



Vaporisation ElectroThermale (ETV) – ICP/MS ou ICP/AES : une nouvelle méthode de spéciation directe des métaux et métalloïdes dans les matrices solides

Jérôme FRAYRET

*Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS,
IPREM UMR 5254, LCABIE,
2 avenue Pierre Angot 64053 PAU Cedex 09, France*

Pourquoi l'analyse directe de solides par ETV ?

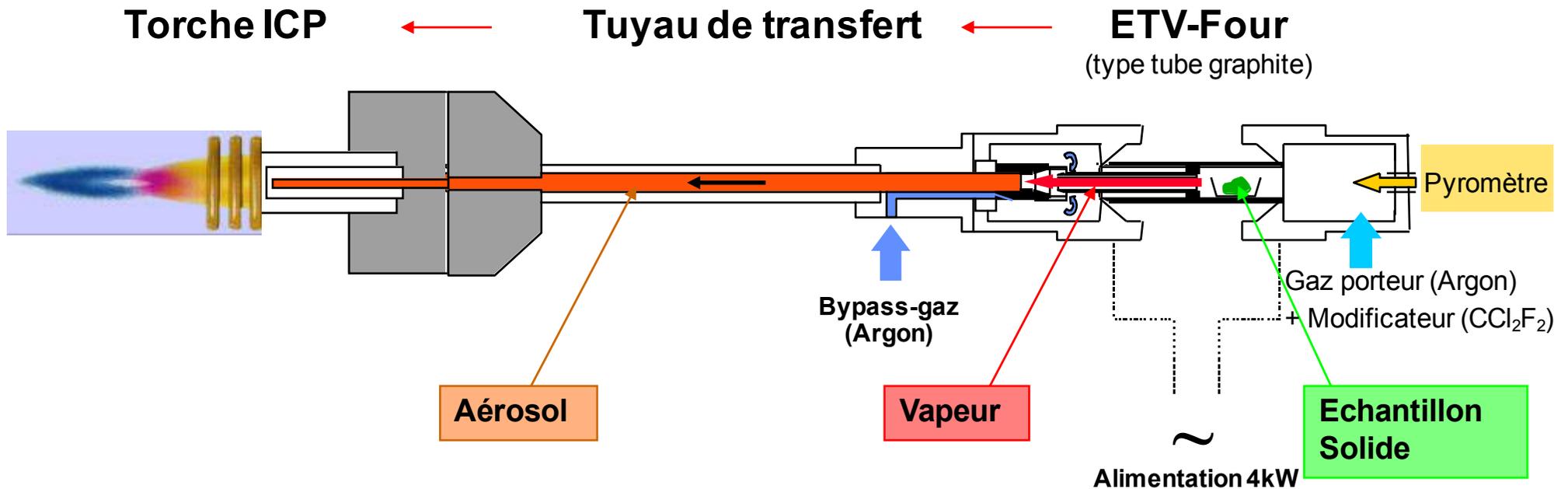
Aucune minéralisation nécessaire :

- gain de temps significatif
- pas de réactifs (contamination)
- manipulation aisée et moins dangereuse (utilisation d'acides concentrés)
- pas de perte d'élément volatil durant la décomposition
- pas de facteur de dilution : gain en sensibilité
- bonnes limites de détection par introduction directe et complète de l'échantillon
- temps d'analyse très court (<2 minutes)

Faible quantité d'échantillon nécessaire (<1 mg)

- Etape de préparation de l'échantillon importante
- homogénéité parfaite de l'échantillon
- nécessité d'une pesée de précision (de l'ordre du μg)

ETV – Principe de fonctionnement

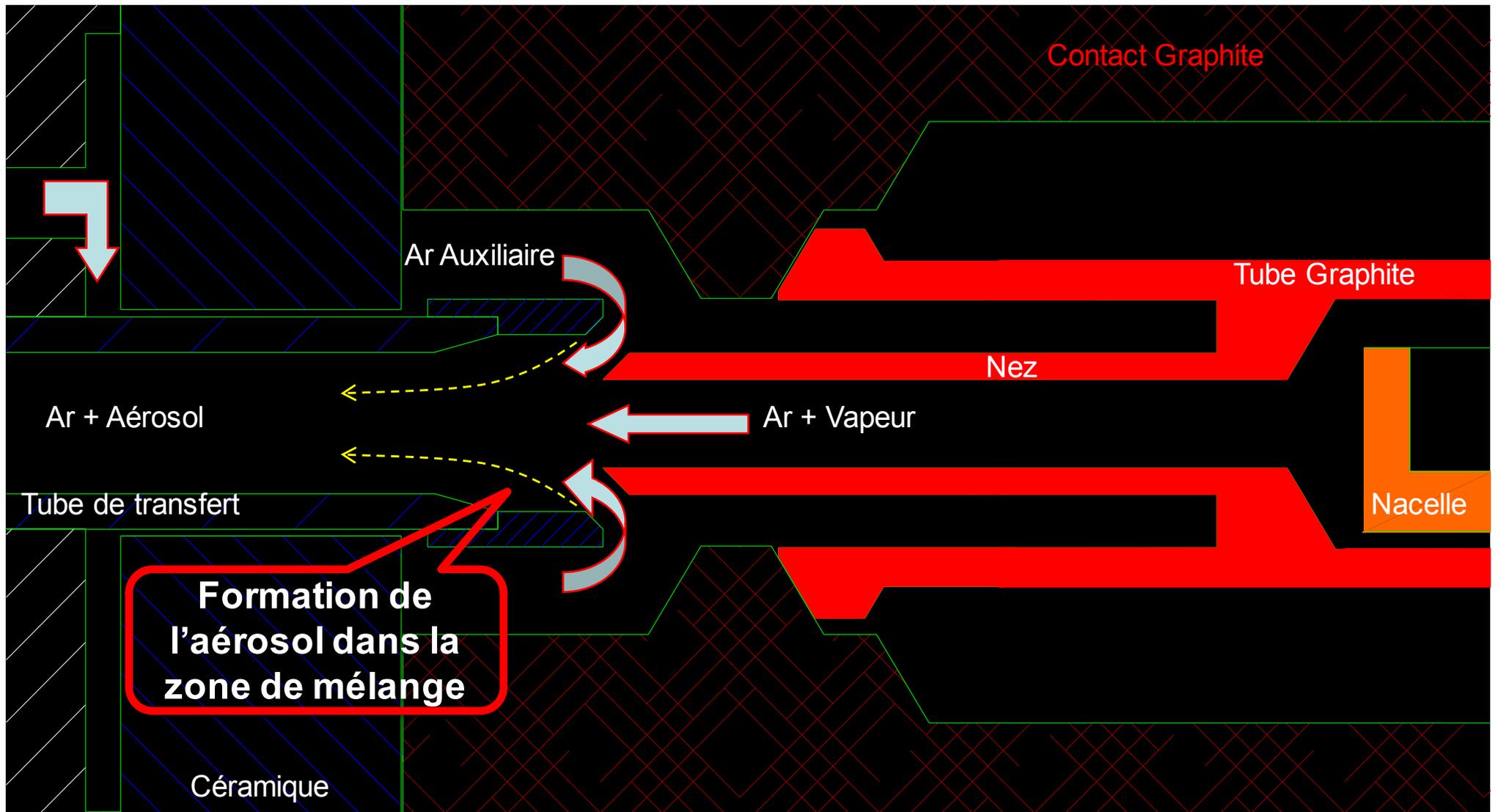


couplage à une torche ICP

Connexion directe avec tuyau flexible PTFE ou tube céramique rigide

- Procédure:
- Peser l'échantillon solide dans une nacelle en graphite
 - vaporiser dans le tube en graphite
 - conversion en aérosol sec
 - transport sans perte au plasma ICP
 - excitation et intégration des signaux transitoires

ETV - Formation de l'aérosol



Efficacité de transport optimale (80-100%)

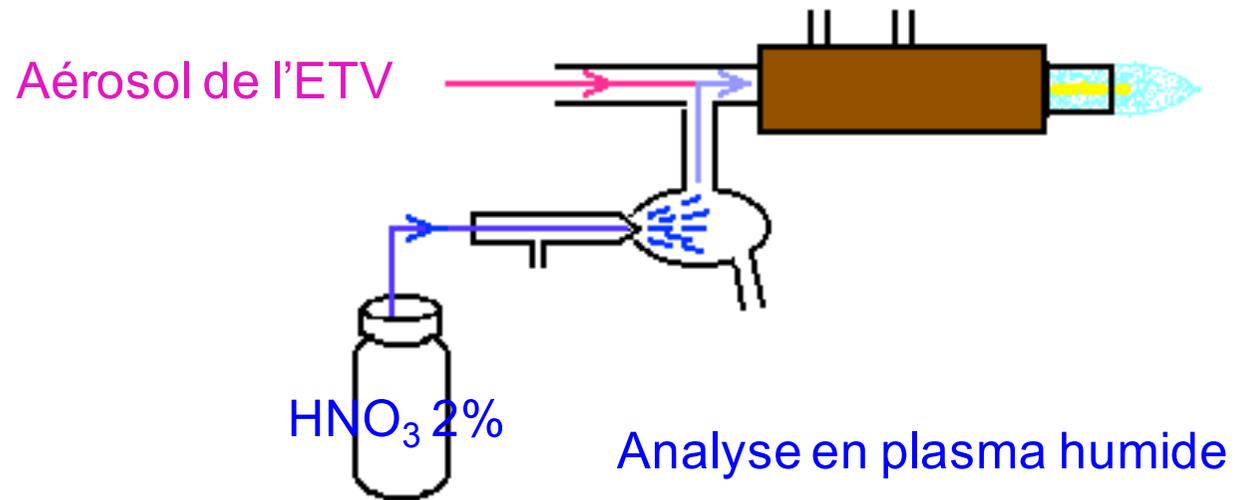
Limites de détection en ETV ICP-OES

- Déterminé par ETV ICP-OES
- Déterminé par ETV ICP-OES, Autres paramètres nécessaires
- Non encore déterminé
- Détection impossible avec l'instrumentation actuelle

