



Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

Service d'Analyse des Roches et des Minéraux

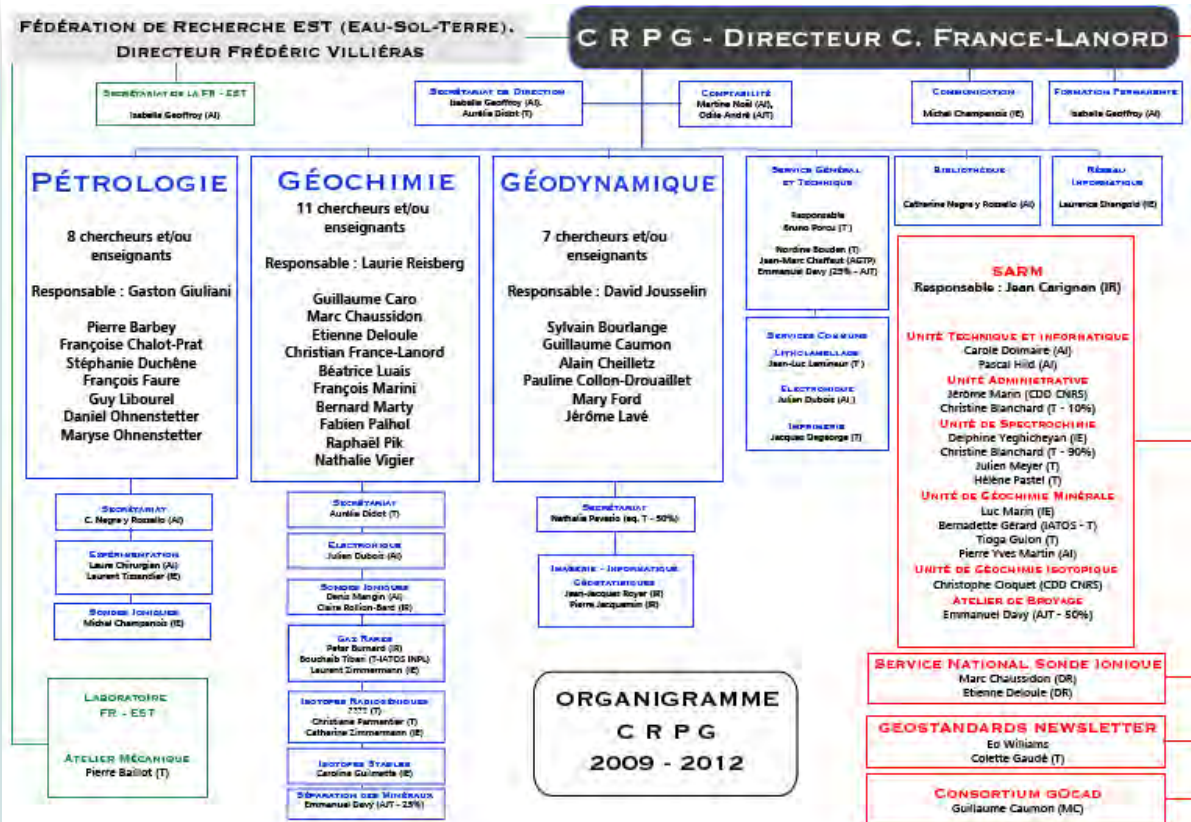


**DES LIMITES DE LA CARACTÉRISATION  
ÉLÉMENTAIRE DANS LES MATÉRIAUX  
AUX CONTACTS ALIMENTAIRES :  
une contrainte scientifique et industrielle (REACH)  
25-26 novembre, IPGParis**



# L'analyse élémentaire en "routine"

**Christophe Cloquet  
SARM-CNRS**



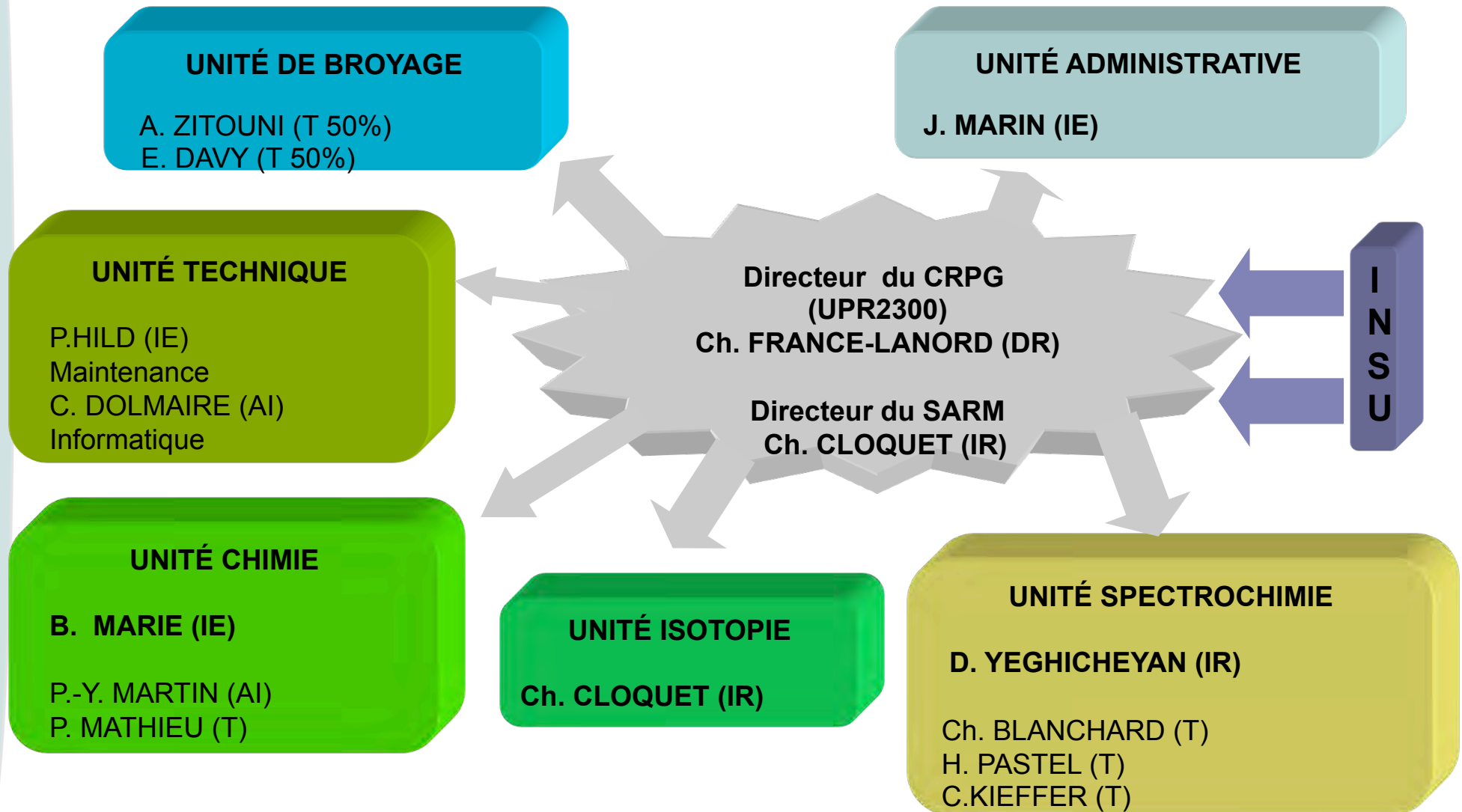
Basé à Vandoeuvre-lès-Nancy dans le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) UMR7358

