Le facteur limitant pourrait être la formation des personnels aux méthodes adéquates