Limites de détection en **ng/g (ppb)**
(calculées comme 3 fois l'écart-type du blanc, 100 mg d'échantillon)

H																	He				
Li 5	Be 1															B 30	C	N	O	F	Ne
Na 10	Mg 0.1															Al 10	Si 50	P 20	S 30	Cl	Ar
K 10	Ca 1	Sc 1	Ti 2	V 2	Cr 5	Mn 1	Fe 2	Co 2	Ni 5	Cu 2	Zn 1	Ga 5	Ge 50	As 20	Se 20	Br	Kr				
Rb	Sr 1	Y 1	Zr 1	Nb 5	Mo 10	Tc	Ru 20	Rh 5	Pd	Ag 10	Cd 5	In 30	Sn 10	Sb 50	Te 20	I	Xe				
Cs	Ba 1	La 1	Hf 1	Ta 10	W 10	Re 5	Os	Ir	Pt	Au 50	Hg 100	Tl 30	Pb 10	Bi 5	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Rf	Db																	
			Ce 5	Pr 10	Nd 5	Pm	Sm 5	Eu 5	Gd 5	Tb	Dy 5	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
			Th 5	Pa	U 10	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Dispositif expérimental



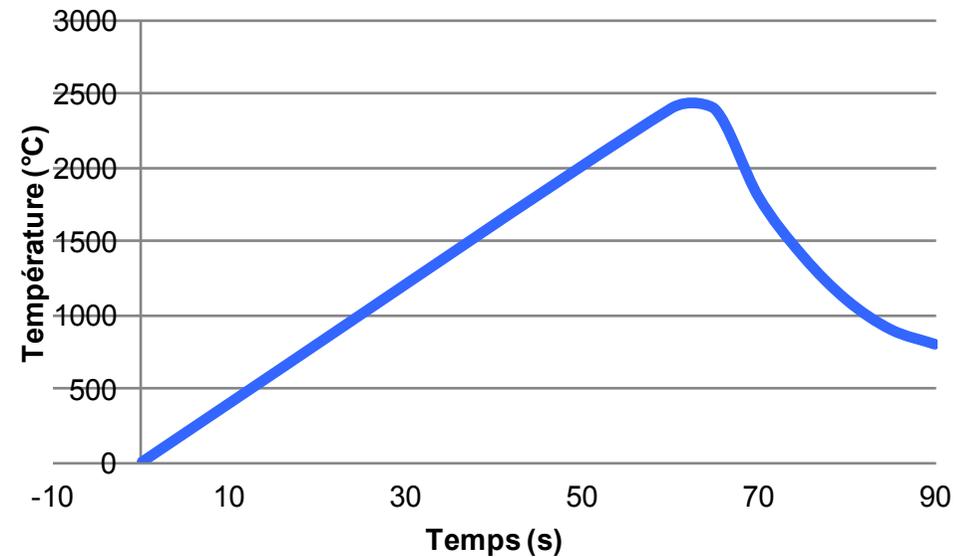
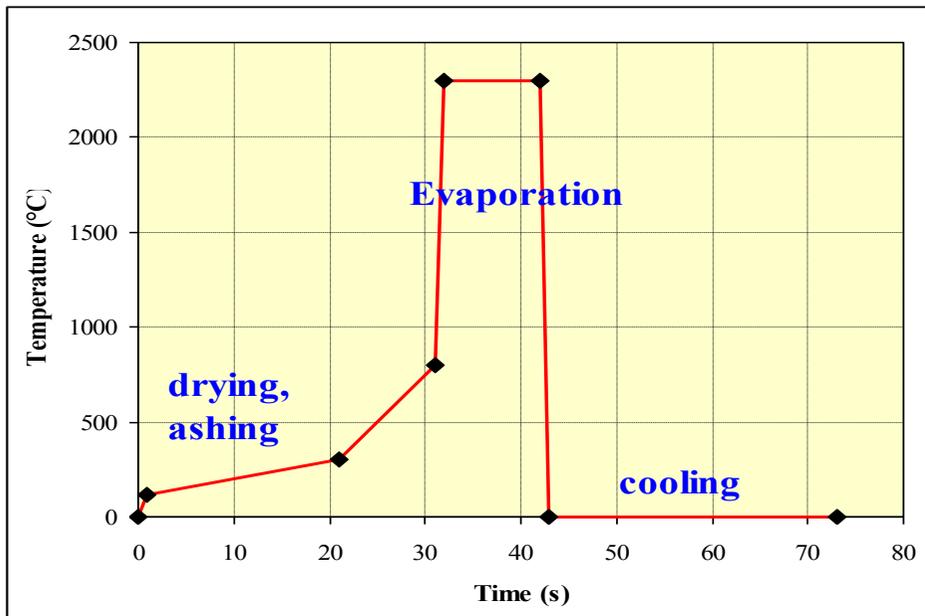
ETV Spectral Systems 4000-c



ICP/AES Jobin Yvon Activa-M
Puissance plasma : 1200W

Programme de température

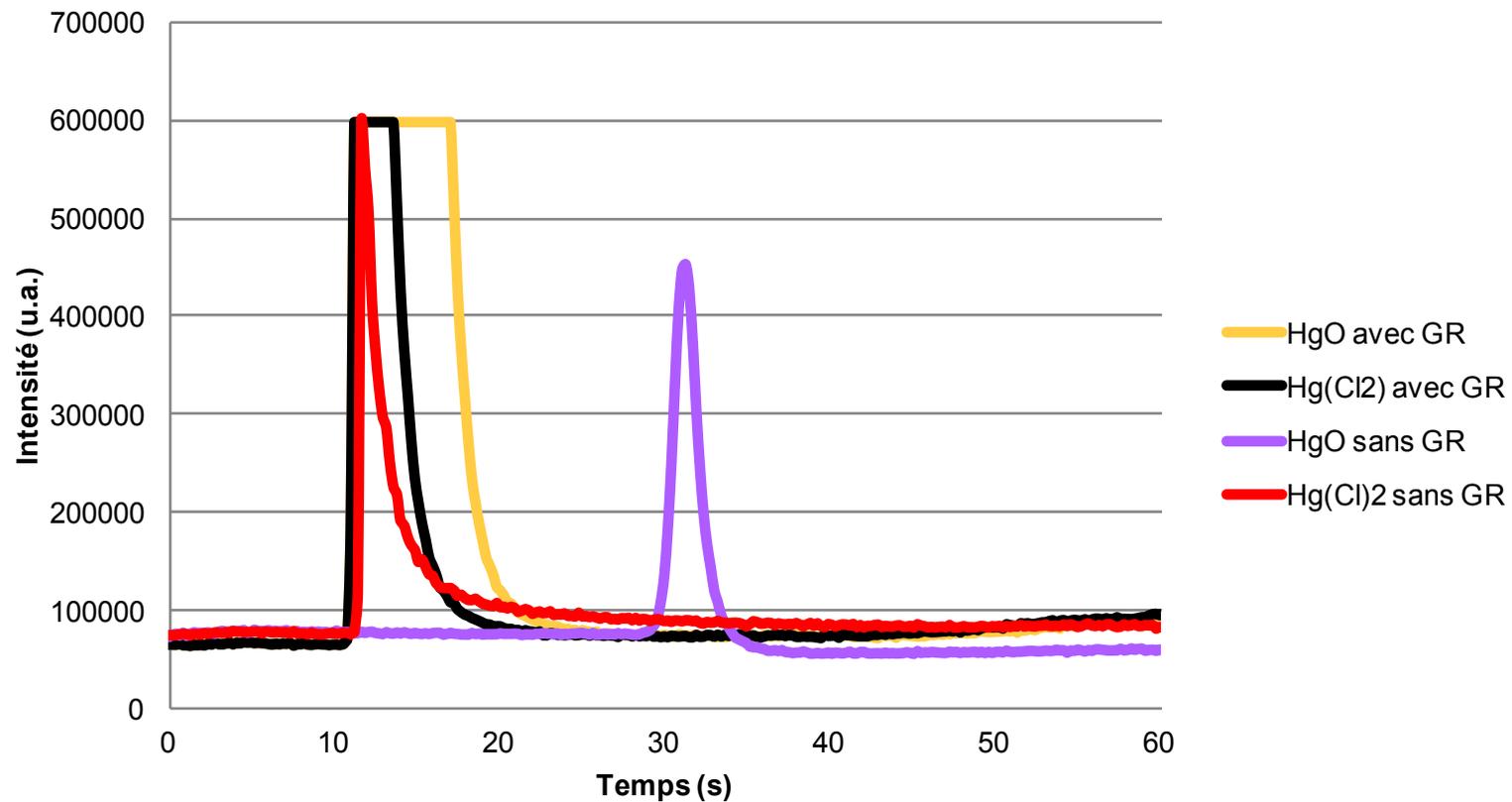
Programme de température classique
pour une analyse en total en ETV