Le SARM, comme le CRPG font parties de l' Institut des Sciences de l' Univers (INSU) du CNRS

SARM fondé par M. Govindaraju en 1953, Service national du CNRS depuis 1972

<http://helium.cprg.cnrs-nancy.fr/SARM>

## Organigramme du SARM



## Les missions du SARM

- 1) La prestation d'analyse chimique pour la recherche en Sciences de la Terre et de l'Environnement
- 2) Le développement analytique en phase avec les grands projets scientifiques de l'INSU
- 3) La préparation, caractérisation et distribution de matériaux géologiques de référence (géostandards) ainsi que le maintien de la collection des géostandards du CRPG
- 4) L'animation scientifique nationale et internationale autour de l'analyse d'échantillons géologiques et de ses applications





## Préparation des échantillons

### Pesée informatisée



### Fusion alcaline à 980°C



### Matériaux :

- Géologiques (roches, minéraux, minerais, sols, sédiments, aérosols, météorites)
- Environnementaux (Refiom, Refidi)
- Organismes vivants dont végétaux (lichens, algues...)
- Matériaux industriels (verres, céramiques, ciments,..etc)

### Robot distributeur




### Détail de la mise en solution

## Analyses en Spectrochimie

- Eléments majeurs et mineurs par ICP-OES (10)
- Eléments en traces par ICP-MS (43)
- Calibration des instruments et contrôles de la qualité des analyses avec des matériaux de référence géologiques
- Intercalibrations nationales et internationales de matériaux géologiques (GeoPT, atelier Isotrace, CETAMA, IRSID, Euronorm)

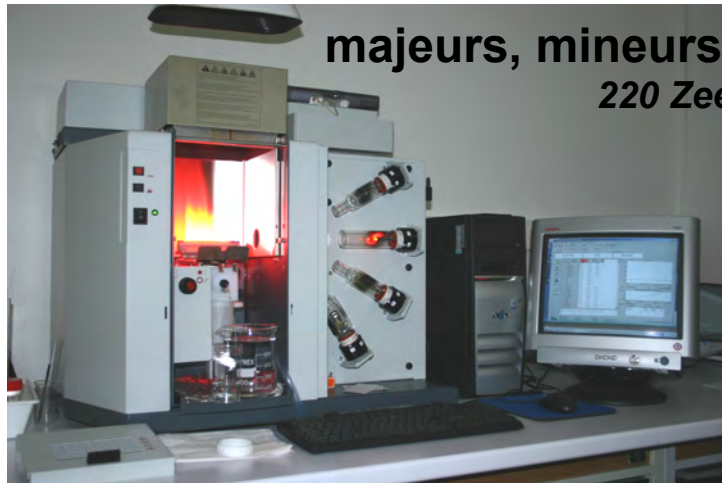
### Service d'Analyse des Roches et des Minéraux

Emission - ICP	
	%
SiO <sub>2</sub>	38.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.88
MnO	0.20
MgO	13.28
CaO	13.80
Na <sub>2</sub> O	3.05
K <sub>2</sub> O	1.40
TiO <sub>2</sub>	2.60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.04
Perte au Feu	3.00
Total	99.65



## Analyses en Chimie

majeurs, mineurs et traces  
*220 Zeeman Varian*



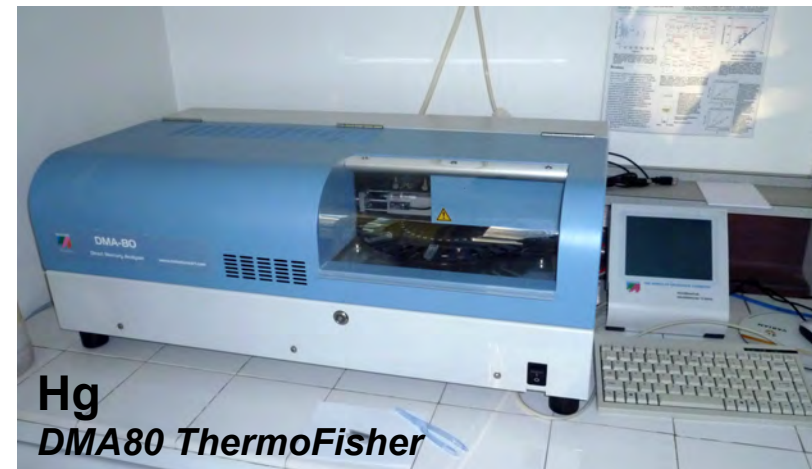
C et S total  
*SC-144 LECO*



Cl, F



Hg  
*DMA80 ThermoFisher*



mais aussi FeO, Se, B....