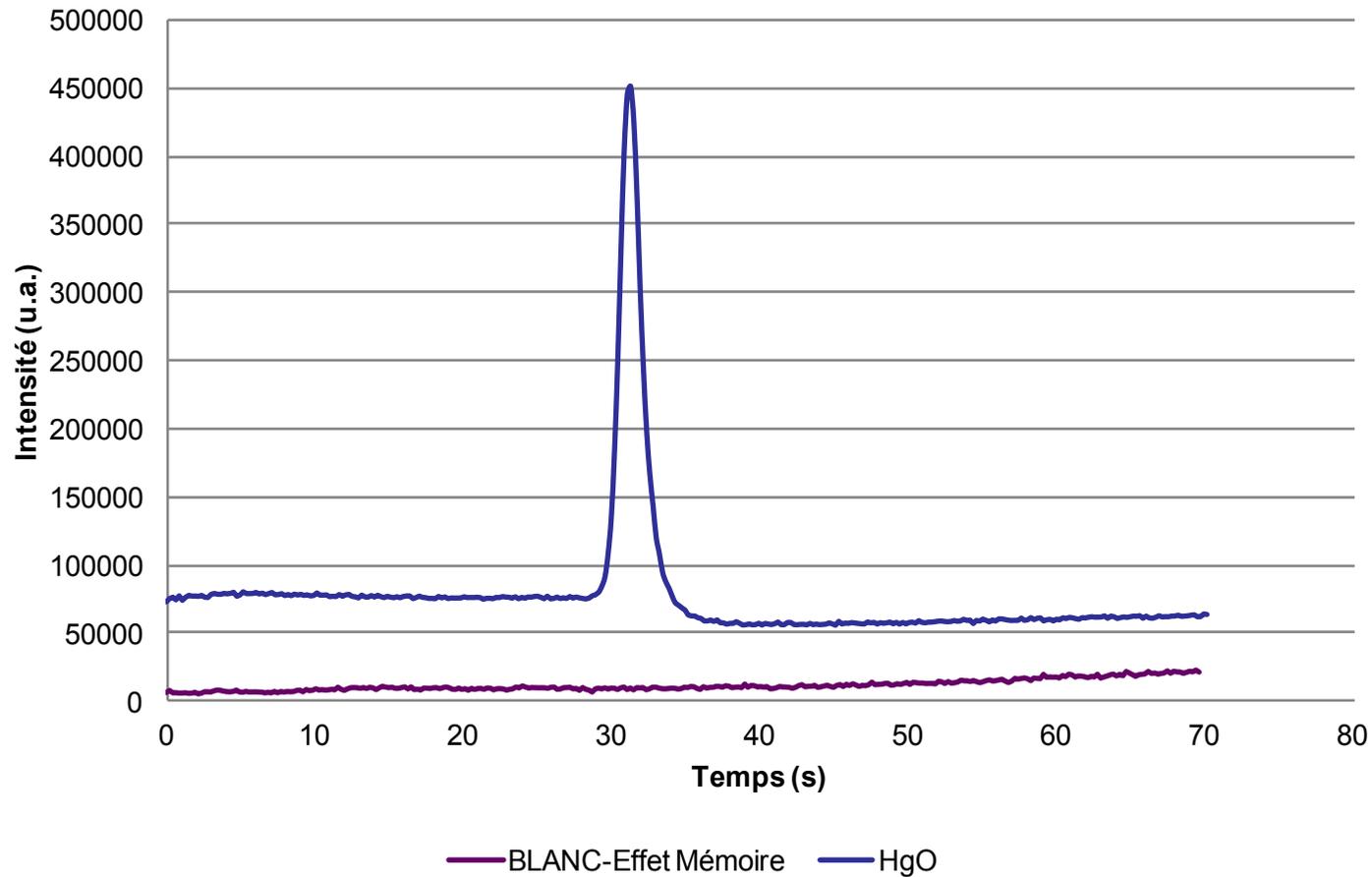
Programme de température modifié
pour une analyse de spéciation en ETV

Influence du gaz de réaction

- Analyse de sels purs de HgCl_2 et HgO
- Vaporisation des poudres en présence ou absence de gaz de réaction (GR) CF_2Cl_2



Effet mémoire



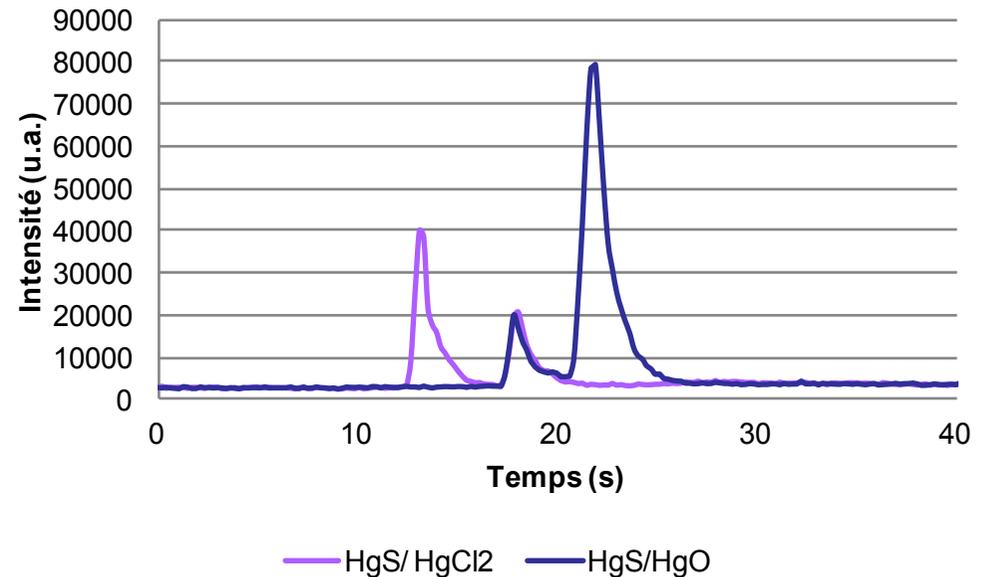
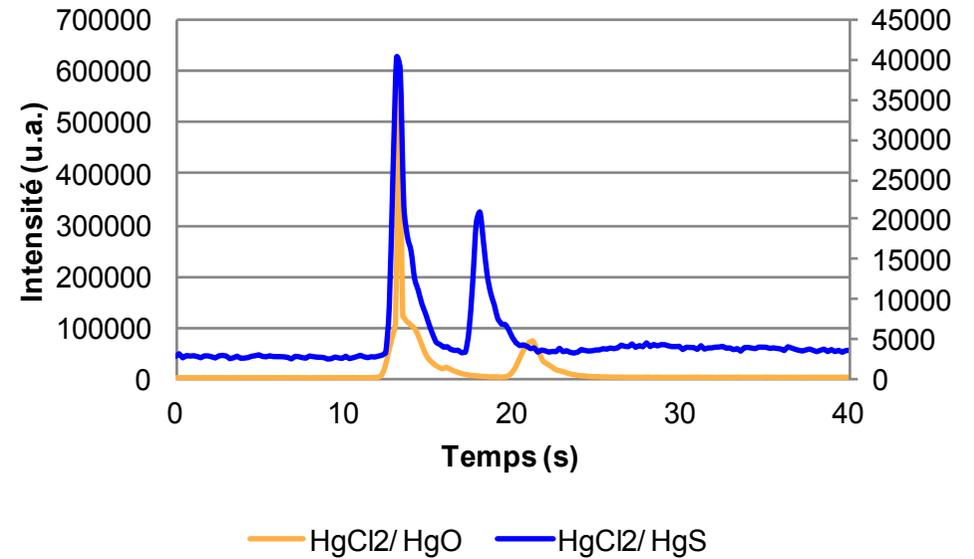
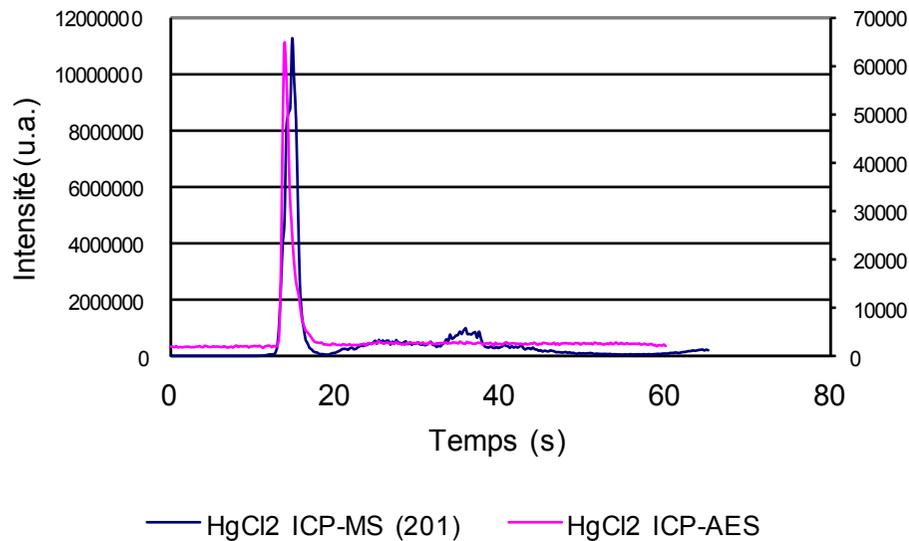
Pas d'effet mémoire après une analyse « classique »

Problème de contamination dans les cas suivants:

- saturation du signal
- dépôts de graphite contaminé sur les parois du tube en PTFE
- nacelle poreuse

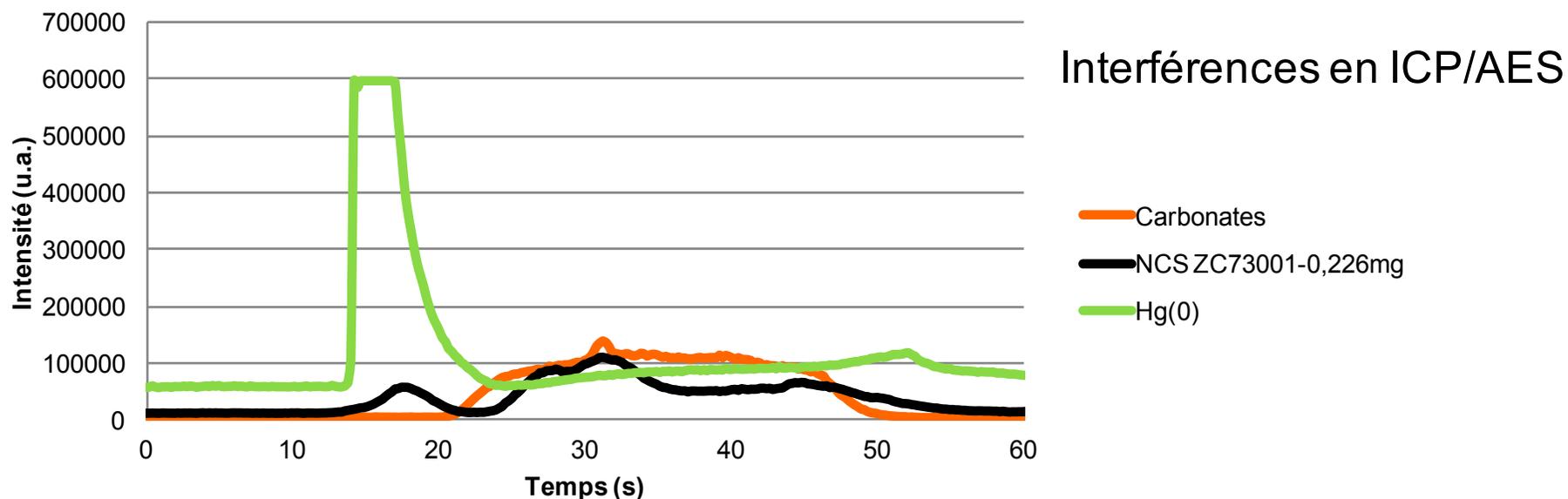
Spéciation du Mercure par ETV-ICP/AES

- Mélanges de sels de Mercure : Hg (II) :
 - HgCl₂
 - HgO
 - HgS

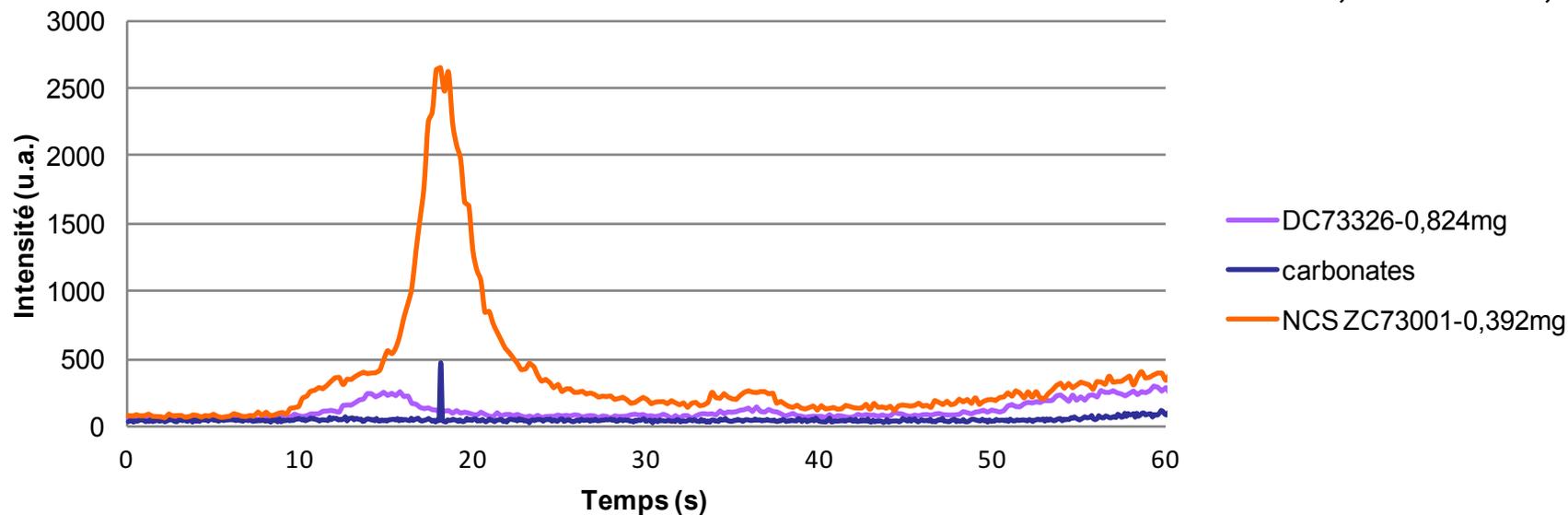


Reproductibilité des mesures effectuées par ETV-ICP/AES et ETV-ICP/MS

Résolution des interférences



Les carbonates interfèrent sur le mercure aux raies d'émission à 253,95 et 194,16nm

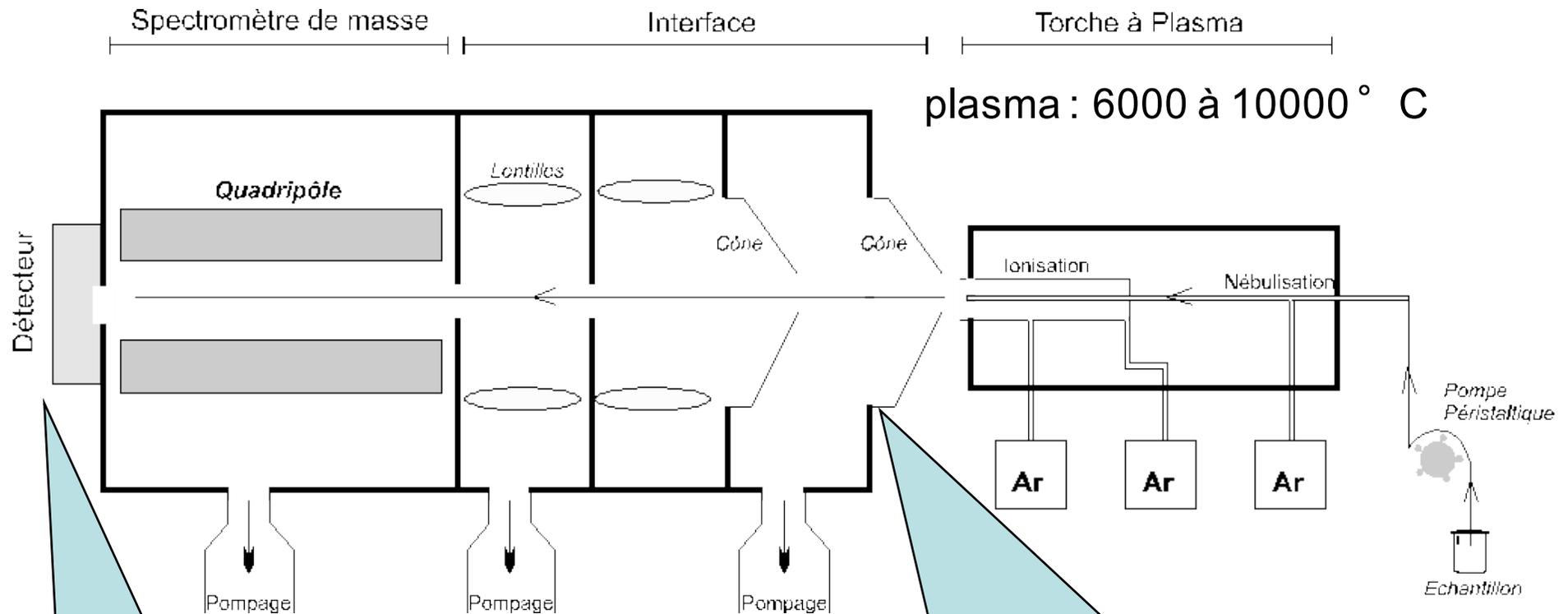


Les carbonates n'interfèrent plus dans la mesure du signal du mercure

Analyse en ICP/MS

séparation est effectuée pour chaque ion en fonction du rapport masse atomique/charge