## Analyses en Isotopie

**Neptune Plus**  
*ThermoFisher*



**Triton Plus**  
*ThermoFisher*



Systemes classiques en géochimie isotopique Pb, Sr, Nd  
Utilisation des instruments du CRPG





Centre de **R**echerches **P**étrographiques et **G**éochimiques

Service d' **A**nalyse des **R**oches et des **M**inéraux

# **Minéralisation par Fusion alcaline**

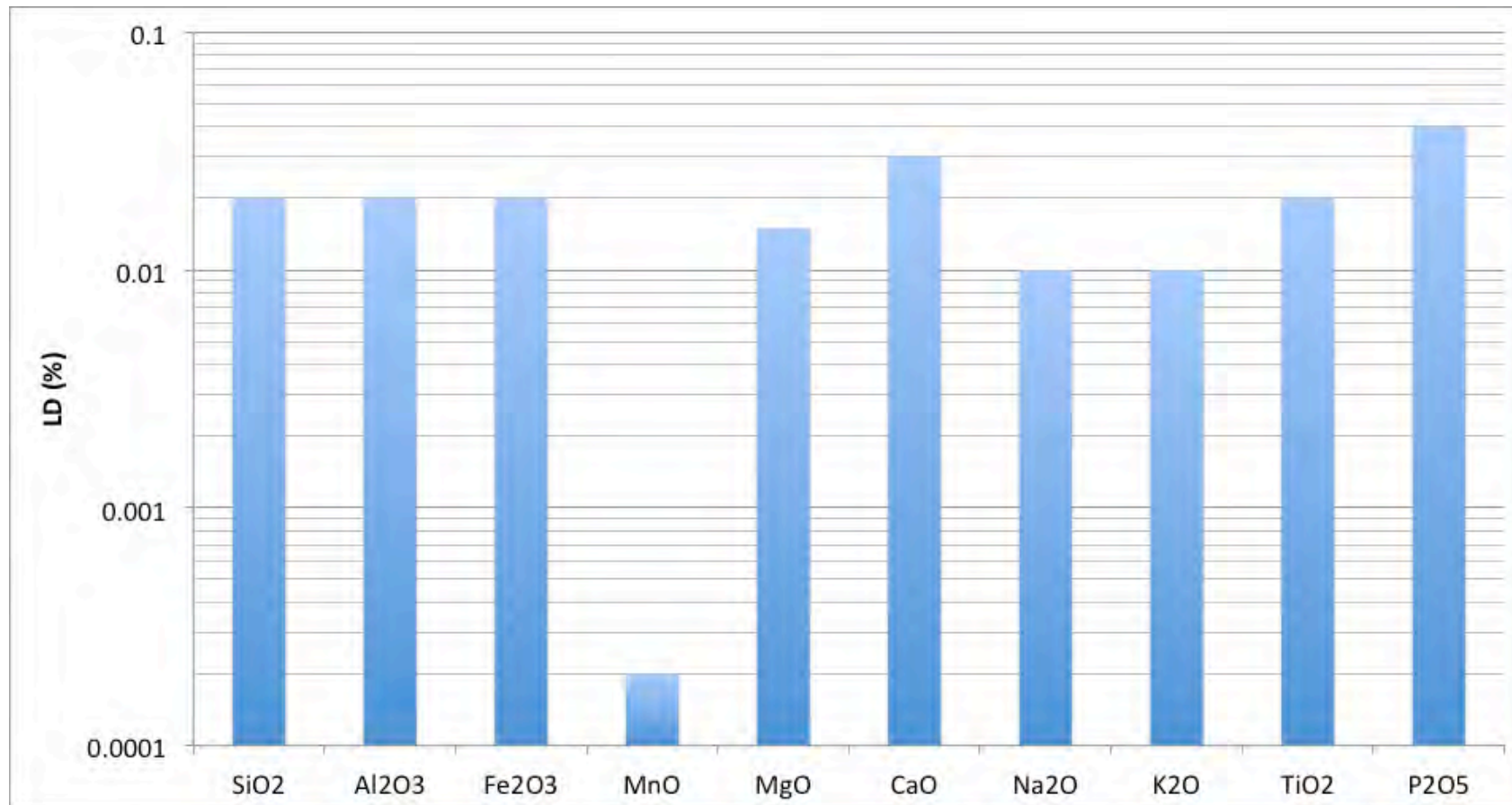


## Traitement des échantillons

- porphyrisation à  $> 80 \mu\text{m}$
- prise d'essai de 300 mg pour la détermination de la Perte au Feu
- prise d'essai de 100-200 mg pour la fusion alcaline
- préparation des échantillons de calibration avec la série
- utilisation de contrôles qualités spécifiques avec les matériaux de référence CRM 313, autre quartz interne, granites....
- validation des analyses si le bilan massique égal  $100 \pm 1,5\%$ , si les contrôles qualités sont validés et blancs de préparations négligeables.

## Limite de détermination

LD calculée selon la formule :  $LD = \text{moyenne} + 6 \cdot \text{écart type}$  (n=100)