atomes puis ions sous forme de cations monovalents

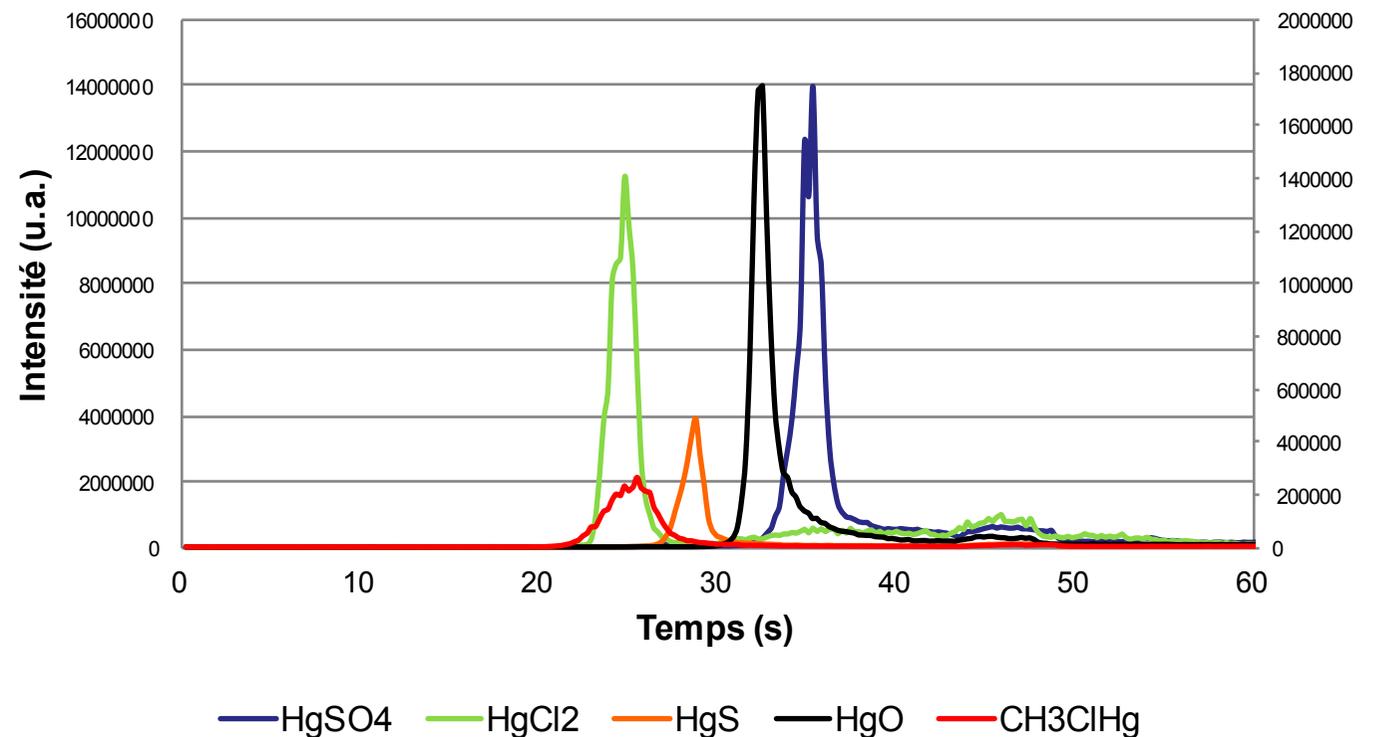


détecteur de type multiplicateur d'électrons

stopper les photons et de focaliser les ions pour les amener au quadripôle pour la séparation en masse

Spéciation du Mercure par ETV-ICP/MS

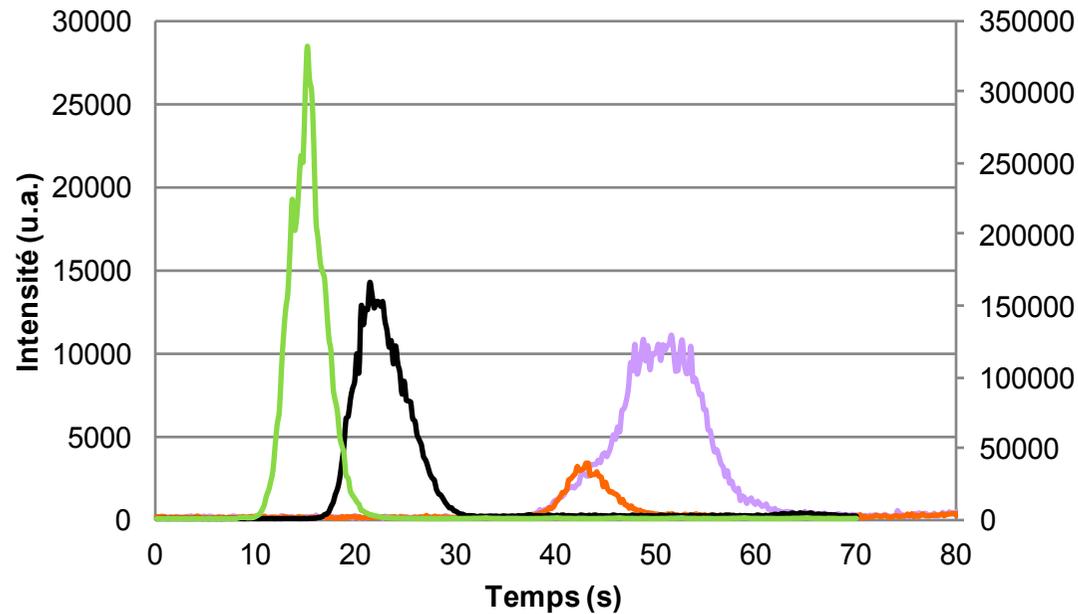
	Température d'ébullition théorique
HgCl ₂	304 °C
Hg(0)	356,62°C
HgS	580°C
Hg(NO ₃) ₂	
HgO	500°C fusion-décomposition
HgSO ₄	



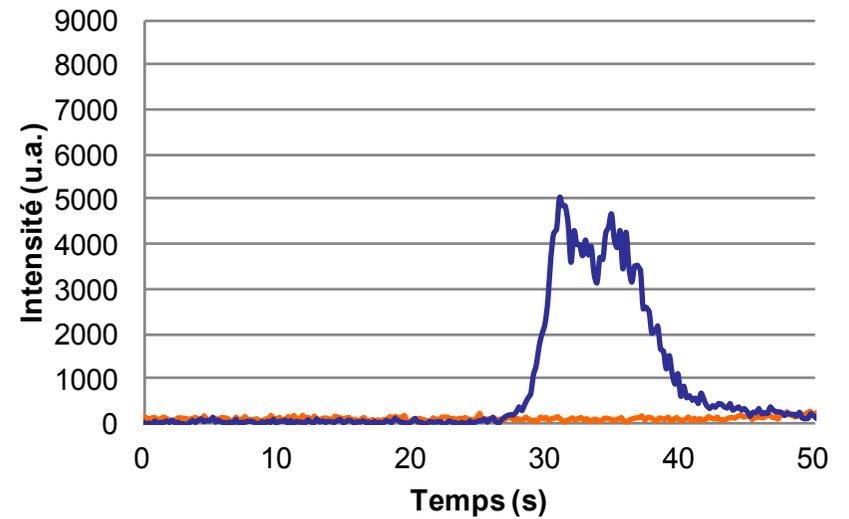
- Spéciation des différents composés du mercure respectée
 - Sensibilité accrue (facteur 50-100)

Spéciation du zinc par ETV-ICP/MS

Composé	Dans la littérature		Expérimental
	T° de fusion	T° d'ébullition	T° de vaporisation
Zn	419,47	907	1040
Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	242		442
ZnCl ₂	262	732	580
Zn(NO ₃) ₂	45,5		1040
ZnSO ₄	740		976



— Zn pur — Solution Zn 10µL à 9,96 ppm — ZnCl₂ — Acétate

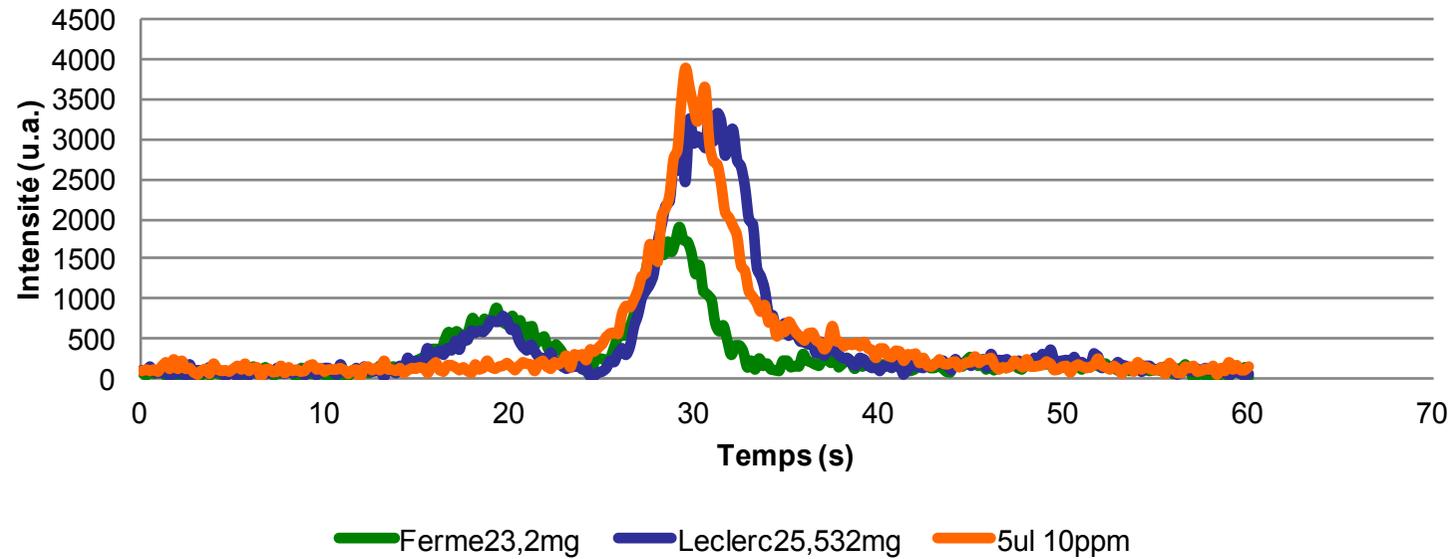


— BLANC-Effet Mémoire — ZnCl₂

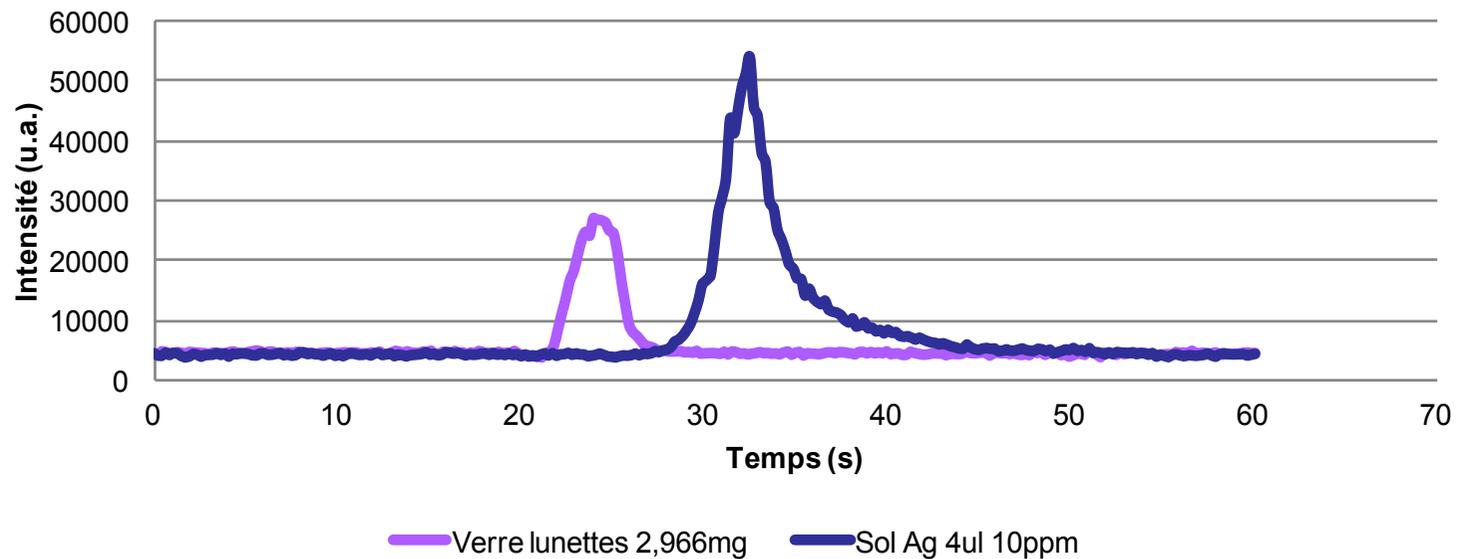
Pas d'effet mémoire sur le signal du zinc

Applications

Spéciation du zinc dans le lait



Spéciation de l'argent dans des verres de lunettes



Application à l'analyse de cristaux de haute pureté

Cible : Cristaux de quartz de haute pureté utilisés comme résonateurs piézoélectriques pour la génération de fréquences fixes

Problématique : impuretés contenues dans ces cristaux : modification des propriétés du cristal entraînant des dérives des fréquences délivrées

Analyse de ces impuretés par ICP/MS après une étape de :
mise en solution par une attaque acide

Procédure analytique sans ETV

Préparation de l'échantillon

Nettoyage de la surface (environ 60 minutes)

Analyse des impuretés

Échantillon homogène

Mise en solution :
(solution à base d'acide fluorhydrique)

- Neutralisation à l'acide Borique H_3BO_3
 $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3 \longrightarrow \text{BF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- Utilisation d'un kit inerte pour l'introduction de l'échantillon

Analyse par ICP/MS
avec cellule de collision H_2

Échantillon hétérogène

Ablation de la surface par laser
femtoseconde

Analyse par ICP/MS

**Utilisation d'un matériau certifié de référence
SRM-6xx**

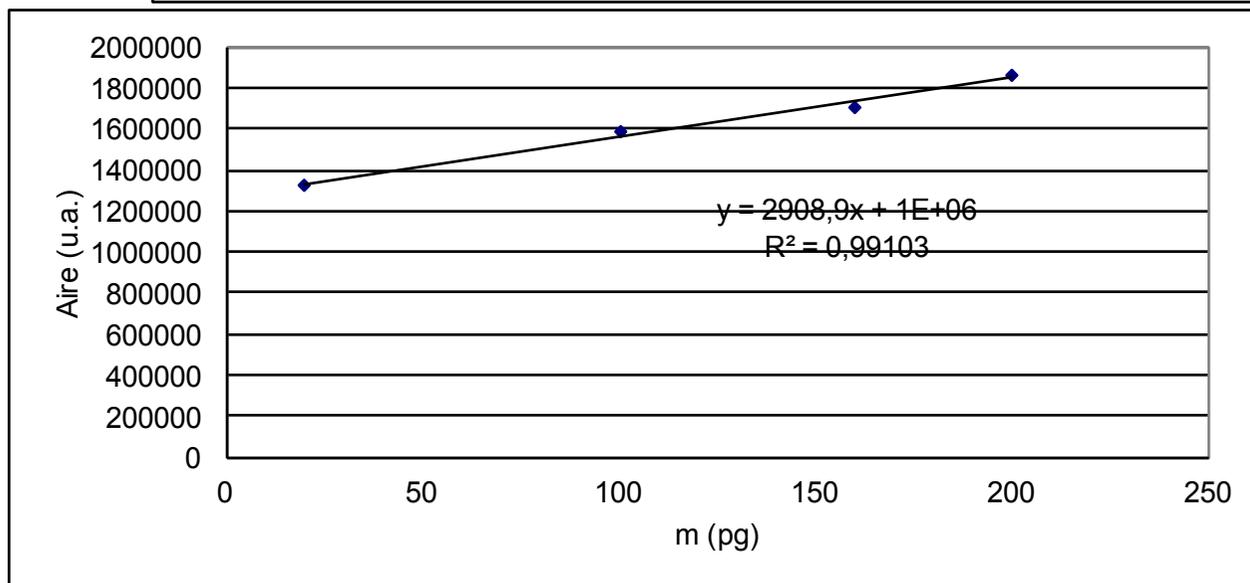
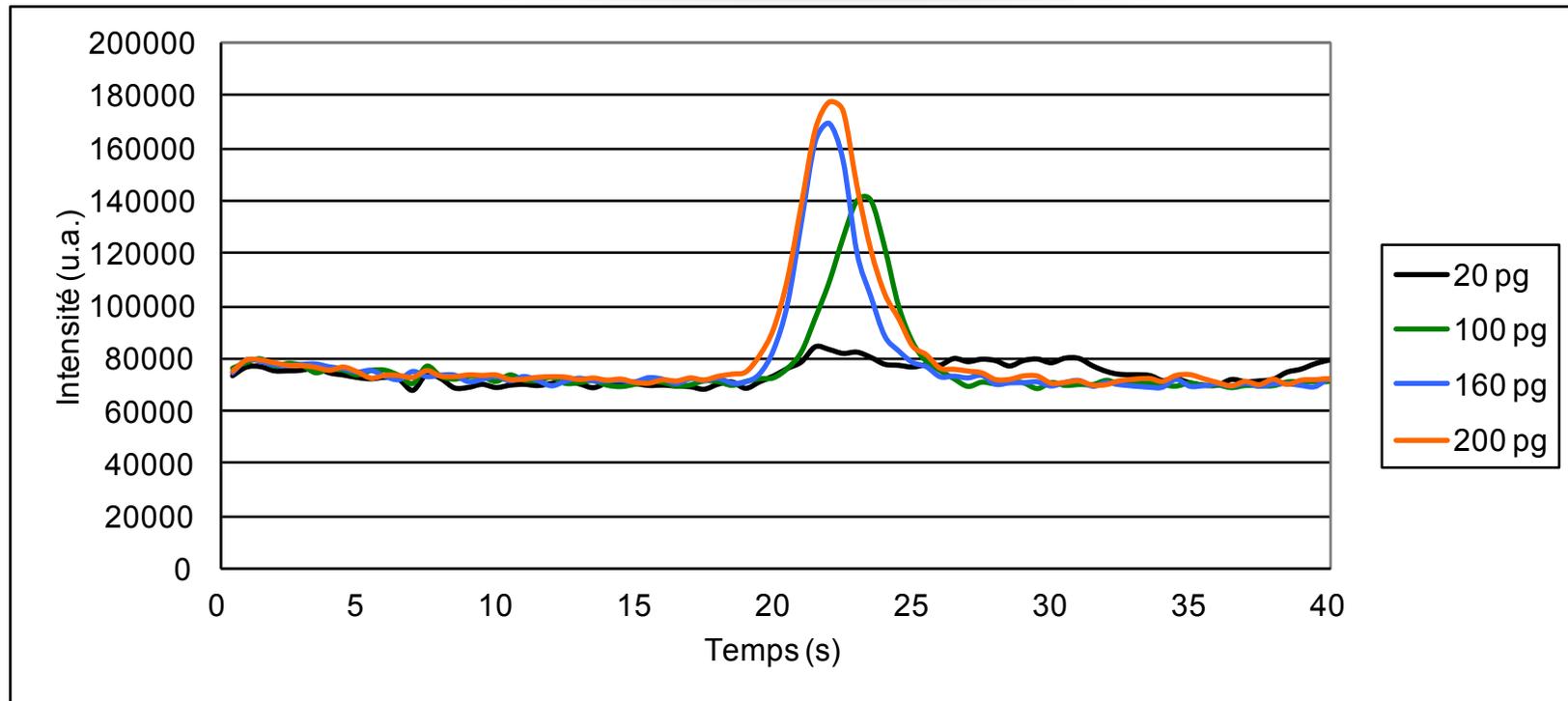
**Ce matériau va subir exactement les mêmes
étapes de préparation et d'analyse que les
échantillons à analyser. La procédure analytique
sera validée par rapport aux valeurs de
référence du matériau certifié**