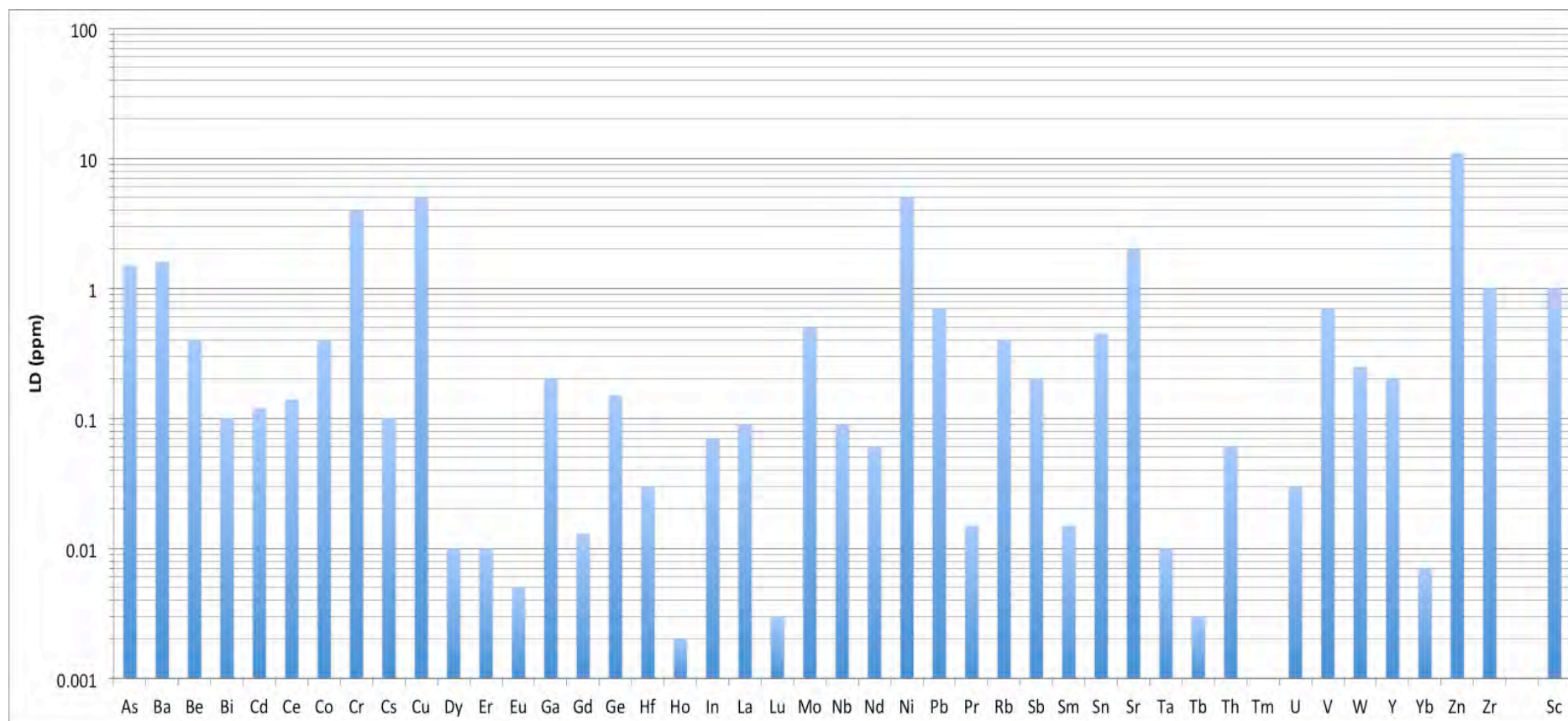
Variation sur 2 ordre de grandeur de 0,0002 pour MnO à 0,03 % pour P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Médiane = 0,02%



## Limite de détermination

LD calculée selon la formule :  $LD = \text{moyenne} + 6 \cdot \text{écart type}$  (n=100)



Variation sur 4 ordre de grandeur de 0,001ppm pour Tm à 11 ppm pour Zn

Médiane = 0,13 ppm



## Incertitudes

Incertitudes associées  $> 25 \%$  quand les concentrations sont proches de la LD

et varie entre  $< 15\%$  et  $< 1\%$  en fonction de la teneur dans l'échantillon

Dans des conditions "idéales" en "routine" tous les éléments ont des LD inférieurs à  $5 \%$



Centre de **R**echerches **P**éetrographiques et **G**éochimiques

Service d' **A**nalyse des **R**oches et des **M**inéraux

# **Minéralisation par attaque acide**



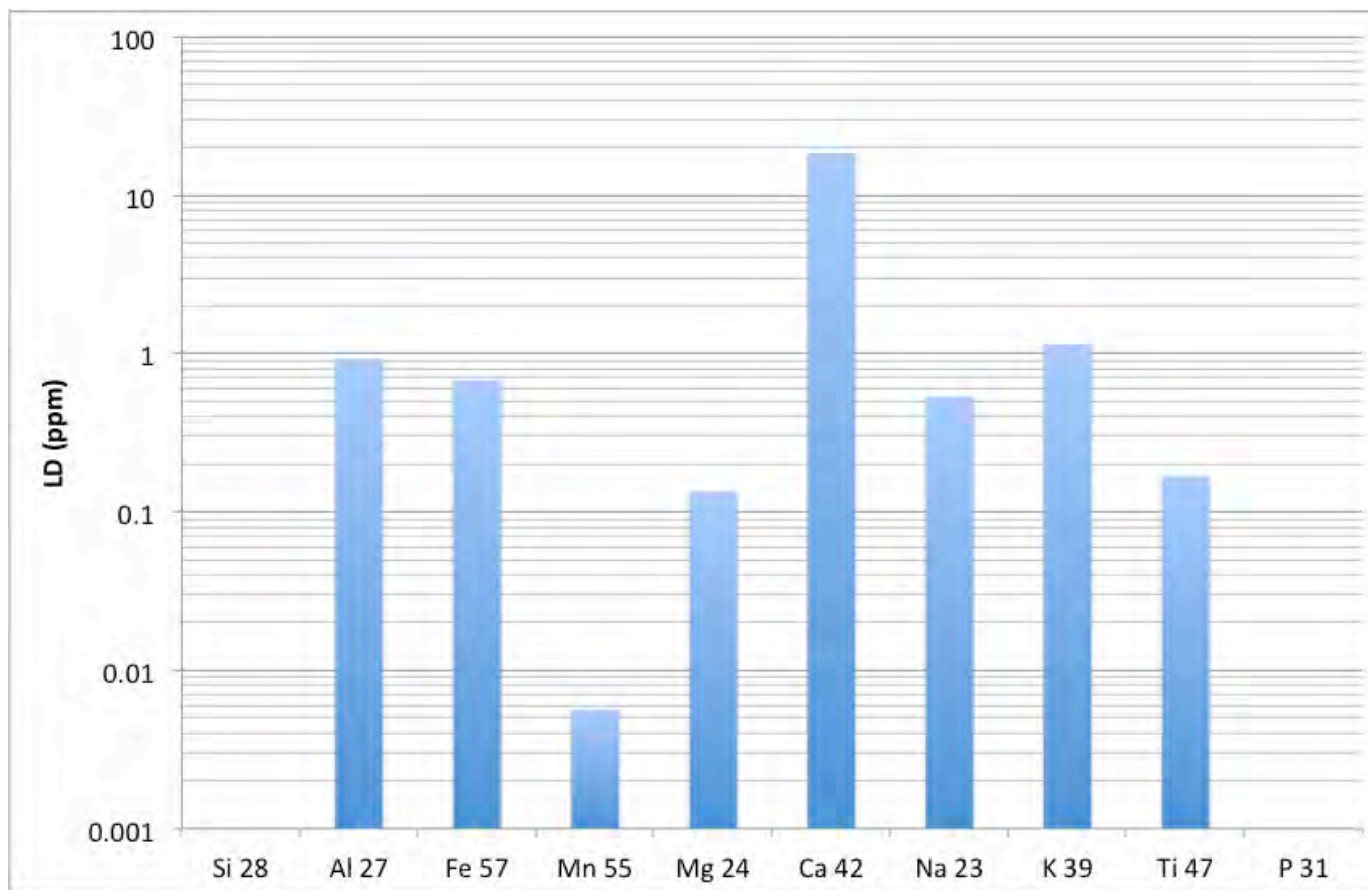


## Traitement des échantillons

- porphyrisation, poudre > à 80  $\mu\text{m}$
- prise d'essai de 200 mg pour minéralisation sur plaque; 2,5 ml HF concentré (28M) +0,5 ml  $\text{HNO}_3$  concentré (15 M)
- dilution dans  $\text{HNO}_3$  dilué (0,5 M)
- Mesure sur ICP-MS et ICP-OES
- utilisation de contrôles qualités spécifiques avec les matériaux de référence CRM 313, autre quartz interne, granites....
- validation des analyses si les contrôles qualités sont validés

## Limite de détermination

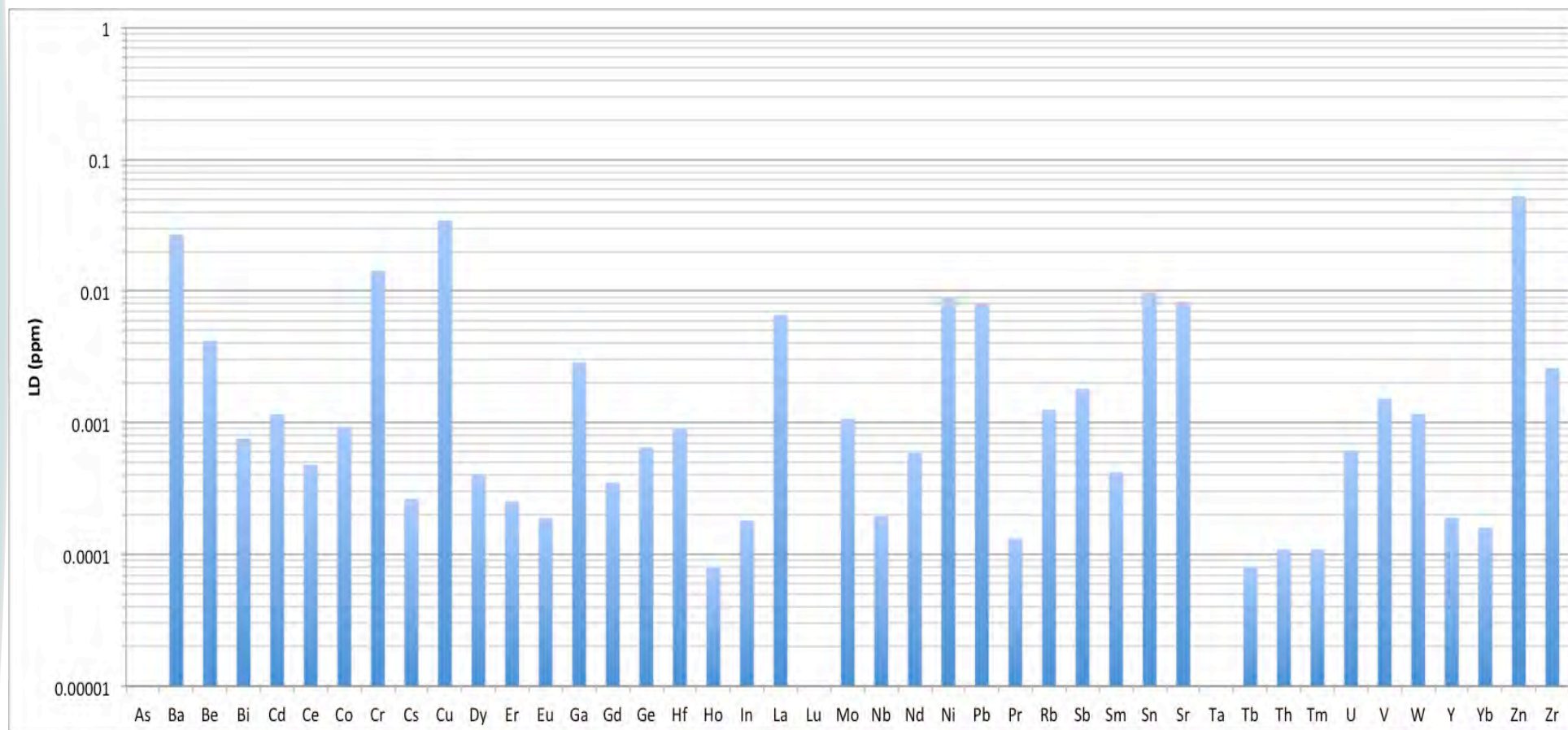
LD calculée selon la formule :  $LD = \text{moyenne} + 6 \cdot \text{écart type}$  (n=8 blancs attaque)



Variation sur 3 ordre de grandeur de 0,005 ppm pour Mn à 20 ppm pour Ca  
Médiane = 0,6 ppm

## Limite de détermination

LD calculée selon la formule :  $LD = \text{moyenne} + 6 \cdot \text{écart type}$  (n=8 blancs attaque)