Limites en ICP/MS

	LD solution ($\mu\text{g/l}$)	LD cristaux ($\mu\text{g/g}$)
Lithium / 7	0,003	0,0015
Sodium / 23	0,75	0,31
Magnésium / 24	0,017	0,007
Aluminium / 27	0,11	0,047
Potassium / 39	1,4	0,35
Calcium / 42	0,40	0,16
Fer / 56	0,086	0,035

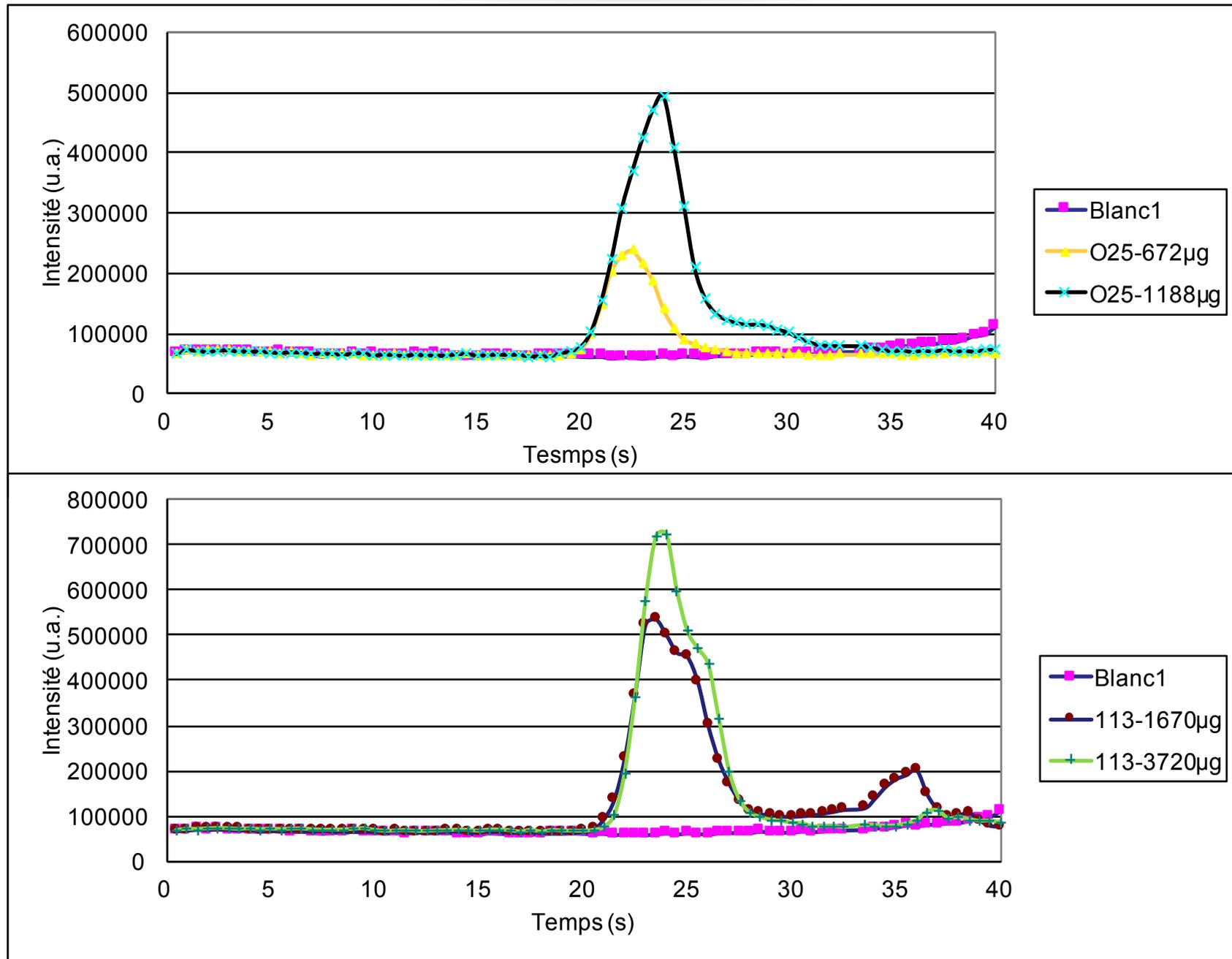
systeme inerte d'introduction de l'échantillon utilisé que pour les analyses de quartz

Analyse du sodium par ETV-ICP/AES

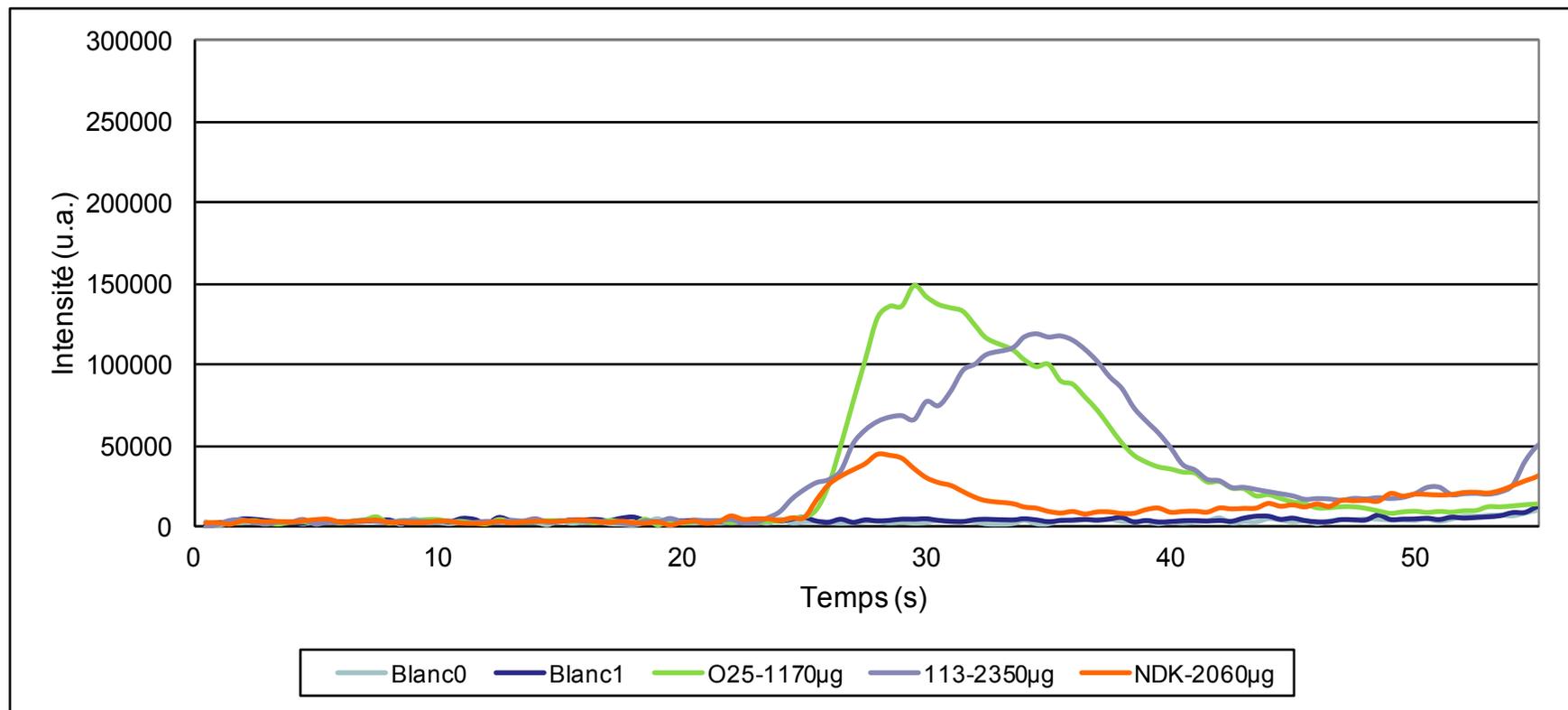


Etalonnage avec des solutions de concentrations comprises entre 10ppb et 1ppm

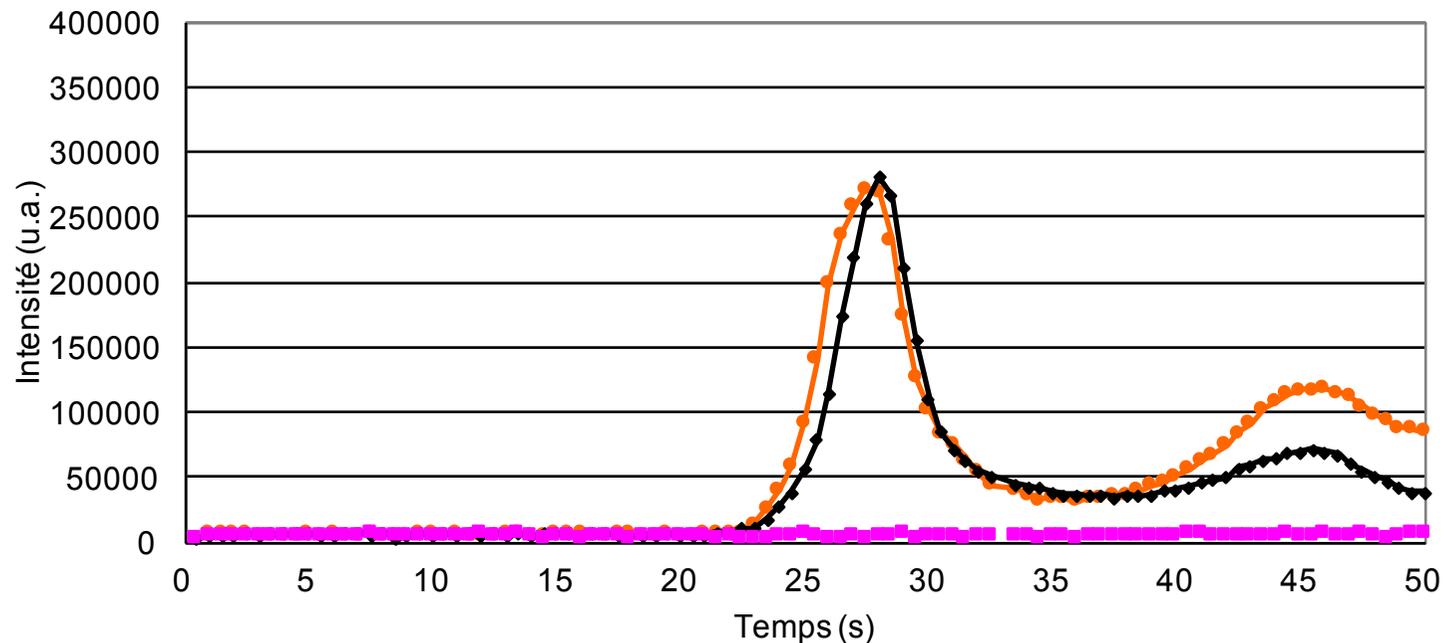
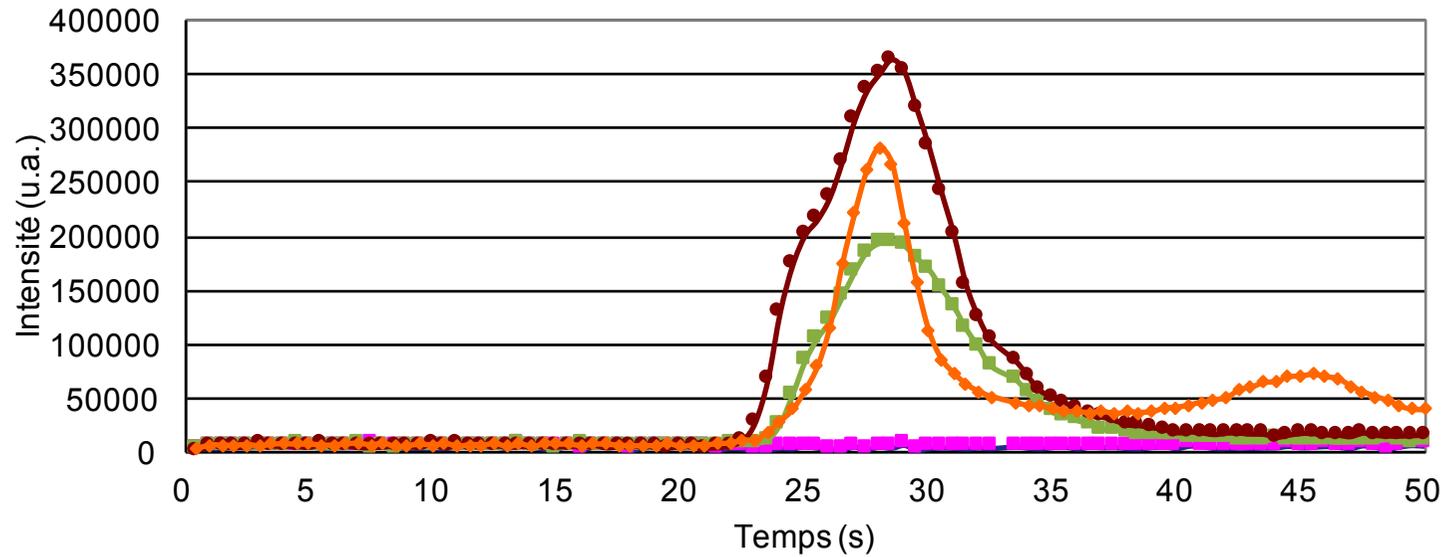
Analyse du sodium par ETV-ICP/AES



Analyse de l'aluminium par ETV-ICP/AES



Analyse du fer par ETV-ICP/AES



Quantification

CK01	ETV-ICP/AES	minéralisation-ICP/MS
[Na] ($\mu\text{g/g}$)	0,12	<0,3
[Mg] ($\mu\text{g/g}$)	0,093	non mesuré
[K] ($\mu\text{g/g}$)	0	2,2
[Fe] ($\mu\text{g/g}$)	0,073	<0,035
[Ca] ($\mu\text{g/g}$)	0,082	<0,2
[Al] ($\mu\text{g/g}$)	0,32	0,3

FO2	ETV-ICP/AES	minéralisation-ICP/MS
[Na] ($\mu\text{g/g}$)	0,11	<0,3
[Mg] ($\mu\text{g/g}$)	0,13	non mesuré
[K] ($\mu\text{g/g}$)	0	1,4
[Fe] ($\mu\text{g/g}$)	0,044	<0,035
[Ca] ($\mu\text{g/g}$)	0,19	<0,2
[Al] ($\mu\text{g/g}$)	0,29	0,1

Conclusion

- Vaporisation totale de l'échantillon dans les cas étudiés
- Pas d'effet mémoire constaté
- Effet de matrice faible en utilisation normale
- Interférences analytiques solvables par permutation (ICP/AES – ICP/MS)
- Analyse de spéciation possible par ETV (Hg, Zn, Ag, Na, Al, Fe, ...)
- Tests sur d'autres éléments (Cr, As, ...)

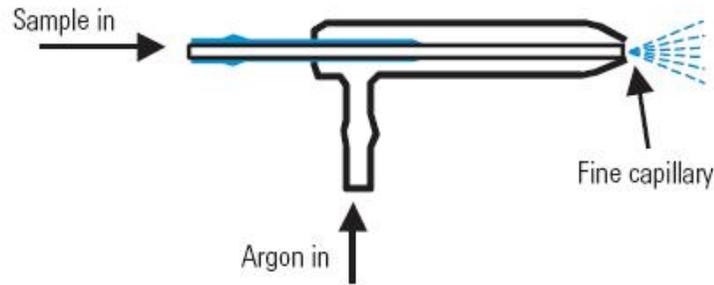
IPREM



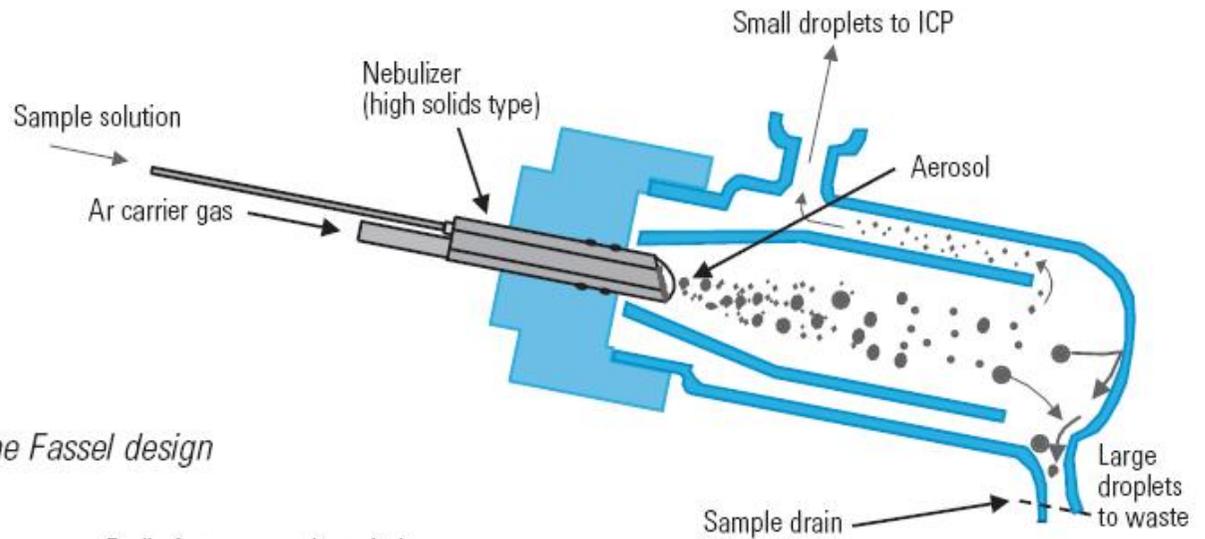
Merci pour votre attention



Schematic of concentric nebulizer



Schematic of a spray chamber



ICP-MS plasma torch based on the Fassel design