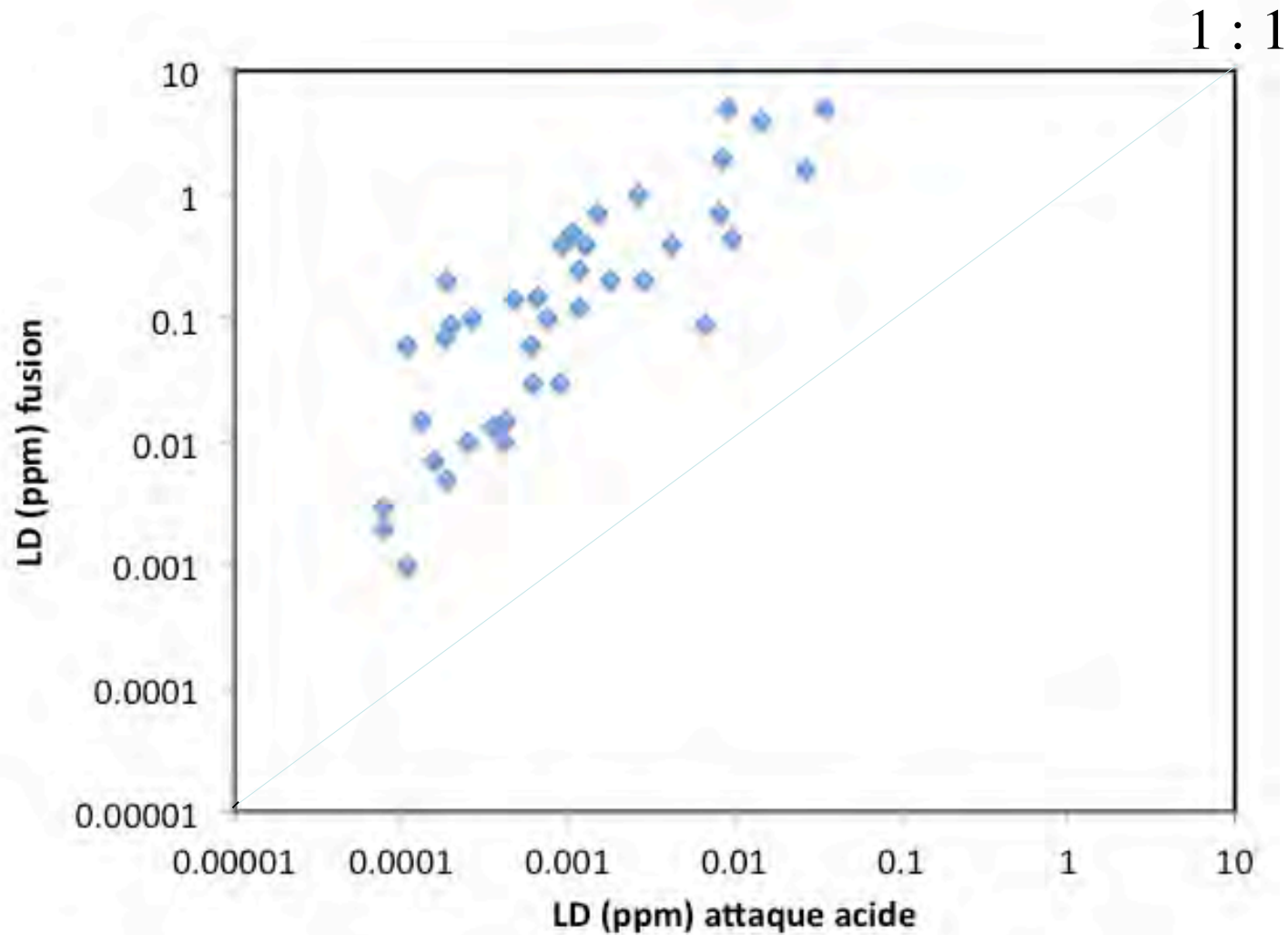


Variation sur 3-4 ordre de grandeur de 0,0001ppm pour Ho et Tb à 0,05 ppm pour Zn

Médiane = 0,0008 ppm

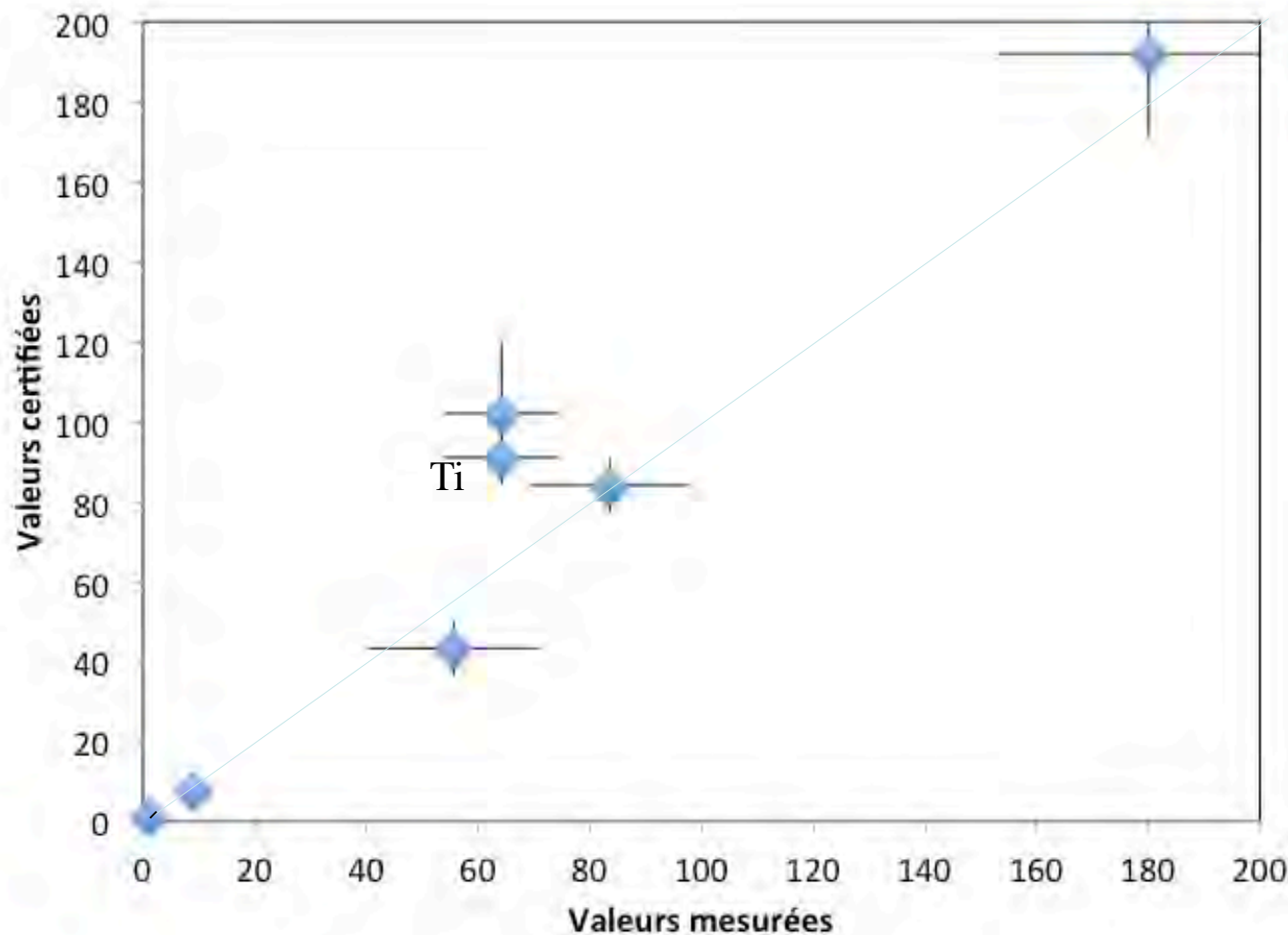


## Comparaison des "Limite de détermination"



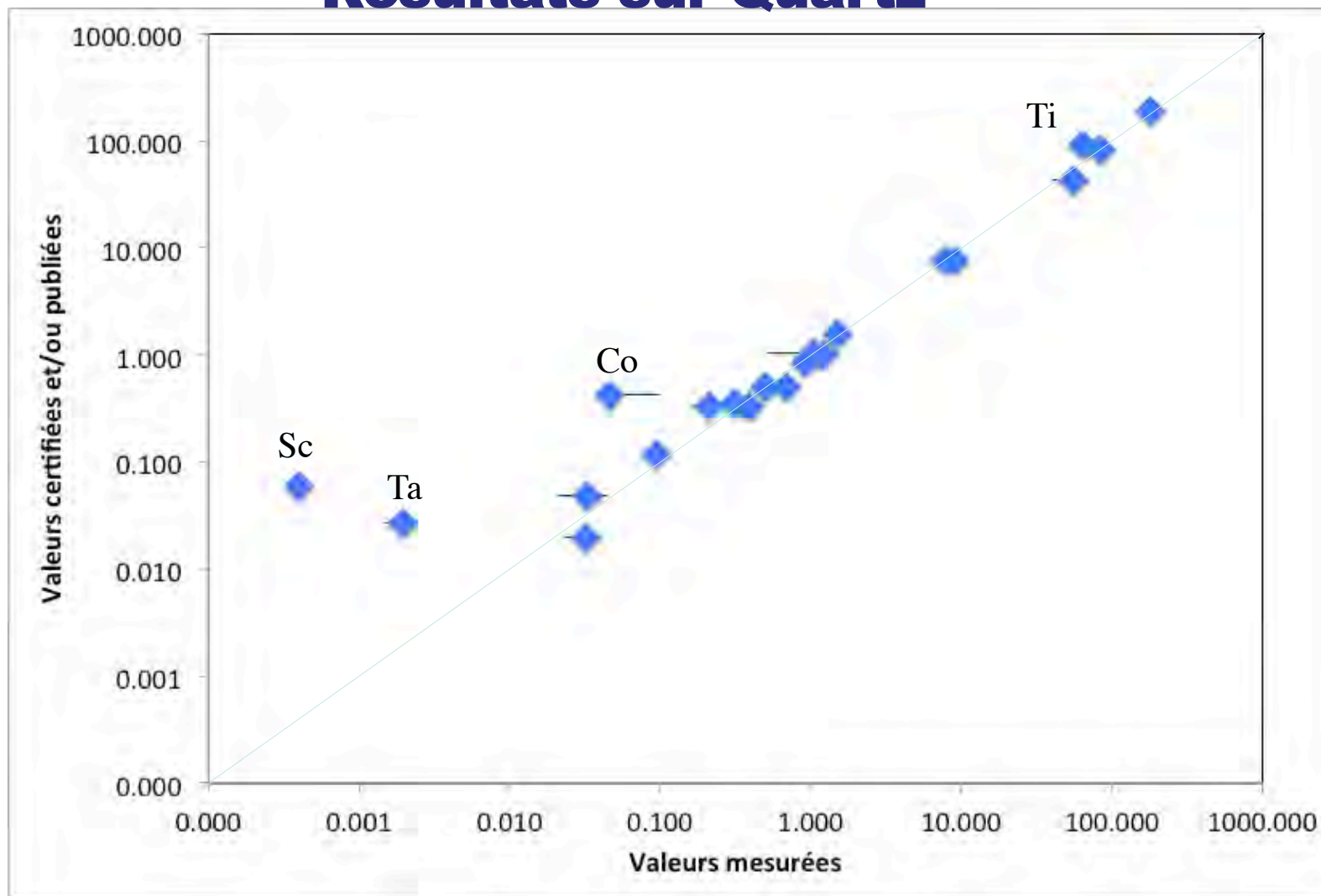
Ecart d'un ordre de grandeur environ mais perte du bilan (pas de  $\text{SiO}_2$ ) par attaque acide

## Comparaison des "Limite de détermination"



Bon accord entre valeurs mesurées et valeurs certifiées sauf Ti mais différentes valeurs (hétérogénéité ?) car même valeur par ICP-MS et ICP-OES

## Résultats sur Quartz



Plupart des éléments OK, Sc accord OES et MS différence avec littérature comme Ta et Co (plus faible) interférences, matrice...



Centre de **R**echerches **P**éetrographiques et **G**éochimiques

Service d' **A**nalyse des **R**oches et des **M**inéraux

# **Analyses de lixiviation**

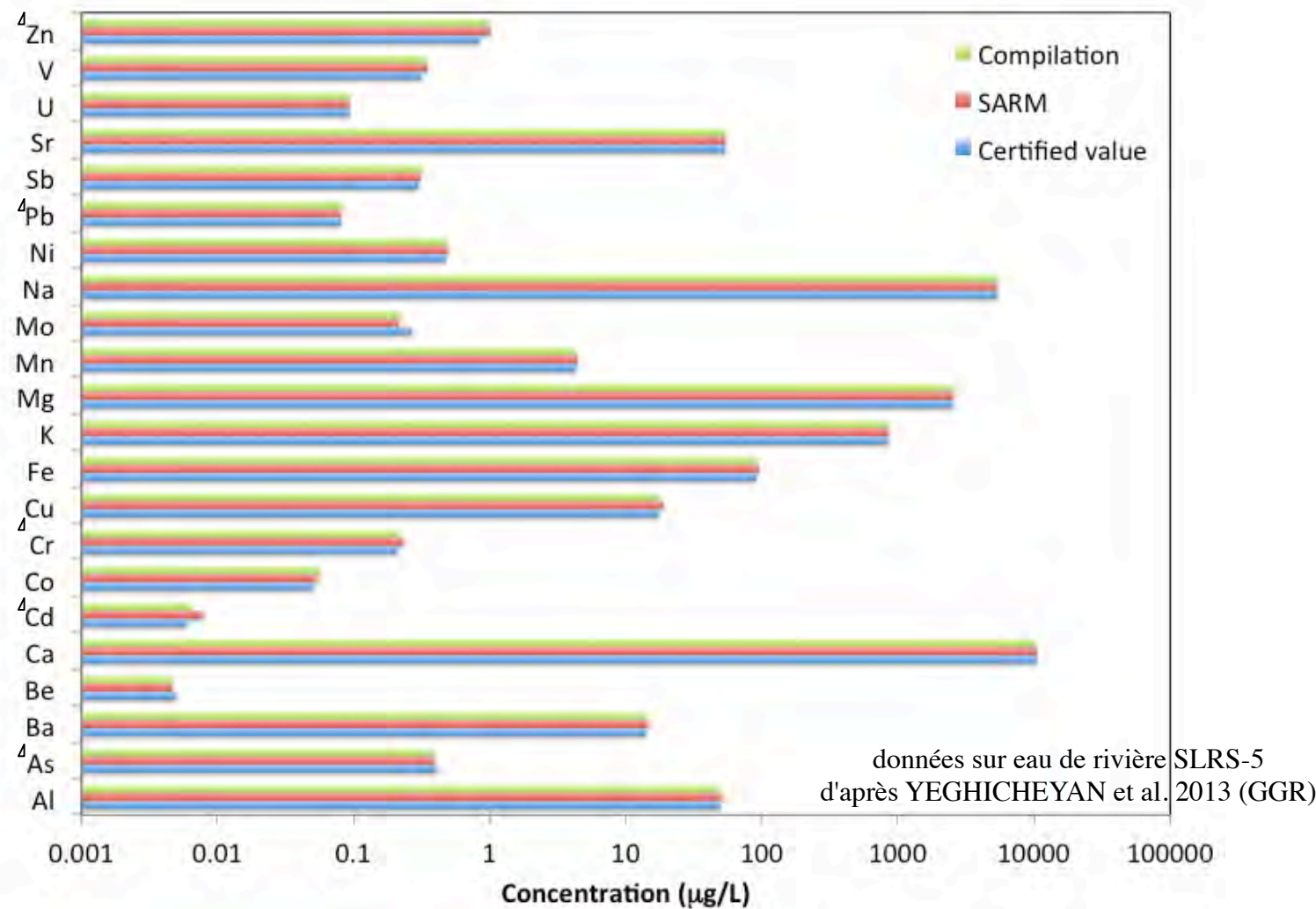


## Traitement des échantillons

- besoin de 2 à 5 ml, milieu légèrement acide ( $\text{HNO}_3$ )
- Mesure sur ICP-MS (et ICP-OES)
- utilisation de contrôles qualités spécifiques, eau naturelles (SLRS-5) ou dopées....
- validation des analyses si les contrôles qualités sont validés
- Possibilité de pré-concentration par évaporation (suivant la matrice)



## Lixiviation



Excellente justesse, capacité de mesurer des concentrations relativement faibles en solution incluant éléments toxiques pour l'homme.





## Conclusion

- Verres de bouteilles, archéologiques, volcaniques, de synthèses, de vitraux...., cristaux
- Nouveaux instruments plus sensibles, pour de meilleures justesses et précisions
- Aménagements dans le laboratoire pour optimisation des limites de déterminations
- Pour toute analyse "spécifique" (poids plus faible, matrice particulière...), entente préalable avec le SARM, essais réalisés si à la limite de la faisabilité.

<http://helium.crpg.cnrs-nancy.fr/SARM/index.html>



Service d'Analyse  
des Roches  
et des Minéraux

[Le CNRS](#) | [Accueil CNRS](#) | [Autres sites CNRS](#)



**CRPG**  
centre de recherches  
pétrographiques  
et géochimiques



Présentation

Analyses

Matériaux de référence



### Présentation du laboratoire



#### Expertise - Efficacité

Le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du CNRS est un laboratoire de service à la recherche qui fait partie du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG).

Le Service fut fondé en 1972 pour mettre le potentiel analytique du CRPG à la disposition de la communauté géochimique nationale. Le SARM est aujourd'hui un important service à la recherche de l'INSU et dispose d'une quinzaine de techniciens et ingénieurs. Le SARM possède une capacité analytique de plus de 6000 échantillons par année. Plus de 60 éléments différents peuvent être analysés dans ses laboratoires.

Il est composé de :

- trois unités de laboratoire (1- unité de Spectrochimie, 2-unité de Chimie Minérale, 3-unité de Géochimie Isotopique),



#### ! A noter

#### Horaires du service clientèle

Lundi au Jeudi	8h-12h 13h-16h30
Vendredi	8h-12h 13h-15h

#### SARM

15, Rue Notre Dame des  
Pauvres  
BP20  
54 501 VANDOEUVRE-  
LES-NANCY Cedex  
FRANCE  
Tél.:33.(0)3.83.59.42.41

Devis en ligne



## Coordonnées



Nous envoyer un mail ([rocanalyse@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:rocanalyse@crpg.cnrs-nancy.fr))

Adresse: 15, Rue Notre Dame des Pauvres

BP20

54 501 VANDOEUVRE-LES-NANCY Cedex

FRANCE

Tél.: 33.(0)3.83.59.42.41

Fax.: 33.(0)3.83.51.17.98



Venir nous voir : Google Maps ou Plan





Centre de **R**echerches **P**éetrographiques et **G**éochimiques

Service d' **A**nalyse des **R**oches et des **M**inéraux

**MERCI de votre attention**